

Claude Aslangul

# Mécanique quantique 3

Corrigés détaillés et commentés  
des exercices et problèmes

**EXERCICES ET  
PROBLÈMES CORRIGÉS**

Licence, Master et  
Doctorat de physique



**LMD**



de boeck

# Licence **Maîtrise** Doctorat

---

## **Chimie**

CACHAU-HERREILLAT D., *Des expériences de la famille Acide-Base*. 3<sup>e</sup> éd.

CACHAU-HERREILLAT D., *Des expériences de la famille Red-Ox*

DEPOVERE P., *Chimie générale*. 3<sup>e</sup> éd.

DEPOVERE P., *Chimie organique*. 2<sup>e</sup> éd.

McMURRY J. BEGLEY T., *Chimie organique des processus biologiques*

MOUSSARD C., *Biochimie structurale et métabolique*. 3<sup>e</sup> éd.

MOUSSARD C., *Biologie moléculaire et Biochimie des communications cellulaires*

MOUSSARD C., GIBBY R., Bénédicti M., *QCM de Biochimie et de biologie moléculaire*.

RABASSO N., *Chimie organique. Généralités, études des grandes fonctions et méthodes spectroscopiques*.

RABASSO N., *Chimie organique. Hétéroéléments, stratégies de synthèse et chimie organométallique*. 2<sup>e</sup> éd.

## **Physique**

ASLANGUL C., *Mécanique quantique 1. Fondements et premières applications*

ASLANGUL C., *Mécanique quantique 2. Développements et applications à basse énergie*

ASLANGUL C., *Mécanique quantique 3. Corrigés détaillés et commentés des exercices et problèmes*

BECHERRAWY T., *Optique géométrique*

BIÉMONT É., *Spectroscopie atomique. Instrumentation et structures atomiques*

BIÉMONT É., *Spectroscopie moléculaire. Structures moléculaires et analyse spectrale*

CHAMPEAU R.-J., CARPENTIER R., LORGERÉ I., *Ondes lumineuses. Propagation, optique de Fourier, cohérence*

TAILLET R., *Optique physique. Propagation des ondes lumineuses*

WATSKY A., *Thermodynamique macroscopique*

Claude **Aslangul**

# Mécanique quantique 3

Corrigés détaillés et commentés  
des exercices et problèmes

physique



Pour toute information sur notre fonds et les nouveautés dans votre domaine de spécialisation, consultez notre site web : [www.deboeck.com](http://www.deboeck.com)

© Groupe De Boeck s.a., 2009  
Éditions De Boeck Université  
Rue des Minimes 39, B-1000 Bruxelles

1<sup>re</sup> édition

Tous droits réservés pour tous pays.

Il est interdit, sauf accord préalable et écrit de l'éditeur, de reproduire (notamment par photocopie) partiellement ou totalement le présent ouvrage, de le stocker dans une banque de données ou de le communiquer au public, sous quelque forme et de quelque manière que ce soit.

Imprimé en Belgique

Dépôt légal :  
Bibliothèque nationale, Paris : octobre 2009  
Bibliothèque royale de Belgique : 2009/0074/386

ISBN 978-2-8041-0788-8

À Anaïs, Margaux et ...



## Préface

*On présente ici les corrigés des exercices et problèmes proposés à la fin de chaque chapitre de l'ouvrage Mécanique Quantique, Tomes I et II.*

*Chaque problème, dont l'énoncé est reproduit dans une police différente, est repéré comme suit : le corrigé **21.2** correspond au 2<sup>e</sup> exercice/problème du chapitre 21, numéroté 21.6.2 dans l'ouvrage, puisqu'il y apparaît dans la section 21.6 ; la ligne de points d'interrogation alternés marque la frontière entre l'énoncé et le corrigé – que par facétie on pourra voir comme une chaîne antiferromagnétique de spins  $\frac{1}{2}$  ! Le rappel de l'énoncé est motivé par le désir de proposer un livre fermé sur lui-même mais, inévitablement, il est fait référence à d'autres ouvrages, ou aux deux Tomes dont ce livre se veut la continuité ; ainsi, la notation (II-19.210) renvoie à l'équation (19.210) du Tome II.*

*Les calculs sont détaillés à l'extrême afin d'aider le lecteur dans les étapes intermédiaires, au risque parfois d'une certaine inélégance : on trouvera des expressions qui se simplifient à vue, mais dont l'écriture, première et brute, permet de retrouver les différents éléments y ayant conduit ; il n'est pas très enrichissant de se bagarrer avec un facteur 2 en trop ou en moins, mais il est utile d'en saisir l'origine.*

*La difficulté des problèmes est très variable, reflétant la progression du niveau de connaissances développé dans les deux Tomes. Certains d'entre eux sont de simples applications de cours, permettant de vérifier l'assimilation des points fondamentaux, en se livrant à un travail personnel peu coûteux mais irremplaçable. D'autres exigent la synthèse ou le rapprochement d'idées exposées ici et là, incitant à une réflexion permettant de structurer la connaissance acquise en réalisant la proximité de concepts disjoints au premier abord. Enfin, certains problèmes sont tirés d'articles de recherche fondamentaux et/ou récents et sont, de ce fait, assez difficiles. Sans surprise, leur corrigé est long, et parfois laborieux, mais c'est le prix à payer pour rendre accessibles des travaux importants publiés dans des revues que les étudiants sont trop peu incités à consulter. L'auteur espère ainsi avoir un peu contribué à rapprocher deux domaines de la littérature en Physique, et avoir donné l'envie aux lecteurs hésitants de se familiariser avec un style de publication d'accès difficile, même quand on est bien préparé par la lecture approfondie des ouvrages académiques.*

*L'un des objectifs a été que l'ensemble de ces problèmes soit d'intérêt pour un vaste public, de la troisième année de Licence aux deux années de Master, voire à des doctorants. Ce spectre large aurait rendu caduque et sans intérêt toute classification de la difficulté, et c'est pourquoi on y a finalement renoncé. L'abord d'un problème peut se jouer comme une petite aventure, image en réduction mais nullement réductrice, de l'audace dont Heisenberg fit preuve en 1925, affirmant plus tard dans ses souvenirs qu'il faut parfois faire le "saut dans le vide".*

### *Remerciements*

Tout comme les deux Tomes qui l'ont précédé, ce recueil doit beaucoup à celles et ceux que j'ai eu la chance de côtoyer, dans l'activité d'enseignement qu'ils ont enrichie par leur culture et leurs compétences, ou dans la vie quotidienne au laboratoire par de précieuses discussions. Que l'on me permette de remercier à nouveau Alexia Auffèves - Garnier, Stéphane Boucard, Pierre Charles, Bertrand Delamotte, Delphine Hardin, Thierry Hocquet, Éric-Olivier Le Bigot, Jean-Marie Maillard, Françoise Marsault, Dominique Mouhanna, Nicolas Sator et Sofian Teber, non seulement pour leur éclairage mais aussi pour leurs encouragements.

J'ai connu le bonheur de rencontrer des étudiants exceptionnels, qui ont marqué certaines de mes années d'exercice à l'Université Pierre et Marie Curie, et à l'ENS. Ma gratitude va tout particulièrement à Fabien Beckers, Eli Ben-Haim, Gaëtan Borot, Alexandre Céalis, Olivier Deloubrière, Alexandre Flavier, Isabelle Flory, Céline Laroche, Juliette Réallomble et Julien Vidal. Qu'ils soient tous remerciés pour avoir, chacun à sa façon, contribué à donner une autre dimension au devoir de transmettre un peu de savoir.

Monsieur Francis Germain aura été un collaborateur fidèle de tous les instants, dont la patience, la curiosité et la culture m'ont permis d'améliorer grandement la présentation de ces corrigés, et de les enrichir par des remarques ou commentaires. Qu'il reçoive ici l'expression de mon affectueuse et profonde reconnaissance.

# Table des Matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
1.1	Détermination du rapport charge/masse de l'électron (méthode de Thomson et Kaufmann) . . . . .	1
1.2	Détermination du nombre d'Avogadro $\mathcal{N}$ à l'aide du mouvement Brownien	4
1.3	Les expériences de Kappler (1931) . . . . .	9
1.4	Équilibre d'une atmosphère isotherme . . . . .	11
1.5	Mesure précise de l'impulsion de particules par focalisation . . . . .	12
1.6	Spectrographe de masse . . . . .	16
1.7	Le spectromètre de Bainbridge . . . . .	18
1.8	La force d'Abraham - Lorentz . . . . .	20
1.9	Durée de vie de l'atome de Jean Perrin . . . . .	23
<b>2</b>	<b>La radioactivité</b>	<b>25</b>
2.1	La radioactivité à l'hôpital . . . . .	25
2.2	Loi de déclin radioactif . . . . .	25
2.3	Mesure du nombre d'Avogadro . . . . .	27
2.4	Chaînes radioactives . . . . .	27
2.5	Longueur de parcours d'une particule $\alpha$ dans l'air . . . . .	31
2.6	Résolution de l'équation (I-2.15) par la transformation de Laplace . . . . .	33

<b>3</b>	<b>Les expériences de Rutherford</b>	<b>35</b>
3.1	Ordres de grandeur . . . . .	35
3.2	Collision élastique de deux particules . . . . .	37
3.3	Distance minimale d'approche pour la diffusion Rutherford . . . . .	39
3.4	Section efficace de diffusion par un centre répulsif . . . . .	40
3.5	Section efficace de capture par un centre attractif . . . . .	42
3.6	Diffusion par un puits sphérique attractif . . . . .	47
3.7	Passage du repère du centre de masse au repère du laboratoire pour la diffusion de deux particules en interaction centrale . . . . .	52
<b>4</b>	<b>Quantification de l'énergie : le rayonnement thermique</b>	<b>57</b>
4.1	Température d'un astre . . . . .	57
4.2	Température du filament d'une ampoule à incandescence . . . . .	58
4.3	Refroidissement radiatif d'une sphère . . . . .	59
4.4	Perte de masse du soleil par seconde . . . . .	60
4.5	Pression de radiation solaire à la surface de la Terre . . . . .	61
4.6	Pression de radiation sur une surface rugueuse . . . . .	61
4.7	Variations sur la formule de Planck . . . . .	63
<b>5</b>	<b>Quantification de l'énergie : le photon</b>	<b>67</b>
5.1	Ordres de grandeur . . . . .	67
5.2	Effet photo-électrique . . . . .	68
5.3	Mesure précise de la constante de Planck (Millikan) . . . . .	70
5.4	Histoire de photo-électron . . . . .	71
5.5	Effet photo-électrique par irradiation thermique . . . . .	72
5.6	Impossibilité d'absorption d'un photon par un électron libre . . . . .	73
5.7	Réflexion d'un <i>flash</i> de lumière sur un miroir pendulaire . . . . .	74

5.8	Diffusion Compton en phase gazeuse . . . . .	75
5.9	Distribution angulaire des électrons Compton . . . . .	76
5.10	Irradiation d'une cible par un rayonnement très dur . . . . .	78
5.11	Masse gravitationnelle du photon . . . . .	80
5.12	Effet Čerenkov . . . . .	81
5.13	L'effet Compton inverse . . . . .	84
<b>6</b>	<b>Structure atomique, raies spectrales, théorie de Bohr</b>	<b>87</b>
6.1	Ordres de grandeur . . . . .	87
6.2	Transformées de Fourier usuelles . . . . .	88
6.3	Théorème du Viriel . . . . .	89
6.4	Effet photo-électrique sur une vapeur atomique . . . . .	91
6.5	Diffusion de la lumière par l'atome classique (modèle de Thomson) . . . . .	92
6.6	Largeurs Doppler et naturelle . . . . .	96
6.7	Mesure de la durée de vie d'un état excité à l'aide d'un jet atomique . . . . .	98
6.8	Évolution des populations d'une vapeur atomique excitée à la résonance . . . . .	101
6.9	Identification d'une raie spectrale . . . . .	103
6.10	Effet Doppler et recul d'un atome en absorption . . . . .	104
6.11	Séries spectroscopiques de l'hydrogène selon Bohr . . . . .	105
6.12	Séparation des raies de deux isotopes . . . . .	106
6.13	Coïncidences spectrales . . . . .	107
6.14	Étude énergétique d'un atome hydrogéoïde . . . . .	107
6.15	Le positronium . . . . .	108
6.16	Quelques propriétés du modèle de Bohr . . . . .	108

<b>7</b>	<b>L'Ancienne Théorie des Quanta</b>	<b>111</b>
7.1	Particule chargée dans un champ électromagnétique . . . . .	111
7.2	Invariance en forme de l'énergie cinétique pour des coordonnées cartésiennes . . . . .	114
7.3	Équivalence entre équation différentielle et principe variationnel . . . . .	114
7.4	Oscillateur harmonique traité en Mécanique analytique . . . . .	115
7.5	Oscillateur harmonique dans un champ constant et homogène . . . . .	118
7.6	Crochets de Poisson . . . . .	119
7.7	Action d'une particule chargée uniformément accélérée par un champ électrique constant $\vec{\mathcal{E}}$ . . . . .	121
7.8	Action d'un oscillateur harmonique . . . . .	122
7.9	L'atome d'hydrogène selon Bohr - Wilson - Sommerfeld . . . . .	123
7.10	Quantification d'une particule dans un segment de $\mathbb{R}$ . . . . .	131
7.11	Quantification d'une particule dans une boîte carrée . . . . .	132
7.12	Quantification d'un modèle atomique . . . . .	134
7.13	Corrections relativistes : le doublet $H_\alpha$ . . . . .	139
<b>8</b>	<b>Structure du noyau atomique</b>	<b>143</b>
8.1	Puissance $X$ émise par <i>Bremsstrahlung</i> . . . . .	143
8.2	Émission d'un photon par un noyau . . . . .	144
8.3	Facteur de forme d'un noyau . . . . .	145
8.4	Désintégration du bismuth . . . . .	147
8.5	Barrière coulombienne pour deux noyaux de deutérium . . . . .	149
<b>9</b>	<b>L'avènement de la Mécanique quantique</b>	<b>151</b>
9.1	Horizon de Planck . . . . .	151
9.2	Conséquences de l'incertitude sur les conditions initiales sur la prédiction d'un mouvement classique . . . . .	152
9.3	Particule confinée sur un segment . . . . .	162

9.4	Analyse de Fourier du problème de Kepler . . . . .	163
9.5	Sur la Mécanique des Matrices . . . . .	168
9.6	Propriétés ondulatoires des particules matérielles . . . . .	176
9.7	Diffraction de neutrons par un cristal d'atomes unidimensionnel . . . . .	180
9.8	Équation de conservation . . . . .	182
9.9	Propagateur dans un milieu non dispersif . . . . .	183
9.10	Sur la nécessité de la réalité de la valeur propre $E$ dans l'équation aux valeurs propres de $H$ . . . . .	183
<b>10</b>	<b>Fonction d'onde</b>	<b>185</b>
10.1	Expériences d'Young . . . . .	185
10.2	Interprétation probabiliste de la fonction d'onde . . . . .	187
10.3	Forme locale de la conservation de l'énergie en Mécanique quantique . . .	193
10.4	Opérateur associé à une grandeur classique . . . . .	195
10.5	Particule chargée dans un champ électrique constant . . . . .	197
10.6	Relations d'incertitude . . . . .	198
10.7	Le microscope de Heisenberg . . . . .	201
10.8	D'autres inégalités . . . . .	203
10.9	Une expérience mentale . . . . .	204
<b>11</b>	<b>Magnétisme atomique</b>	<b>205</b>
11.1	Les fonctions de Brillouin $B_J$ . . . . .	205
11.2	L'électron est-il une petite bille qui tourne sur elle-même ? . . . . .	208
11.3	L'expérience de Stern et Gerlach . . . . .	209

<b>12 Postulats et structure formelle de la Mécanique quantique</b>	<b>215</b>
12.1 Atome de moment cinétique $\frac{\hbar}{2}$ . . . . .	215
12.2 Sur le fondamental de l'oscillateur harmonique . . . . .	217
12.3 Oscillateur harmonique subitement perturbé . . . . .	218
12.4 Mesures sur un moment cinétique $\frac{\hbar}{2}$ . . . . .	219
12.5 Mesures successives d'observables . . . . .	222
12.6 Mesures de la position et de l'énergie d'un oscillateur harmonique . . . . .	232
12.7 Mesure de la position et de l'impulsion d'une particule libre . . . . .	233
12.8 Formalisme de Dirac . . . . .	235
12.9 Règle de somme . . . . .	238
12.10 La vitesse moyenne est nulle dans tout état... . . . . .	240
<b>13 Opérateurs</b>	<b>241</b>
13.1 Relations diverses de l'algèbre des opérateurs . . . . .	241
13.2 Trace d'un opérateur . . . . .	246
13.3 Opérateur fonction d'une variable . . . . .	248
13.4 Opérateur unitaire dérivable . . . . .	251
13.5 Série entière d'opérateurs . . . . .	252
13.6 Exponentielle du gradient . . . . .	252
13.7 Équation de Dyson . . . . .	253
13.8 Identité de Glauber . . . . .	254
13.9 Composantes hermitiques d'un opérateur linéaire . . . . .	256
13.10 Projecteurs . . . . .	256
13.11 Résolvante . . . . .	257

<b>14 Évolution temporelle d'un système quantique</b>	<b>259</b>
14.1 Perturbation de Dirac . . . . .	259
14.2 Mesure de la position et de l'impulsion d'une particule libre (suite) . . . . .	260
14.3 Particule dans un champ constant . . . . .	261
14.4 Oscillateur harmonique chargé soudainement soumis à un champ électrique . . . . .	267
14.5 Intrication de deux systèmes . . . . .	269
14.6 Évolution d'un système à trois niveaux . . . . .	272
14.7 Évolution d'un paquet d'ondes gaussien . . . . .	276
14.8 Mouvement uniformément accéléré . . . . .	279
14.9 Exemple de factorisation du propagateur . . . . .	283
14.10 La molécule d'ammoniac . . . . .	283
14.11 Allongement du temps de retour avec la densification des états . . . . .	287
14.12 Quelques résultats pour l'opérateur d'évolution avec un Hamiltonien dépendant du temps . . . . .	295
<b>15 Potentiels à une dimension constants par morceaux</b>	<b>297</b>
15.1 Diffusion par un puits de potentiel . . . . .	297
15.2 Puits infiniment profond : valeurs moyennes dans un état non stationnaire . . . . .	299
15.3 Expansion soudaine d'un puits infiniment profond . . . . .	304
15.4 Puits infiniment profond en représentation- $p$ . . . . .	314
15.5 Puits de Dirac . . . . .	317
15.6 Puits en représentation- $p$ . . . . .	325
15.7 Puits de Dirac comme limite du puits carré . . . . .	328
15.8 Influence d'un mur infranchissable sur les états d'un potentiel de Dirac . . . . .	333
15.9 Enrichissement isotopique par réflexion sur une barrière de potentiel . . . . .	340
15.10 Puits infini avec une barrière centrale de Dirac . . . . .	343
15.11 Effet-tunnel dans un double puits de Dirac . . . . .	347

15.12	Effet tunnel dans un double puits carré . . . . .	351
15.13	Puits asymétrique . . . . .	360
15.14	Impureté localisée dans une barrière . . . . .	362
15.15	Pénétration de neutrons dans un milieu magnétique . . . . .	364
15.16	Anti-marche de potentiel . . . . .	367
15.17	Coefficients de réflexion et de transmission d'une double barrière . . . . .	368
15.18	Électron dans un puits excité par un champ électrique impulsionnel . . . . .	372
<b>16</b>	<b>L'oscillateur harmonique</b>	<b>377</b>
16.1	Relation de fermeture . . . . .	377
16.2	Quand le ressort casse... . . . .	378
16.3	Mesures de position et d'énergie sur un oscillateur harmonique . . . . .	378
16.4	Dynamique d'un oscillateur . . . . .	380
16.5	Oscillateur confiné sur $\mathbb{R}_+$ . . . . .	385
16.6	Expansion ou compression soudaine d'un oscillateur . . . . .	387
16.7	Oscillateur harmonique forcé . . . . .	392
16.8	Intégration de l'exponentielle d'une forme quadratique . . . . .	403
16.9	À propos des états cohérents . . . . .	404
<b>17</b>	<b>Symétrie et lois de conservation</b>	<b>407</b>
17.1	Produits scalaire et vectoriel de deux opérateurs vectoriels . . . . .	407
17.2	Invariance de $[q, p] = i\hbar 1$ par symétrie miroir . . . . .	408
17.3	Opérateur de translation . . . . .	408
17.4	Transformation de Galilée . . . . .	410
17.5	Invariance de Galilée de l'équation de Schrödinger . . . . .	412
17.6	Particule sur réseau unidimensionnel . . . . .	414
17.7	Particule sur réseau : une autre approche . . . . .	422

17.8	Renversement du temps . . . . .	427
17.9	Dynamique d'un électron dans une cage atomique . . . . .	429
17.10	Groupe des rotations planes . . . . .	433
17.11	Dilatations . . . . .	436
17.12	Un exemple à propos de l'invariance $\mathcal{PT}$ . . . . .	440
<b>18</b>	<b>Théorie du moment cinétique</b> . . . . .	<b>445</b>
18.1	Le vecteur $\vec{L}$ en coordonnées sphériques . . . . .	445
18.2	Quantification d'une variable angulaire . . . . .	449
18.3	Quelques résultats à propos d'un moment cinétique . . . . .	454
18.4	Moment cinétique $j = \frac{1}{2}$ . . . . .	458
18.5	Calcul de $\langle j1j0 jj \rangle$ et démonstration de $\langle j100 j0 \rangle = 0$ . . . . .	460
18.6	Le théorème de Wigner - Eckart pour les opérateurs vectoriels . . . . .	462
18.7	Addition de deux moments cinétiques . . . . .	466
18.8	Moment cinétique total de $N$ spins $\frac{1}{2}$ . Diagramme de branchement. . . . .	468
18.9	Oscillateur harmonique à deux dimensions . . . . .	469
18.10	Matrices de Pauli et vecteur polarisation . . . . .	473
18.11	Dynamique d'un système à deux niveaux. Oscillation de Rabi . . . . .	475
18.12	Étude et mesure d'un spin $J = 1$ . . . . .	479
18.13	À propos des polynômes de Legendre . . . . .	484
<b>19</b>	<b>Potentiel central et atome d'hydrogène</b> . . . . .	<b>489</b>
19.1	Démonstration de l'égalité (II-19.21) . . . . .	489
19.2	Champ central dans le plan . . . . .	490
19.3	Difficultés du puits $\delta$ en dimension 2 . . . . .	495
19.4	La coquille de Dirac . . . . .	497
19.5	Puits "carré" circulaire et limite $\delta$ . . . . .	497

19.6	Particule libre en coordonnées sphériques . . . . .	499
19.7	Puits sphérique infini . . . . .	502
19.8	Désintégration du tritium . . . . .	505
19.9	États liés sphériques du deutéron . . . . .	507
19.10	Oscillateur harmonique à trois dimensions . . . . .	510
19.11	Sur l'atome d'hydrogène . . . . .	513
19.12	Compléments sur les fonctions radiales hydrogénoïdes . . . . .	522
19.13	Méthode de Laplace et fonction hypergéométrique . . . . .	531
19.14	À propos du vecteur de Lenz - Runge . . . . .	536
19.15	Écart à l'interaction de Coulomb : écrantage en loi-puissance. Suppression de la dégénérescence accidentelle . . . . .	538
<b>20</b>	<b>Le spin</b>	<b>541</b>
20.1	Constantes du mouvement en théorie de Dirac . . . . .	541
20.2	Homomorphisme $SU(2) \rightarrow SO(3)$ . . . . .	541
20.3	Harmoniques sphériques spinorielles . . . . .	545
20.4	Limite faiblement relativiste de la densité et du courant . . . . .	547
20.5	Correction de Darwin . . . . .	548
20.6	Ordres de grandeur des corrections relativistes . . . . .	550
20.7	Mesure de l'anomalie magnétique de l'électron . . . . .	555
20.8	Transformation de Foldy - Wouthuysen . . . . .	560
20.9	Zitterbewegung . . . . .	563
20.10	Puits carré en théorie de Dirac . . . . .	567
20.11	Paquet d'ondes gaussien de Dirac . . . . .	576

<b>21</b>	<b>Illustration des postulats de la Mécanique quantique</b>	<b>585</b>
21.1	Traitement phénoménologique d'un atome à trois niveaux . . . . .	585
21.2	Effet Zénon sur un neutron . . . . .	589
21.3	À propos de la fonction de Wigner . . . . .	591
21.4	Disparition de la cohérence spatiale pour une particule libre . . . . .	597
21.5	Évolution de la cohérence quantique d'un atome lors de l'émission spontanée . . . . .	602
<b>22</b>	<b>Particules identiques</b>	<b>623</b>
22.1	Retour sur le trou de Fermi . . . . .	623
22.2	États de spin de trois électrons . . . . .	625
22.3	Étude détaillée du groupe des permutations $\mathcal{S}_3$ . . . . .	630
22.4	$N$ fermions . . . . .	640
22.5	$N$ fermions libres . . . . .	646
22.6	Correction quantique à la fonction de partition classique d'un gaz parfait .	648
22.7	Équations du mouvement pour les opérateurs de champ . . . . .	658
<b>23</b>	<b>Méthodes d'approximation pour les états propres</b>	<b>663</b>
23.1	Méthode variationnelle . . . . .	663
23.2	Champ auto-cohérent à une dimension : deux fermions en interaction de contact . . . . .	681
23.3	La méthode de Brillouin - Wigner . . . . .	688
23.4	Exemples simples de perturbations . . . . .	691
23.5	Deux oscillateurs couplés . . . . .	693
23.6	Effet anharmonique pour un oscillateur . . . . .	696
23.7	Terme de contact pour l'électron dans l'atome d'hydrogène . . . . .	697
23.8	Effet Stark pour l'hydrogène . . . . .	698
23.9	Effet de taille finie du noyau . . . . .	708

23.10	Rôle du continuum pour la correction du second ordre . . . . .	710
23.11	Effet Zeeman en champ assez fort : croisements de niveaux ? . . . . .	712
23.12	Atome d'hydrogène dans deux champs croisés . . . . .	720
23.13	Effet Zeeman sur un atome alcalin . . . . .	723
23.14	Effet Zeeman sur un oscillateur harmonique isotrope : traitements per- turbatif et exact . . . . .	727
23.15	Matrice densité de Bloch . . . . .	733
<b>24</b>	<b>Théorie des perturbations dépendant du temps</b>	<b>739</b>
24.1	Excitation coulombienne . . . . .	739
24.2	Collision de deux spins 1/2 . . . . .	742
24.3	Impureté magnétique en phase solide . . . . .	746
24.4	Transitions à deux photons . . . . .	751
24.5	Retournement d'un spin par un champ magnétique éphémère . . . . .	753
24.6	Retour sur l'oscillation de Rabi . . . . .	754
24.7	Perturbations constante et gaussienne . . . . .	757
24.8	Perturbation d'un oscillateur isotrope . . . . .	760
24.9	Oscillateur en champ alternatif : traitements approché et exact . . . . .	762
24.10	Deux spins en interaction . . . . .	770
24.11	Réponse linéaire d'un système dans un état pur : susceptibilité . . . . .	774
24.12	Réponse linéaire d'un système dans un état mixte : susceptibilité, fonctions de corrélation et relaxation . . . . .	778
<b>25</b>	<b>Introduction à la description purement quantique de l'interaction champ-matière</b>	<b>795</b>
25.1	Quelques propriétés du champ libre . . . . .	795
25.2	Hamiltonien spin - boson . . . . .	804
25.3	États cohérents du champ . . . . .	810
25.4	Calcul explicite de l'amplitude (II-25.168) . . . . .	822

<b>26 Introduction à la théorie de la diffusion</b>	<b>831</b>
26.1 Équation intégrale de la diffusion dans $\mathbb{R}$ . . . . .	831
26.2 Absence de diffusion pour le potentiel de Dirac . . . . .	837
26.3 Analyse de l'approximation de Born en fonction de l'énergie . . . . .	837
26.4 Décroissance avec l'énergie de la dérivée logarithmique $\beta_l$ définie en (26.88) . . . . .	841
26.5 Diffusion de l'onde S par un puits carré . . . . .	843
26.6 Approximation de Born pour le puits carré . . . . .	848
26.7 Miracle de l'approximation de Born pour le potentiel Coulombien nu . . . . .	849
26.8 Approximation de Born pour le potentiel de Yukawa . . . . .	850
26.9 Densité en champ moyen pour un gaz d'électrons . . . . .	851
<b>27 Atomes à plusieurs électrons</b>	<b>855</b>
27.1 Opérateur effectif spin - spin pour deux électrons . . . . .	855
27.2 L'ion $H^-$ existe-t-il ? . . . . .	857
27.3 Positivité d'une intégrale d'échange . . . . .	860
27.4 États de moments angulaires donnés associés à une configuration électronique . . . . .	861
27.5 Structure fine du carbone. Effets Zeeman et Paschen - Back . . . . .	863
27.6 Étude de l'atome d'azote . . . . .	867
27.7 Interaction de configurations pour l'atome d'hélium . . . . .	870
27.8 Structure hyperfine du fondamental de l'ion $Be^+$ . . . . .	875
27.9 Nature de la transition de la raie 21 cm . . . . .	876
<b>28 Introduction à la physique des molécules</b>	<b>879</b>
28.1 Constantes du mouvement électronique pour une molécule diatomique . . . . .	879
28.2 Méthode LCAO pour l'ion moléculaire $H_2^+$ . . . . .	880
28.3 Stabilité comparée des molécules $He_2$ et $H_2$ . . . . .	886

28.4	La molécule d'hydrogène selon Heitler et London . . . . .	886
28.5	Le polyacétylène : limite $N \infty$ et analyse de la corrélation électronique . . . . .	891
28.6	États liés du potentiel de Morse . . . . .	912
28.7	Fonction de partition rotationnelle . . . . .	916
28.8	Modes normaux de vibration de $X_3$ . . . . .	918
<b>29</b>	<b>Matière condensée ordonnée</b>	<b>933</b>
29.1	Molécule de van der Waals . . . . .	933
29.2	Gaz d'électrons dans le modèle du jellium . . . . .	937
29.3	Le jellium : influence de la densité et de la portée des interactions sur les propriétés magnétiques de l'état fondamental . . . . .	948
29.4	Diffusion de neutrons par un gaz diatomique . . . . .	958
<b>30</b>	<b>Électrons dans un cristal</b>	<b>963</b>
30.1	Modification de la sphère de Fermi pour un alcalin . . . . .	963
30.2	Modulation de l'énergie de site pour un réseau en liaisons fortes . . . . .	969
30.3	Règle de sélection pour un cristal parfait . . . . .	976
30.4	Un modèle pour le graphite . . . . .	981
30.5	États d'un électron presque libre sur un réseau hexagonal bidimensionnel . . . . .	994
30.6	États localisés dus à une impureté . . . . .	1002
30.7	Variation en température de la chaleur spécifique d'un solide possédant des excitations sans gap . . . . .	1007
30.8	Magnétisme localisé : le modèle d'Anderson . . . . .	1008
30.9	Tour d'horizon des propriétés magnétiques des solides . . . . .	1020
30.10	Magnons et états liés de magnons dans le modèle de Heisenberg . . . . .	1033
30.11	Excitations d'un réseau de spins . . . . .	1050
30.12	Boîte quantique sous champ magnétique . . . . .	1059

30.13 Oscillations de Bloch pour un atome . . . . .	1069
30.14 Atomes dans un réseau optique . . . . .	1080
30.15 Compétition entre confinement magnétique et interactions dans un réseau de plaquettes . . . . .	1097
<b>31 Vibrations d'un solide ordonné</b>	<b>1123</b>
31.1 Vibration d'une chaîne monoatomique 1D . . . . .	1123
31.2 Vibration d'un réseau unidimensionnel de dimères . . . . .	1132
31.3 Vibration d'un réseau avec des couplages harmoniques à longue portée . .	1134
31.4 Instabilité de Peierls . . . . .	1142
31.5 Identité de Bloch . . . . .	1151
<b>32 Notions de transport dans les solides</b>	<b>1155</b>
32.1 Variation en température du <i>gap</i> supraconducteur (couplage faible) . . . .	1155
32.2 Grandeurs thermodynamiques dans les phases normale et supraconductrice .	1162
 <b>Bibliographie</b> . . . . .	 1169
 <b>Index</b> . . . . .	 1175



# Introduction

## 1.1 Détermination du rapport charge/masse de l'électron (méthode de Thomson et Kaufmann)

La méthode de Thomson (1897) consiste à étudier la déviation d'électrons de vitesse initiale  $\vec{v}_0$  (parallèle à  $Oy$ ) par un champ électrique  $\vec{E}$  et un champ magnétique  $\vec{B}$ , tous deux constants, homogènes, parallèles à  $Ox$  et agissant dans la région située entre  $O$  et un écran où sont matérialisés les électrons (voir fig. 1.1). L'impact du faisceau électronique est détecté sur un écran placé à la distance  $d$  de l'origine  $O$ . On note  $e$  et  $m$  la charge et la masse électroniques et  $\omega = \frac{|e|B}{m}$  la quantité appelée pulsation synchrotron.

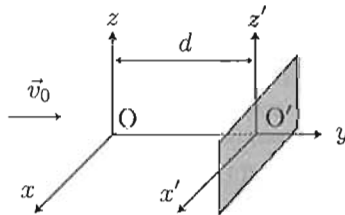


Figure 1.1: Schéma de l'expérience de Thomson - Kaufmann

### 1. Principe de l'expérience

- Dessiner l'allure typique d'une trajectoire électronique.
- Trouver l'équation paramétrique (en fonction du temps) de la trajectoire d'un électron, en prenant comme origine des temps l'instant où l'électron passe en  $O$ . À quelle condition obtient-on un impact sur l'écran ?

- (c) Soit  $t_1$  l'instant d'impact sur l'écran. Dans l'hypothèse où  $\omega t_1 \ll \frac{\pi}{2}$ , déterminer l'équation cartésienne de la courbe sur laquelle se trouvent les impacts lorsque la vitesse initiale varie en module. Que se passe-t-il si on inverse le champ électrique ?
- (d) Comment cette expérience permet-elle de mesurer le rapport  $\frac{\text{charge}}{\text{masse}}$  pour l'électron ?

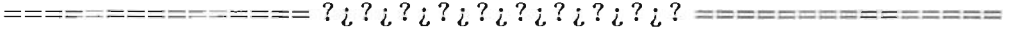
2. *Corrections relativistes*

Peu de temps après les premières expériences de Thomson, Kaufmann (après le premier article d'Einstein sur la Relativité Restreinte) s'aperçut que la loi parabolique obtenue en 1c n'était pas vérifiée près de l'origine O, c'est-à-dire là où l'on trouve les particules dont la vitesse initiale est très grande.

- (a) Identifier l'origine de cette anomalie.
- (b) À l'aide de la conservation de l'énergie, déterminer la variation dans le temps de la coordonnée  $x$  à l'aide de la fonction  $\mathcal{T}(t)$  définie comme :

$$\mathcal{T}(t) \stackrel{\text{def}}{=} \gamma m c^2, \quad \gamma = (1 - \beta^2)^{-1/2}, \quad \beta = \frac{v}{c}. \quad (1.1)$$

- (c) En utilisant la relation fondamentale de la dynamique (relativiste), trouver le complexe  $Z(t) \stackrel{\text{def}}{=} y(t) + iz(t)$  en fonction de  $\mathcal{T}(t)$
- (d) Trouver la fonction  $\mathcal{T}(t)$  (poser  $\tau = \frac{\mathcal{T}(0)}{c|e|E}$ ). En déduire l'expression des trois coordonnées d'espace en fonction de la variable  $\phi(\tau)$  définie par  $\sinh \phi(\tau) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{t}{\tau}$
- (e) Montrer que si  $v_0 \rightarrow c$ , les impacts se rapprochent de l'origine O' suivant une courbe qui n'est plus tangente à O'z'. Retrouver la pente verticale mise en évidence dans la partie 1 par un passage à la limite convenable.



1. *Principe de l'expérience*

- (a) On prend les deux champs orientés dans le sens des  $x$  positifs. La force électrique est dirigée le long de  $Ox$ , vers les cotes négatives (la charge  $e$  est négative). Par ailleurs, au moment où l'électron arrive en O, la force de Lorentz est dirigée vers les  $z$  positifs. Au total, la trajectoire est une hélice d'axe parallèle à  $Oz$ , située dans l'octant  $x < 0, y > 0, z > 0$ .
- (b) La force agissant sur l'électron est  $\vec{F} = e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$  ; la projection sur les trois axes de l'équation fondamentale de la Dynamique donne ( $m$  est la masse de l'électron)  $m\ddot{x} = eE, m\dot{y} = e\dot{z}B, m\ddot{z} = -e\dot{y}B$ . Avec les conditions initiales précisées, on en déduit d'abord  $x = \frac{eE}{2m} t^2$ . En posant  $Z(t) = y(t) + iz(t)$ , on voit que  $Z(t)$  satisfait  $\ddot{Z} = i\omega\dot{Z}$ , avec  $\omega = \frac{|e|B}{m}$ , d'où  $\dot{Z}(t) = \dot{Z}(0) e^{i\omega t}$ , où  $\dot{Z}(0) = v_0$ . Une deuxième intégration en temps donne  $y(t) = \frac{v_0}{\omega} \sin \omega t$  et  $z(t) = \frac{v_0}{\omega} (1 - \cos \omega t)$ .

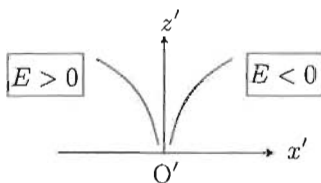


Figure 1.2: Lignes où se distribuent les impacts quand la vitesse initiale varie (à gauche, champ électrique dirigé comme  $Ox$ , à droite, champ dirigé en sens contraire de  $Ox$ ). Plus la vitesse initiale est grande, plus l'impact est proche de  $O'$ .

Pour avoir un impact sur l'écran, il faut que  $\frac{v_0}{\omega}$  soit supérieur à  $d$ , soit que les électrons aient une vitesse assez grande, ou que le champ magnétique ne soit pas trop intense.

- (c) Si  $t_1$  est l'instant d'impact sur l'écran, alors  $y(t_1) = d$  ; dans l'hypothèse où  $\omega t_1 \ll \frac{\pi}{2}$ , on en déduit  $t_1 \simeq \frac{d}{v_0}$ , d'où  $x(t_1) \simeq \frac{eEd^2}{2mv_0^2}$  et  $z(t_1) \simeq \frac{\omega d^2}{2v_0}$ .

L'équation cartésienne de la courbe sur laquelle se trouvent les impacts lorsque la vitesse initiale varie en module s'obtient en éliminant  $v_0$  entre  $x$  et  $z$ , soit  $z^2 = \frac{(Bd)^2}{2E} \frac{e}{m} x$  : c'est donc une demi-parabole, dont l'axe est parallèle à  $O'x'$ , orientée vers les  $x'$  négatifs si  $E > 0$ , (champ électrique dirigé vers les  $x$  positifs), vers les  $x'$  positifs si  $E < 0$  (champ électrique dirigé vers les  $x$  négatifs, voir fig. 1.2).

- (d) Cette expérience permet de trouver le rapport  $\frac{\text{charge}}{\text{masse}}$  en mesurant les coordonnées de quelques points de la demi-parabole

## 2. Corrections relativistes

- (a) L'anomalie observée apparaît près de l'origine ; elle concerne les électrons de grande vitesse et résulte du traitement non-relativiste
- (b) L'énergie totale est  $\gamma mc^2 + eU \equiv T - eEx$ , à une constante additive près ; comme c'est une constante du mouvement,  $T(t) - eEx(t) = T(0)$ , d'où :

$$x(t) = \frac{1}{eE} [T(t) - T(0)]$$

- (c) La relation fondamentale de la dynamique relativiste donne par projection  $\dot{p}_y = eBv_z$  et  $\dot{p}_z = -eBv_y$ , d'où :

$$m \frac{d}{dt} (\gamma(t) \dot{Z}) = -ieEB \dot{Z}(t) \iff m\gamma(t) \dot{Z} = -ieB \dot{Z}(t) + m\gamma(0)v_0 .$$

Comme  $T(t) = m\gamma c^2$ , on en déduit l'équation différentielle :

$$T(t) \dot{Z} + ieBc^2 Z(t) = mc^2 \gamma(0)v_0 \equiv T(0)v_0 ,$$

dont la solution est :

$$Z(t) = \frac{T(0)v_0}{ieBc^2} \left[ 1 - \exp\left(ieBc^2 \int_0^t \frac{dt'}{T(t')}\right) \right]$$

(d) On a  $v_x = \frac{1}{eE} \dot{T}(t)$  et  $\frac{d}{dt}(m\gamma v_x) = eE$ , d'où :

$$\frac{d}{dt}(c^{-2}T \frac{1}{eE} \dot{T}) = eE \iff T\dot{T} = (eEc)^2 t ,$$

et  $T(t) = T(0) \cosh \phi(t)$  dans les notations introduites de l'énoncé. On en déduit :

$$Z(t) = \frac{T(0)v_0}{ieBc^2} \left[ 1 - \exp\left(-ieBc^2 \frac{\tau}{T(0)} \phi(t)\right) \right] ,$$

et les coordonnées de l'électron :

$$x(t) = -c\tau [\cosh \phi(t) - 1]$$

$$y(t) = v_0\tau \frac{E}{Bc} \sin\left[\frac{Bc}{E}\phi(t)\right] , \quad z(t) = v_0\tau \frac{E}{Bc} (1 - \cos\left[\frac{Bc}{E}\phi(t)\right])$$

(e) Le point d'impact sur l'écran se produit en  $t = t_1$ , soit  $d = v_0\tau \frac{E}{Bc} \sin[\frac{Bc}{E}\phi(t_1)]$ . Si  $v_0 \rightarrow c$ ,  $T(0) \rightarrow +\infty$ , donc  $\sin[\frac{Bc}{E}\phi(t_1)] \rightarrow 0$ , ainsi que  $\phi(t_1) \equiv \phi_1$ . Dans cette limite :

$$z(t_1) \simeq v_0\tau \frac{Bc}{2E} \phi_1^2 , \quad x(t_1) \simeq -\frac{c\tau}{2} \phi_1^2 .$$

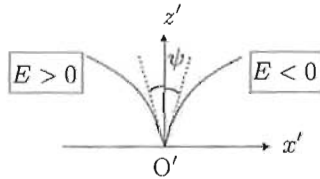


Figure 1.3: Cas relativiste : lignes où se distribuent les impacts quand la vitesse initiale varie (à gauche, champ électrique dirigé comme  $Ox$ , à droite, champ dirigé en sens contraire de  $Ox$ ). Plus la vitesse initiale est grande, plus l'impact est proche de  $O'$ .

Les points d'impact se répartissent donc sur la droite  $z = -\frac{Bc}{E}x$ , inclinée de l'angle  $\psi$  par rapport à  $O'x'$ , tel que  $\tan \psi = \frac{Bc}{E}$  (voir fig. 1.3). Dans la limite "c infinie" on retrouve la tangente verticale de la demi-parabole obtenue dans la première partie.

## 1.2 Détermination du nombre d'Avogadro $\mathcal{N}$ à l'aide du mouvement Brownien

Le mouvement Brownien est le mouvement irrégulier de particules (diamètre de l'ordre du micron) en suspension dans un fluide. Il résulte des impacts nombreux incessants des petites

particules du fluide sur la "grosse" particule et est le révélateur de l'agitation thermique et des fluctuations thermodynamiques. Dans ce qui suit, on étudie une description dynamique simple du mouvement et, la rapprochant de mesures effectuées par Jean Perrin, on donne le principe de l'une des toutes premières déterminations précises de  $\mathcal{N}$ .

### 1. Modèle dynamique pour le mouvement Brownien.

La grosse particule, de masse  $m$ , est soumise à deux forces<sup>1</sup> de la part du fluide : une force de viscosité, proportionnelle à la vitesse, la constante de proportionnalité étant notée  $C$ , et une force  $F(t)$  de moyenne nulle fluctuant très rapidement à l'échelle du mouvement de la particule. Le fluide est supposé être à l'équilibre thermique à la température  $T$ .

- Notant  $x(t)$  la position de la grosse particule<sup>2</sup>, écrire l'équation fondamentale de la dynamique. On pose  $\tau = \frac{m}{C}$  ; quel est le sens physique de  $\tau$  ?
- Après multiplication membre à membre par  $x$ , prendre la moyenne d'ensemble de l'équation et la simplifier en laissant tomber<sup>3</sup> les corrélations entre  $F(t)$  et  $x(t)$ . Après transformation du terme contenant la dérivée seconde, en déduire une équation différentielle pour  $\langle x\dot{x} \rangle$ . À quoi est égal<sup>4</sup> le terme  $\langle \dot{x}^2 \rangle$  ?
- Intégrer l'équation différentielle sachant que la quantité  $\langle x\dot{x} \rangle$  est nulle à  $t = 0$  (quel est le sens physique d'une telle condition ?). En déduire  $\langle x^2 \rangle(t)$  sachant qu'à  $t = 0$ ,  $\langle x^2 \rangle$  est nul (sens physique ?) et montrer que, pour  $t \gg \tau$ , la forme asymptotique de  $\langle x^2 \rangle(t)$  est de la forme  $\langle x^2 \rangle(t) \simeq 2Dt$ , où  $D$  est une constante appelée *constante de diffusion*.
- Dans le cas de particules sphériques de rayon  $a = 0,4 \mu\text{m}$ , et pour des faibles vitesses, on peut écrire  $C = 6\pi\eta a$  (loi de Stokes) où  $\eta$  est la viscosité du fluide ( $\eta = 10^{-3} \text{ kg/m s}$  (eau à  $27^\circ\text{C}$ )) ; la densité de la particule est comparable à celle de l'eau, et on prendra  $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ . En déduire l'expression de  $\langle x^2 \rangle$  à retenir dans le cas d'une observation macroscopique (échelle de temps expérimentale : une seconde).

### 2. Relevé d'une expérience de Jean Perrin (1905) [1] La table p.6 donne les nombres d'occurrences de la quantité $\delta(t)$ définie comme :

$$\delta(t) \stackrel{\text{def}}{=} x(t) - x(t-2) ,$$

où  $t$  est en secondes et  $\delta$  en  $\mu\text{m}$ .

- Utiliser ce relevé d'expérience pour calculer  $\langle x^2 \rangle$  et en déduire la valeur numérique de la constante  $D$  introduite en 1c.

<sup>1</sup>Ces deux forces ont la même origine physique et résultent des chocs des particules légères du fluide. Elles ne sont donc pas sans relation l'une avec l'autre, elles sont même indissociables.

<sup>2</sup>On se place à une dimension d'espace pour simplifier.

<sup>3</sup>On peut montrer que cette approximation ne modifie pas le régime à grand temps, qui est le seul résultat utile ici.

<sup>4</sup>Penser au théorème d'équipartition de l'énergie.



1. *Modèle dynamique pour le mouvement Brownien.*

- (a) L'équation fondamentale de la dynamique est  $m\ddot{x} = -C\dot{x} + F(t)$ . En prenant une moyenne d'ensemble, on a  $\langle \ddot{x} \rangle + \frac{1}{\tau} \langle \dot{x} \rangle = \frac{1}{m} \langle F(t) \rangle = 0$  ; ceci montre que  $\tau \stackrel{\text{def}}{=} \frac{m}{C}$  est le temps de relaxation de la vitesse moyenne, puisque l'intégration donne  $\langle v \rangle(t) = \langle v \rangle(0) e^{-t/\tau}$ .
- (b) En effectuant les opérations indiquées, on trouve :

$$\langle x\ddot{x} \rangle + \frac{1}{\tau} \langle x\dot{x} \rangle = \frac{1}{m} \langle Fx \rangle .$$

En négligeant les corrélations entre  $F(t)$  et  $x(t)$ ,  $\langle Fx \rangle \rightarrow \langle F \rangle \langle x \rangle = 0$  puisque la force fluctuante a une moyenne nulle. Par ailleurs  $\langle x\ddot{x} \rangle = \frac{d}{dt} \langle x\dot{x} \rangle - \langle \dot{x}^2 \rangle$ , d'où l'équation demandée pour  $\langle x\dot{x} \rangle$  :

$$\boxed{\frac{d}{dt} \langle x\dot{x} \rangle + \frac{1}{\tau} \langle x\dot{x} \rangle - \langle \dot{x}^2 \rangle = 0}$$

D'après le théorème d'équipartition de l'énergie, la particule étant en équilibre avec le bain, on a  $\frac{1}{2}m\langle \dot{x}^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T$ , d'où finalement :

$$\frac{d}{dt} \langle x\dot{x} \rangle + \frac{1}{\tau} \langle x\dot{x} \rangle = \frac{k_B T}{m} . \quad (1.2)$$

- (c) La condition initiale  $\langle x\dot{x} \rangle(0) = 0$  signifie, par exemple, que vitesse et position sont décorréelées au départ – et on peut toujours choisir l'origine de l'axe au point de départ. La solution de (1.2) avec cette condition initiale est :

$$\langle x\dot{x} \rangle(t) = \frac{k_B T}{C} (1 - e^{-t/\tau}) .$$

La condition  $\langle x^2 \rangle(0) = 0$  signifie qu'au départ, il n'y a pas de dispersion des positions initiales des particules de l'ensemble statistique. En vertu de  $\langle x\dot{x} \rangle = \frac{1}{2} \langle \dot{x}^2 \rangle$ , cette dernière quantité s'obtient par intégration :

$$\boxed{\langle x^2 \rangle(t) = \frac{2k_B T}{C} [t + \tau(e^{-t/\tau} - 1)] \simeq \frac{2k_B T}{C} t \quad \forall t \gg \tau}$$

ceci montre que la constante de diffusion est :

$$\boxed{D = \frac{k_B T}{C}}$$

Noter qu'avec une force extérieure systématique  $F_{\text{ext}}$ , on a  $\langle v \rangle(t) = \frac{1}{C} F_{\text{ext}}$  (après un bref transitoire), ce qui permet d'identifier  $\frac{1}{C}$  avec la *mobilité*  $\mu$  ; dès lors, la relation précédente s'écrit :

$$\boxed{\frac{D}{\mu} = k_B T}$$

c'est la formule d'Einstein reliant constante de diffusion et mobilité, avatar le plus élémentaire du théorème de fluctuation-dissipation.

- (d) Avec la loi de Stokes (particules sphériques et faibles vitesses),  $C = 6\pi\eta a$ ,  $m = \frac{4\pi}{3}a^3\rho$ , d'où  $\tau = \frac{2a^2\rho}{9\eta} \simeq 4 \times 10^{-8}$  s. Sans aucun doute, l'expression approchée  $\langle x^2 \rangle(t) \simeq 2Dt$  est pertinente pour des expériences faites à l'échelle de la seconde.

2. Relevé d'une expérience de Jean Perrin (1905)

- (a) La table donnée dans le texte permet de calculer la moyenne statistique de l'écart  $\delta^2$  :

$$\langle \delta^2 \rangle = \frac{0(-5,5)^2 + 1(-5)^2 + 2(-4)^2 + \dots + 3(4)^2 + 0(5)^2 + 0(5,5)^2}{2 + 32 + 111 + \dots + 95 + 87 + 8} ,$$

soit  $\delta^2 = \frac{810}{401} \mu\text{m}^2 \simeq 2,02 \mu\text{m}^2$ . D'où  $2D \times 2 \simeq 2,02 \mu\text{m}^2$ , et :

$$D \simeq 0,505 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1} .$$

- (b) Par ailleurs  $D = \frac{k_B T}{C} = \frac{RT}{\mathcal{N}C}$ , d'où l'expression du nombre d'Avogadro  $\mathcal{N}$  (à l'ambiante,  $T \simeq 293$  K) :

$$\mathcal{N} = \frac{RT}{6\pi\eta a D} \simeq \frac{8,31 \times 293}{6\pi \times 10^{-3} \times 0,4 \times 10^{-6} \times 0,505 \times 10^{-12}} ,$$

soit :

$$\boxed{\mathcal{N} \simeq 6,3 \times 10^{23}}$$

3. Modèle stochastique : la marche de l'ivrogne

- (a)  $x_n(t)$  est la position<sup>6</sup> atteinte par la particule au temps  $t = N\Delta t$  quand elle a effectué  $n$  sauts vers la droite et  $N - n$  sauts vers la gauche ( $0 \leq n \leq N$ ), donc  $x_n = n(+a) + (N - n)(-a) = (2n - N)a$ . La probabilité correspondante est  $P_n = C_N^n p^n (1 - p)^{N-n}$ , d'où :

$$\boxed{P_n \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \text{Prob}[X = (2n - N)a] = C_N^n p^n (1 - p)^{N-n}}$$

on v\u00e9rifie sans peine que  $\sum_{n=0}^N P_n = 1$ . Cette distribution est appel\u00e9e *loi binomiale*.

- (b) L'esp\u00e9rance math\u00e9matique de l'al\u00e9atoire  $X$ , not\u00e9e  $\langle X \rangle$ , est par d\u00e9finition :

$$\langle X \rangle = \sum_{n=0}^N P_n (2n - N)a = 2a \sum_{n=0}^N n P_n - Na .$$

- (c) En d\u00e9rivant  $F(\lambda)$ , on obtient  $\frac{dF}{d\lambda} = \sum_{n=1}^N n \lambda^{n-1} P_n$ , puis en faisant  $\lambda = 1$ ,  $\sum_{n=1}^N (\text{ou } 0) n P_n = \left(\frac{dF}{d\lambda}\right)_{\lambda=1}$ . La somme au premier membre est l'une des contributions apparaissant dans  $\langle X \rangle$ . La connaissance de  $F(\lambda)$  permet visiblement de trouver par d\u00e9rivations successives les diff\u00e9rentes valeurs moyennes  $\langle X^k \rangle$ ,  $k \in \mathbb{N}$ , appel\u00e9es *moments*.

<sup>6</sup>L'origine est prise au point de d\u00e9part.

- (d) L'expression compacte de la fonction génératrice s'obtient en calculant explicitement la somme apparaissant dans la définition (on remarque que c'est le développement d'un binôme) :

$$F(\lambda) = \sum_{n=0}^N C_N^n \lambda^n p^n (1-p)^{N-n} = [\lambda p + (1-p)]^N ;$$

comme il se doit  $F(1) = 1$  (c'est la somme des probabilités).

- i. la valeur moyenne de la position à l'instant  $t$ ,  $\langle X \rangle(t)$  est  $-Na + 2F'(1)$  ; le calcul donne  $\langle X \rangle(t) = (p-q)Na = (p-q) \frac{at}{\Delta t}$  ; elle s'annule bien si  $p = q = \frac{1}{2}$  (marche non biaisée), est positive si  $p > q$  et négative dans le cas contraire. La vitesse est donc  $V = (p-q) \frac{a}{\Delta t}$ .
- ii. la moyenne du carré de la position  $\langle X^2 \rangle$  est  $a^2 \sum_n (2n-N)^2 P_n$ . Un calcul sans difficulté donne  $\langle X^2 \rangle = N^2 a^2 + 4a^2 N(N-1)p(p-1)$ . La soustraction du carré de la valeur moyenne donne l'écart quadratique :

$$\Delta X^2 = 4a^2 Npq = 4a^2 pq \frac{t}{\Delta t} ;$$

il croît *linéairement en temps*, ce qui signifie que la taille typique du domaine visité à l'instant  $t$  augmente comme  $\sqrt{t}$ , régime de croissance intermédiaire entre du *sur-place* et un mouvement de type *balistique* où la coordonnée augmente linéairement en temps.

L'expression de la constante de diffusion s'obtient par identification avec  $D \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\Delta X^2}{2t}$  soit :

$$D = 2a^2 Npq = pq \frac{2a^2}{\Delta t}$$

En tant que fonction de  $p$ ,  $D$  est maximum pour  $p = q = \frac{1}{2}$ , soit quand le *hasard* est le plus grand. La constante  $D$  est bien sûr *nulle* pour une marche non aléatoire ( $p = 1$  ou  $q = 1$ ).

Tous ces résultats sont en harmonie avec ceux obtenus dans les deux premières parties. Pour en savoir plus sur les marches au hasard et les processus stochastiques, le livre de Montroll et West [2] en propose une remarquable (et lisible) initiation.

### 1.3 Les expériences de Kappler (1931)

Il s'agit d'une autre méthode précise de détermination du nombre d'Avogadro<sup>7</sup>. Kappler a mesuré les fluctuations de la position d'équilibre d'un petit miroir (surface de l'ordre de  $1 \text{ mm}^2$ ), suspendu dans l'air verticalement par un fil de torsion de constante  $K$  ; la position du miroir peut être très précisément repérée par la déviation d'un rayon lumineux. On note

<sup>7</sup>Avant de faire cet exercice, il est recommandé d'avoir fait l'exercice 1.2 p. 4, tout particulièrement la partie 1.

$T$  la température de l'air,  $\theta$  l'écart à la position d'équilibre,  $I$  le moment d'inertie du miroir par rapport à son axe de rotation. À la force de rappel près, le miroir est dans une situation très comparable à celle d'une particule brownienne et, sous les impacts des molécules d'air, effectue des petites oscillations aléatoires autour de sa position d'équilibre.

1. Sachant que le miroir est en équilibre *thermodynamique* avec l'air ambiant, quelles sont les valeurs moyennes de son énergie cinétique et de son énergie potentielle ?
2. En déduire que  $\mathcal{N}$  est donné par :

$$\mathcal{N} = \frac{RT}{K\langle\theta^2\rangle} \quad (1.3)$$

où  $\langle\theta^2\rangle$  est l'écart quadratique de la position du miroir.

3. La mesure donne  $\langle\theta^2\rangle = 4,18 \times 10^{-6} \text{ rad}^2$ . Trouver la valeur de  $\mathcal{N}$  sachant que  $K = 9,4 \times 10^{-16} \text{ SI}$ ,  $R = 8,31 \text{ J/K}$ .

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

1. L'énergie mécanique du miroir  $E$  a pour expression :

$$E = \frac{1}{2}I\dot{\theta}^2 + \frac{1}{2}K\theta^2 ,$$

où les deux termes à droite représentent respectivement les énergies cinétique et potentielle. Tout comme un oscillateur harmonique, la "coordonnée"  $\theta$  et la "vitesse"  $\dot{\theta}$  figurent au carré dans  $E$ , d'où équipartition de l'énergie quand on prend les moyennes à la température  $T$  :

$$\boxed{\langle\frac{1}{2}I\dot{\theta}^2\rangle = \langle\frac{1}{2}K\theta^2\rangle = \frac{1}{2}k_B T}$$

2. De  $\langle\frac{1}{2}K\theta^2\rangle = \frac{1}{2}k_B T$  et de  $k_B = \frac{R}{N}$ , on déduit l'expression donnée dans l'énoncé :

$$\boxed{\mathcal{N} = \frac{RT}{K\langle\theta^2\rangle}} \quad (1.4)$$

$\langle\theta^2\rangle$  étant l'écart quadratique de la position du miroir, puisque la valeur moyenne de  $\theta$  est nulle.

3. L'expérience est évidemment menée à l'ambiante,  $T \simeq 293 \text{ K}$  ; on trouve :

$$\boxed{\mathcal{N} \simeq 6,15 \times 10^{23}}$$



3.  $\mathcal{N}$  est inclus dans l'argument de l'exponentielle puisque  $k_B = \frac{R}{\mathcal{N}}$ . L'échelle caractéristique de décroissance de la densité avec l'altitude est  $\xi = \frac{k_B T}{Mg} = \frac{RT}{\mathcal{N}Mg}$  ; la mesure de  $\xi$  donne  $\mathcal{N}$  par  $\mathcal{N} = \frac{RT}{\xi Mg}$ .

## 1.5 Mesure précise de l'impulsion de particules par focalisation

Des électrons d'énergie  $E$  de l'ordre du keV sont émis par une source  $S$  située au point  $O$  et sont injectés dans la région  $z > 0$  (voir fig. 1.4). La vitesse initiale  $\vec{v}_0$  est dans le plan  $xOz$  et sa direction par rapport à l'axe  $Oz$  est caractérisée par l'angle  $\alpha \neq 0$ , en principe bien déterminé. Dans la région  $z > 0$  règne un champ magnétique statique et homogène, parallèle à  $Oz$  et de module  $B$  ;  $e$  et  $m$  désignent la charge et la masse de l'électron<sup>8</sup>,  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide.

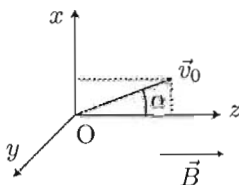


Figure 1.4: Schéma précisant la géométrie de l'injection des particules

1. Calculer numériquement le module  $v_0$  et le comparer à  $c$ .
2. Écrire l'équation fondamentale de la dynamique projetée sur les trois axes ; en déduire les équations différentielles pour les coordonnées  $x$ ,  $y$  et  $z$  d'un électron, exprimées à l'aide de la pulsation cyclotron  $\omega_c = \frac{|e|B}{m}$ . Combien vaut  $\omega_c$  ?
3. Donner l'expression de  $z(t)$ , puis celle de la composante de la vitesse suivant  $Ox$ , soit  $v_x(t)$  ; en déduire  $x(t)$ . Achever l'intégration en donnant  $y(t)$ .
4. Soit  $r$  la distance d'un électron à l'axe  $Oz$  ; donner l'expression de  $r$  en fonction du temps et en tracer le graphe.
5. On dispose un détecteur  $D$  sur l'axe  $Oz$  : à quelles distances  $L_k$  de  $O$  doit-on le placer pour recueillir les électrons ? On désigne dans la suite par  $L_1$  la plus petite des  $L_k$  ; calculer  $L_1$  numériquement quand  $\alpha = 45^\circ$ .
6. On déplace le détecteur le long de  $Oz$ , désignant par  $d$  sa distance au point  $O$ . À l'aide d'un dessin, représenter le signal reçu sur le détecteur en fonction de  $d$ , sachant que  $d$  ne peut excéder 60 cm. Expliquer en quoi la mesure de  $L_1$  constitue une détermination de l'impulsion initiale  $p_0$  des électrons.

<sup>8</sup>Les valeurs à utiliser pour les applications numériques sont données à la fin de l'exercice.

7. En réalité, le signal mesuré par  $D$  présente une largeur finie, provoquant une incertitude sur la mesure de  $p_0$ . Sachant que cette largeur ne peut être expliquée ni par les inévitables inhomogénéités spatiales du champ magnétique, ni par la valeur (inconnue) de  $v_0$  (qui est parfaitement définie), quelle est la cause de l'élargissement ?
8. Il s'agit maintenant de préciser comment on peut modifier l'appareil pour réduire l'erreur sur la mesure de  $p_0 = mv_0$ , à condition de pouvoir mettre le détecteur en-dehors de l'axe  $Oz$ ; dans la suite,  $d$  désigne la distance entre le détecteur et le plan  $xOy$ .
- Pour une valeur donnée de l'angle  $\alpha$ , exprimer la distance d'un électron à l'axe  $Oz$ , soit  $r$ , en fonction de sa coordonnée  $z$ .
  - Soit deux angles d'injection  $\alpha'$  et  $\alpha''$  ( $\alpha' < \alpha''$ ) et les deux longueurs  $L_1'$  et  $L_1''$  correspondantes; quelle est l'inégalité entre  $L_1'$  et  $L_1''$ ? Pour ces deux angles, représenter graphiquement la variation de  $r$  en fonction  $z$ .
  - Soit  $\bar{\alpha}$  la valeur "nominale" de l'angle d'injection. Pour  $z$  fixé, donner l'expression de la variation  $\delta r$  de  $r$  lorsque  $\alpha$  varie de  $\delta\alpha$  autour de  $\bar{\alpha}$ ; en déduire qu'il est possible de choisir  $d$  afin que la variation de  $r$  par rapport à  $\alpha$  ne dépende que de termes en  $(\delta\alpha)^2$ . Écrire l'équation fixant cette valeur particulière de  $d$ , soit  $d_m$  (ne pas chercher à résoudre cette équation, mais en donner une illustration graphique).
  - En déduire la modification à apporter au dispositif pour que la mesure de  $p_0$  soit beaucoup plus précise (l'appareil focalise les électrons dans le plan  $d_m$ ).

Valeurs numériques :

$$e = -1,6 \times 10^{-19} \text{ C}, E = 1 \text{ keV}, mc^2 = 511 \text{ keV}, B = 10^{-3} \text{ T}, \bar{\alpha} = 45^\circ.$$

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

- Posant  $\beta = \frac{v_0}{c}$ , l'énergie cinétique est  $\frac{1}{2}m\beta^2c^2$  et vaut donc  $10^3$  keV; comme  $mc^2 \simeq 511$  keV, on voit d'emblée que  $\beta \ll 1$ ; plus précisément  $\beta^2 \simeq \frac{2}{511}$  soit  $\beta \simeq 6,3 \times 10^{-2}$ . La vitesse  $v_0$  est donc voisine de  $6,3 \times 10^{-2} \times 3 \times 10^8$  m/s soit environ 19 000 km/s.
- L'équation fondamentale de la dynamique projetée sur les trois axes donne :

$$m\ddot{x} = eB\dot{y}, \quad m\ddot{y} = -eB\dot{x}, \quad m\ddot{z} = 0.$$

$$\omega_c = \frac{1,6 \times 10^{-19} \times 10^{-3}}{9 \times 10^{-31}} \simeq 1,8 \times 10^8 \text{ rad/s}.$$

- Par intégration compte tenu des conditions initiales  $z(0) = 0$ ,  $v_z(0) = v_0 \cos \alpha$ ,  $z(t) = (v_0 \cos \alpha)t$ . Par ailleurs, on a  $\dot{v}_x = -\omega_c v_y$  et  $\dot{v}_y = +\omega_c v_x$ , d'où  $\ddot{v}_x = -\omega_c^2 v_x$ ; avec  $v_x(0) = v_0 \sin \alpha$ ,  $\dot{v}_x(0) = -\omega_c v_y(0) = 0$ , la solution est  $v_x(t) = v_0 \sin \alpha \cos \omega_c t$ , d'où  $x(t) = \frac{v_0}{\omega_c} \sin \alpha \sin \omega_c t$  puisque  $x(0) = 0$ . Enfin, compte tenu de  $v_y(t) = -\frac{1}{\omega_c} \dot{v}_x$ , une intégration donne  $y(t) = \frac{v_0}{\omega_c} \sin \alpha (1 - \cos \omega_c t)$ . La trajectoire est donc une hélice d'axe parallèle à  $Oz$ , coupant l'axe  $Oy$  au point d'abscisse  $y_0 = \frac{v_0}{\omega_c} \sin \alpha$ .

4.  $r^2 = x^2 + y^2 = (\frac{v_0}{\omega_c} \sin \alpha)^2 (2 - 2 \cos \omega_c t)$ , soit :

$$r(t) = 2 \frac{v_0}{\omega_c} \sin \alpha \left| \sin \frac{\omega_c t}{2} \right|$$

C'est une sinusoïde rectifiée (voir fig. 1.5).

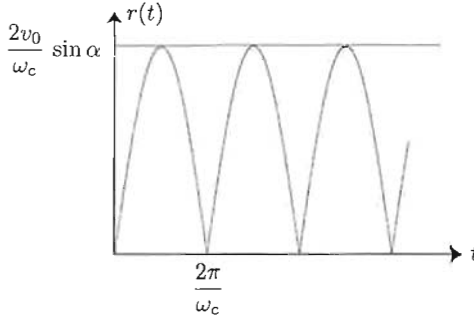


Figure 1.5: Distance  $r(t)$  à l'axe Oz.

5. Le détecteur D étant sur l'axe Oz, il faut le placer là où la trajectoire recoupe l'axe Oz, c'est-à-dire en des points correspondant à  $r = 0$  : les distances  $L_k$  sont donc telles que  $L_k = z(t = k \frac{2\pi}{\omega_c})$ , soit  $L_k = k \frac{2\pi}{\omega_c} v_0 \cos \alpha$  ; numériquement :  $L_1 \simeq 47$  cm.
6. Le signal est nul tant que  $d \neq L_1$  ; la mesure de  $L_1$  permet de trouver la vitesse  $v_0$ , donc aussi  $p_0 \equiv mv_0$  (voir fig. 1.6).
7. Compte tenu des éléments donnés dans l'énoncé, la cause de l'élargissement du signal est l'imprécision de l'angle d'injection  $\alpha$ , qui provoque une dispersion des trajectoires.

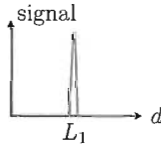


Figure 1.6: Représentation schématique du signal reçu par le détecteur en fonction de sa distance  $d$  par rapport à la fente d'entrée.

8. On dispose le détecteur en-dehors de l'axe Oz,  $d$  désignant la distance entre le détecteur et le plan  $xOy$ 
  - (a) Pour exprimer  $r$ , distance d'un électron à l'axe Oz, en fonction de  $z$ , il suffit d'éliminer le temps entre les fonctions  $r(t)$  et  $z(t)$  obtenues ci-dessus. On

trouve ainsi :

$$r = 2 \frac{v_0}{\omega_c} \sin \alpha \left| \sin \frac{\omega_c z}{2v_0 \cos \alpha} \right| \stackrel{\text{d'éf}}{=} f(z) \quad (1.7)$$

(b) Physiquement, il est évident que  $L'_1 > L''_1$  si  $\alpha' < \alpha''$ .

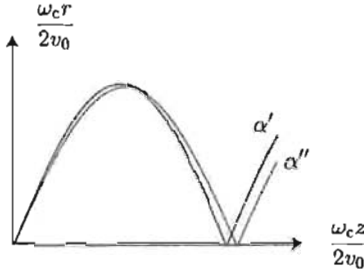


Figure 1.7: Variation de la distance  $r$  à l'axe  $Oz$  en fonction de  $z$  pour deux angles d'injection voisins  $\alpha' < \alpha''$  (voir (1.7)). Le premier zéro est à l'abscisse  $\pi \cos \alpha$ .

(c) Pour réduire l'incidence de l'erreur sur l'angle sur la largeur du signal, il suffit de placer le détecteur en un endroit tel qu'une petite variation  $\delta\alpha$  ne produise qu'une variation d'ordre supérieur pour les points d'impact. Les variations de  $\alpha$  provoquent aussi une dispersion des coordonnées  $x$  et  $y$ , mais on peut envisager un détecteur de forme annulaire, perpendiculaire à  $Oz$ , de rayon égal à la distance  $r$  introduite plus haut, et situé à la distance  $d$  de  $O$ .

Afin qu'une petite variation  $\delta\alpha$  autour de la valeur nominale  $\bar{\alpha}$  donne une variation d'ordre supérieur pour  $r$ , il faut et suffit que la dérivée de  $r$  par rapport à  $\alpha$  s'annule pour  $\alpha = \bar{\alpha}$  :  $\left(\frac{\partial r}{\partial \alpha}\right)_{\alpha=\bar{\alpha}} = 0$ , condition qui s'explicite en<sup>9</sup> :

$$\tan X + (\tan^2 \bar{\alpha}) X = 0, \quad X \stackrel{\text{d'éf}}{=} \frac{\pi d}{\bar{L}_1},$$

où  $\bar{L}_1 = \frac{2\pi}{\omega_c} v_0 \cos \bar{\alpha}$ . Cette équation fixe la valeur de  $d$  à choisir, soit  $d_m$ , d'où la position du plan du détecteur. Cette équation a une infinité de solutions (comme le montre un graphique). La plus petite solution positive est un certain nombre  $X_0$  compris entre  $\frac{\pi}{2}$  et  $\pi$ , d'où la plus petite valeur  $\frac{X_0}{\pi} \bar{L}_1$  pour  $d_m$ .

(d) L'appareil focalisant les électrons dans le plan  $d_m$ , il faut disposer dans celui-ci un détecteur annulaire de rayon égal à  $r_m \stackrel{\text{d'éf}}{=} f(d_m)$  (voir éq.(1.7)).

Les livres de Enge [3] et Smith [4] donnent de nombreux autres exemples d'applications de cette technique de focalisation, et constituent une bonne introduction à la Physique nucléaire.

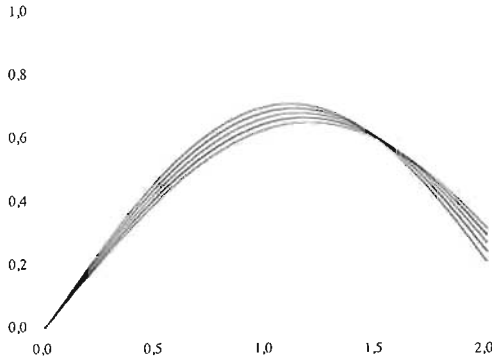


Figure 1.8: Focalisation des trajectoires pour des petites variations  $\delta\alpha$  autour d'un angle nominal d'injection  $\bar{\alpha}$ .

## 1.6 Spectrographe de masse

Un four à haute température ( $T$  de l'ordre de 1 000 K) contient du chlore gazeux. Après ionisation (par un dispositif non-représenté), le mélange isotopique binaire d'ions  $\text{Cl}^-$  (charge  $q = -|e|$ , masses  $M_1$  et  $M_2$ ) issus du four est accéléré par une ddp  $U$  (de quelques dizaines de kV) avant d'être injecté dans la fente d'entrée S d'un spectro de masse. Le champ magnétique est horizontal, et perpendiculaire au plan de la figure. P désigne une plaque sensible détectant l'arrivée des ions.

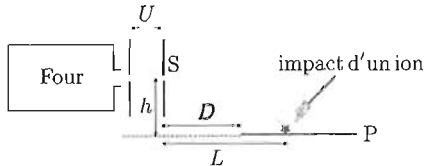


Figure 1.9: Schéma d'un spectrographe de masse.

1. Préciser le sens de la ddp  $U$  et la direction du champ magnétique  $\vec{B}$ .
2. Donner l'ordre de grandeur de la vitesse d'un ion avant accélération par  $U$  et montrer que l'énergie cinétique thermique correspondante peut être négligée.
3. Soit  $v$  la vitesse acquise au point S par un ion de vitesse initiale nulle. La trajectoire d'un ion dans la partie où règne le champ magnétique est un arc de cercle : rappeler pourquoi ; donner l'expression de son rayon  $R$  et le calculer numériquement.
4.  $L_i$  désigne la distance horizontale entre S et le point d'impact d'un ion de masse  $M_i$ . Comment varie qualitativement  $L_i$  en fonction de  $M_i$ , toutes choses égales par ailleurs ? Exprimer  $L_i$  en fonction de  $h$  et  $R_i$ , et en fonction de  $h$ ,  $M_i$ ,  $q$ ,  $B$  et  $U$ .



$$R_1 = \frac{1}{0,1} \sqrt{\frac{2 \times 37 \times 10^{-3} \times 10^4}{6,02 \times 10^{23} \times 1,6 \times 10^{-19}}} \simeq 87,7 \text{ cm}, R_2 = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \simeq 85,2 \text{ cm}.$$

$$L_1 \simeq 40,7 \text{ cm}, L_2 \simeq 40,1 \text{ cm} \text{ et } \Delta L \simeq 0,6 \text{ cm}.$$

6.  $L$  est une fonction de  $R$ , qui varie si la vitesse initiale varie, et qui dépend de la masse des ions. Comparée à la vitesse acquise sous l'effet de la ddp,  $\delta v_0$  est très petit, et vaut environ  $\sqrt{\frac{k_B T}{M}}$  ; par ailleurs, la différence relative de masse  $\frac{\Delta M}{M}$  est elle-même assez petite ( $M_1 \sim M_2 \sim M$ ). S'agissant par ailleurs de trouver des ordres de grandeur, il est licite de raisonner par différentiation.

Partant de  $L = \sqrt{h(2R_i - h)}$ , on trouve  $\delta L = \frac{h}{L} \delta R$ . La variation  $\delta v_0$  donne une variation  $\delta_1 L \simeq \frac{h}{L} \frac{M \delta v_0}{|q|B}$  ;  $\Delta M$  donne la variation  $\delta_2 L \simeq \frac{h}{L} \frac{\Delta M v_0}{|q|B}$ . On veut  $\delta_1 L \ll \delta_2 L$ , soit  $M \delta v_0 \ll v_0 \Delta M$ , ou encore  $\sqrt{M k_B T} \ll \sqrt{\frac{2|q|U}{M}} \Delta M$ , soit :

$$k_B T \ll |q|U \left( \frac{\Delta M}{M} \right)^2,$$

condition qui est toujours très largement satisfaite dans les conditions de l'expérience puisque  $k_B T \sim 85 \text{ meV} \ll |q|U \sim \text{quelques kV}$  et  $\left( \frac{\Delta M}{M} \right)^2 \simeq 3 \times 10^{-3}$ .

## 1.7 Le spectromètre de Bainbridge

La figure 1.11 donne le schéma d'un spectrographe de masse dû à Bainbridge. Une source émet des ions positifs (masse  $M$ , charge  $q$ ) dont le module de la vitesse initiale,  $v$ , est réparti sur un grand intervalle. Ces ions sont injectés à travers la fente  $S_1$  dans une enceinte à vide haute et étroite, où existent d'une part un champ électrique  $\vec{E}$  créé par deux plaques P et P' parallèles distantes de  $d$  et portées à des potentiels différents ( $V = V_P - V_{P'} > 0$ ), et d'autre part un champ magnétique uniforme de module  $B$ , perpendiculaire au plan de la figure et pointant vers le lecteur. La vitesse initiale  $\vec{v}$  est parallèle à l'axe  $S_1 S_2$ .

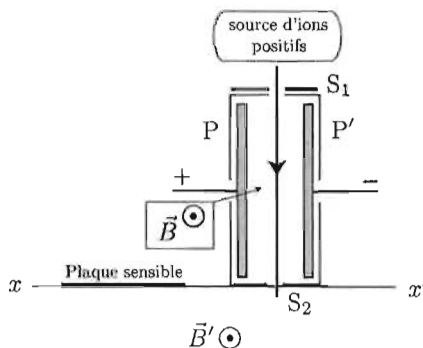


Figure 1.11: Schéma du spectro de masse de Bainbridge.

1. À l'aide d'un dessin, donner les directions des deux forces (électrique et magnétique) agissant sur un ion situé dans l'enceinte.
2. Quel est le module de la force résultante ?
3.  $B$  et  $v$  étant fixés, montrer que l'on peut ajuster la ddp  $V$  de sorte qu'un ion ayant cette vitesse ne subisse aucune déviation dans l'enceinte.
4. Quelle est la vitesse  $v_0$  des ions issus de la fente  $S_2$  ?  
A.N. :  $V = 100\text{ V}$ ,  $d = 2\text{ cm}$ ,  $B = 1\text{ T}$ .
5. Dans la région située au-dessous du plan de trace  $xx'$  existe un champ magnétique uniforme  $\vec{B}'$  dirigé comme indiqué. Dessiner la trajectoire d'un ion. Quelle est l'expression du rayon de celle-ci, en fonction de  $q$ ,  $M$ ,  $v_0$  et  $B'$  ?  
A. N. : trouver la valeur approximative de  $R$  sachant que les ions constituent un mélange isotopique de  $^{37}\text{Cl}^+$  et de  $^{35}\text{Cl}^+$  et que  $B' = 10^{-3}\text{ T}$ .
6. Dessiner deux trajectoires pour deux ions de même charge et de masses  $M_1$  et  $M_2$  ( $M_1 < M_2$ ).
7. Soit  $\Delta l = 1\text{ mm}$  la résolution linéaire de la plaque sensible (voir fig. 1.11). Quelle est la condition sur  $B'$  assurant que l'on peut séparer les impacts de deux ions dont la différence des masses est  $\Delta M$  ? Peut-on séparer les isotopes du chlore avec la valeur de  $B'$  choisie en 5 ?

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

1. Les deux forces sont horizontales, la force magnétique est dirigée vers la gauche, la force électrique vers la droite.
2. Le module de la force résultante est  $|q(E - vB)| = q|\frac{V}{d} - vB|$ .
3. Un ion de vitesse  $v$  n'est pas dévié dans l'enceinte si  $V = qdB$ .
4.  $v_0 = \frac{V}{dB} = \frac{100}{2 \times 10^{-2}}\text{ m/s} = 5\text{ km/s}$ .
5. Dans la région située au-dessous du plan de trace  $xx'$ , la trajectoire d'un ion est un demi-cercle de rayon  $R = \frac{Mv_0}{qB'} = \frac{36 \times 10^{-3} \times 5 \times 10^3}{1,6 \times 10^{-19} \times 6 \times 10^{23} \times 10^{-3}} \simeq 1,9\text{ m}$ .
6. Les deux trajectoires pour deux ions de même charge et de masses  $M_1$  et  $M_2$  ( $M_1 < M_2$ ) sont tracées sur la figure 1.12
7. On a  $2\Delta R = 2\frac{\Delta M v_0}{qB'}$ . Pour que cette distance soit supérieure à  $\Delta l$ , il faut que  $B'$  soit plus petit que  $2\frac{\Delta M v_0}{q\delta l} \stackrel{\text{dét}}{=} B'_{\text{max}} \simeq 0,25\text{ T}$ ; avec la valeur indiquée en 5., la séparation des deux types d'impact est très nette.

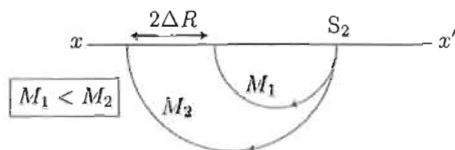


Figure 1.12: Trajectoires circulaires de deux ions après sélection de vitesse.

◆ *Remarque*

Le chlore est très électronégatif et acquiert la structure de l'argon en fixant un électron et devenant un ion  $\text{Cl}^-$ . On peut néanmoins facilement fabriquer et manipuler des ions  $\text{Cl}^+$  en s'assurant de l'absence d'électrons baladeurs. ◆

## 1.8 La force d'Abraham - Lorentz

La force de freinage  $\vec{F}_{\text{rad}}$  écrite en (I-1.30) est conceptuellement pathologique, comme le montre l'analyse qui suit. En reprenant les notations de la section 1.5, Tome I, l'équation d'Abraham - Lorentz pour une particule de charge  $e$  et de masse  $m$  soumise à une force<sup>10</sup>  $\vec{F}$  est ( $\vec{v} \equiv \dot{\vec{r}}$ ) :

$$m\ddot{\vec{v}} = m\tau\ddot{\vec{v}} + \vec{F} ; \quad (1.8)$$

où le temps  $\tau \simeq 6,4 \times 10^{-24}$  s est défini en (I-1.22). Comme déjà mentionné, une première bizarrerie de cette équation est l'apparition d'une dérivée *troisième* de la position de la particule (définie par le rayon-vecteur  $\vec{r}$ ), censée représenter l'effet du freinage par rayonnement. De surcroît, la *perturbation* du mouvement provoquée par cet effet est fondamentalement singulière, au sens où elle *modifie l'ordre de l'équation différentielle* du mouvement, lequel passe de 2 à 3 dès que la charge est non-nulle. En fait, c'est bien parce que le *petit paramètre* est en facteur de la plus haute dérivée que la perturbation est dite *singulière*, par définition<sup>11</sup>.

Ces avertissements étant donnés, il s'agit maintenant d'examiner les conséquences de l'équation (1.8) telle qu'elle est, précisément pour bien mettre en évidence les très graves difficultés de fond qu'elle soulève.

1. En utilisant la méthode connue pour intégrer une équation différentielle telle que (1.8), écrire l'expression générale de l'accélération  $\ddot{\vec{v}}(t)$ , supposant connue l'accélération à un certain instant  $t_0$ ,  $\ddot{\vec{v}}(t_0)$ .

<sup>10</sup>Dans le modèle de Thomson, cette force n'est autre que  $-m\omega_0^2\vec{r}$ , voir (I-1.31).

<sup>11</sup>Le même phénomène se produit pour l'équation aux valeurs propres de Schrödinger, où c'est cette fois la constante de Planck qui est en facteur de la plus haute dérivée. Il existe un traitement perturbatif spécifique pour ce genre de question, appelé méthode BKW (ou WKB) dans le contexte quantique (voir chapitre 9).

- En examinant le cas particulier  $\vec{F} = 0$ , montrer que cette solution est aberrante physiquement.
- Revenant à la solution générale obtenue en 1 dans le cas  $\vec{F} \neq 0$ , montrer que l'on peut formellement éliminer les solutions divergentes par un choix convenable de  $t_0$ . Commenter ce choix – qui, sur le plan technique, exprime une condition aux limites plutôt qu'une condition initiale.
- En déduire l'expression *régularisée* de la solution obtenue en 1. Revenant un cran en arrière et en analysant le noyau intégral figurant dans cette expression, vérifier que l'équation du mouvement redonne bien, dans la limite de charge nulle, l'équation ordinaire de la dynamique.
- Afin d'exhiber clairement la violation annoncée d'un grand principe physique, effectuer un changement de variable d'intégration très simple pour obtenir :

$$\dot{v}(t) = \frac{1}{m} \int_0^{+\infty} e^{-s} \vec{F}(t + \tau s) ds . \quad (1.9)$$

Commenter cette dernière équation et montrer qu'un principe physique y est violé.

- Afin de mettre en évidence cette violation de façon encore plus spectaculaire, traiter le cas d'une particule de vitesse nulle en  $t = -\infty$  et soumise à une force échelon :

$$\vec{F}(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t < 0 \\ \vec{F}_0 & \text{si } t > 0 \end{cases} . \quad (1.10)$$

Résumer ces résultats en traçant la variation en fonction du temps de l'accélération et de la vitesse. Noter que la particule se met en mouvement... avant l'application de la force<sup>12</sup> !

===== ? ! ? ? ? ! ? ? ? ? ! ? ? ? ? ! ? ? ? ? ? ! ? ? ? ? ? =====

L'équation d'Abraham - Lorentz pour une particule de charge  $e$  et de masse  $m$  soumise à une force  $\vec{F}$  est ( $\vec{v} \equiv \dot{\vec{r}}$ ) :

$$m\dot{\vec{v}} = m\tau\ddot{\vec{v}} + \vec{F} ,$$

où  $\tau \simeq 6,4 \times 10^{-24}$  s.

- L'équation à résoudre est  $\ddot{v} - \frac{1}{\tau}\dot{v} = -\frac{1}{m\tau}\vec{F}$ , dont la solution, générale est :

$$\dot{v}(t) = \dot{v}(t_0) e^{-\frac{t-t_0}{\tau}} - \frac{1}{m\tau} \int_{t_0}^t e^{-\frac{t-t'}{\tau}} \vec{F}(t') dt'$$

(1.11)

<sup>12</sup>Un phénomène inacceptable, que l'on appelle parfois *préaccélération d'une particule chargée...*

2. Si  $\vec{F} = 0$ , l'expression (1.11) montre clairement que l'accélération *diverge* exponentiellement aux grands temps.
3. On peut formellement éliminer les solutions divergentes en prenant  $t_0 = +\infty$ . Il s'agit d'une condition aux limites qui élimine de fait la "condition initiale".
4. En faisant  $t_0 = +\infty$  dans (1.11) :

$$\dot{\vec{v}}(t) = \frac{1}{m} \int_t^{+\infty} \frac{1}{\tau} e^{\frac{t-t'}{\tau}} \vec{F}(t') dt' \equiv \frac{1}{m} \int_t^{+\infty} K(t-t') F(t') dt' . \quad (1.12)$$

Toutes les solutions de (1.12) sont aussi solutions de (1.11), mais (1.12) n'introduit pas de solutions aberrantes : en ce sens, il s'agit de la forme *régularisée* de (1.11), et ce d'autant plus que la limite de charge nulle reproduit bien l'EFD.

En effet, dans la limite  $e \rightarrow 0$ ,  $\tau \rightarrow 0$  et le noyau  $K(t-t')$  se comporte comme une fonction de Dirac ; on obtient alors  $\dot{\vec{v}}(t) = \frac{1}{m} F(t)$ .

5. Il est déjà visible sur (1.12) que l'accélération à l'instant  $t$  dépend des valeurs de la force à des instants *ultérieurs* : cette équation viole le Principe de causalité. Le changement de variable suggéré met ceci en lumière ; on obtient la forme :

$$\dot{\vec{v}}(t) = \frac{1}{m} \int_0^{+\infty} e^{-s} \vec{F}(t + \tau s) ds$$

6. Avec une force échelon :

$$t < 0 : \quad \dot{\vec{v}}(t) = \frac{1}{m\tau} \int_0^{+\infty} e^{\frac{t-t'}{\tau}} \vec{F}_0 dt' = \frac{1}{m} \vec{F}_0 e^{\frac{t}{\tau}} ,$$

$$t > 0 : \quad \dot{\vec{v}}(t) = \frac{1}{m\tau} \int_t^{+\infty} e^{\frac{t-t'}{\tau}} \vec{F}_0 dt' = \frac{1}{m} \vec{F}_0 .$$

Pour en savoir plus sur ce sujet, voir le livre de Jackson [5].

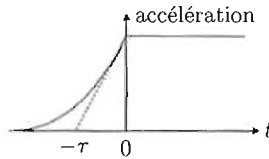


Figure 1.13: Préaccélération d'une particule chargée : la particule se met en mouvement ... avant l'application à  $t = 0$  de la force constante !



4.  $E = \frac{1}{2r}(mv^2r) - \frac{e'^2}{r} = -\frac{e'^2}{2r}$ .  $E$  tend vers  $-\infty$  si  $r \rightarrow 0 \dots$
5.  $dE = \frac{e'^2}{2r^2} dr$ .
6. L'assimilation recommandée dans l'énoncé donne  $\mathcal{P} = \frac{2e'^2}{3c^3} \left(\frac{v^2}{r}\right)^2 = \frac{2e'^2}{3c^3} \left(\frac{e'^2}{mr^2}\right)^2$ .  
Par ailleurs  $\mathcal{P} = -\frac{dE}{dt} = -\frac{e'^2}{2r^2} \dot{r}$  d'où  $\dot{r} = -\frac{4r_e^2 c}{3r^2}$ .
7.  $r^2 \dot{r} = -\frac{4}{3} r_e^2 c$  donne par intégration  $r(t) = (r^3(0) - 4r_e^2 ct)^{1/3}$ . Le temps  $\tau$  est tel que  $4r_e^2 c \tau = \frac{1}{2} r^3(0)$ , d'où  $\tau = \frac{r^3(0)}{8r_e^2 c}$ . Comme  $r_e \simeq 3 \text{ F} = 3 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ , on trouve  $\tau \simeq \times 10^{-9} \text{ s}$ .
8.  $\tau \gg T_0 \sim 2 \times 10^{-16} \text{ s}$ . La trajectoire de l'électron est une spirale très "dense" : au début du mouvement, d'un tour à l'autre, la variation de la distance électron - noyau est  $\delta r \sim -\frac{4r_e^2 c}{r(0)^2} T \sim -2 \times 10^{-7} \text{ \AA}$ .



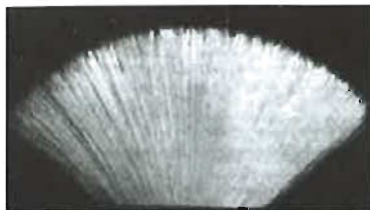


Figure 2.1: Photographie des traces de la particule à identifier

3. Montrer que la loi de déclin radioactif peut se mettre sous la forme :

$$N(t) = N_0 2^{-t/T} N(t) , \tag{2.1}$$

où  $T$  désigne la période. Un échantillon de  $^{214}\text{Pb}$  (période = 3,05 minutes) émet initialement 352 particules  $\beta$  par seconde. Au bout de combien de temps l'activité sera-t-elle égale à 10 par seconde ?

4. Un noyau de plutonium  $^{239}\text{Pu}$  (période = 24 000 ans) se désintègre en émettant une particule  $\alpha$  d'énergie  $E_\alpha = 5,3 \text{ MeV}$ . Trouver la quantité de chaleur produite en une année par  $1 \text{ cm}^3$  de  $^{239}\text{Pu}$ , sans tenir compte des produits d'une telle désintégration. La densité du plutonium est  $\rho = 19 \text{ g/cm}^3$  ;  $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$ .

===== ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? =====

1. L'isotope  $^{213}\text{Po}$  se désintègre en émettant une particule  $\alpha$  et devient un noyau de  $^{209}\text{Pb}$ . L'énergie totale libérée est la somme de l'énergie de la particule  $\alpha$  et de l'énergie de recul  $E_{\text{recul}}$  du noyau-fils. Si  $M$  est la masse de ce dernier,  $V$  sa vitesse, on a  $m_\alpha v_\alpha + MV = 0$ , d'où  $E_{\text{recul}} = \frac{1}{2}M(\frac{m_\alpha}{M}v_\alpha)^2$ . L'énergie totale  $\Delta E$  libérée par la réaction est donc  $\frac{1}{2}m_\alpha v_\alpha^2(1 + \frac{m_\alpha}{M})$ , soit  $8,34 \times \frac{213}{209} \simeq 8,5 \text{ MeV}$ .
2. La photographie montre clairement que toutes les particules parcourent la *même distance*, à de très petites fluctuations près. Selon les explications fournies Tome I, p. 37, il s'agit donc de particules  $\alpha$ .
3. Par définition de la période radioactive  $T$ , on a  $N(T) = \frac{N_0}{2}$ , d'où  $e^{-\lambda T} = \frac{1}{2}$ , soit  $e^{-\lambda t} \equiv (e^{-\lambda T})^{t/T} = (\frac{1}{2})^{t/T} = 2^{-t/T}$ . L'intervalle de temps  $t_1$  au bout duquel l'activité de l'échantillon est passée de  $352 \text{ s}^{-1}$  à  $10 \text{ mn}^{-1}$  est donc tel que :

$$\frac{t_1}{T} = \frac{\ln(60 \times 352/10)}{\ln 2} \simeq 11 \iff \boxed{t_1 \simeq 33 \text{ mn}}$$

4.  $1 \text{ cm}^3$  de  $^{239}\text{Pu}$  a une masse de 19 g ; au départ, il y a donc  $N_0 = \frac{19}{239} \mathcal{N}$  noyaux actifs ; la population à l'instant  $t$  est  $N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$ .

Comme 1 an  $\ll$  24 000 ans, le nombre de désintégrations,  $N_0(1 - e^{-\lambda t})$  est à (très) peu près  $N_0\lambda t$ , soit  $\frac{19}{239} \mathcal{N} \ln 2 \frac{t}{T}$  ; chaque désintégration fournit l'énergie  $E_\alpha$ . L'énergie libérée au bout d'un an est donc :

$$\frac{19}{239} \times 6 \times 10^{23} \times 0,693 \frac{1}{24\,000} \times 5,3 \times 1,6 \times 10^{-19} \times 10^6 \text{ J} \simeq 1\,170 \text{ kJ} \simeq 280 \text{ kcal} .$$

## 2.3 Mesure du nombre d'Avogadro

Une source radioactive émettant de façon isotrope un rayonnement  $\alpha$  est située à la distance  $D = 2 \text{ m}$  d'un détecteur muni d'une fenêtre circulaire F de rayon  $r = 1 \text{ cm}$  ; l'activité de la source est  $A = 1,25 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$  (voir fig. 2.2).

En  $n = 30$  jours<sup>1</sup>, on recueille dans l'enceinte du détecteur un volume  $v$  d'hélium égal à  $70 \text{ mm}^3$  (mesuré dans les conditions normales). Donner l'expression du nombre d'Avogadro,  $\mathcal{N}$ , en fonction de  $A$ ,  $D$ ,  $r$ ,  $n$ ,  $v$  et  $V_0 = 22,4$  litres, et le calculer numériquement.

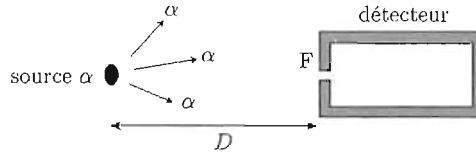


Figure 2.2: Schéma de l'expérience permettant de trouver  $\mathcal{N}$  par étude d'une source radioactive.

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

Le nombre de particules  $\alpha$  rentrant dans le détecteur par seconde est  $\frac{\pi r^2}{4\pi D^2} A$  ; le nombre reçu en  $n$  jours est donc  $86\,400 n \frac{r^2}{4D^2} A$ . Chaque particule  $\alpha$  donne un atome d'hélium après recombinaison ; par référence avec le volume molaire normal  $V_0$ , on a donc  $\frac{v}{V_0} \mathcal{N} = 86\,400 n \frac{r^2}{4D^2} A$ , d'où :

$$\mathcal{N} = 86\,400 n \frac{V_0}{v} \frac{r^2}{4D^2} A \simeq 6,5 \times 10^{23}$$

## 2.4 Chaînes radioactives

1. Soit la suite de réactions nucléaires  $A \rightarrow B \rightarrow C$  où  $C$  est un isotope stable.  $\lambda_A$  et  $\lambda_B$  sont les constantes relatives à  $A$  et  $B$ ,  $N_A(t)$  et  $N_B(t)$  les nombres de noyaux non-désintégrés à l'instant  $t$ .

<sup>1</sup>La durée de la mesure est très petite par rapport à la période de la source.

(a) Trouver  $N_A(t)$  et  $N_B(t)$  sachant qu'à l'instant pris comme origine, seule l'espèce A est présente en nombre égal à  $N_{A0}$ . À quel instant  $t_{max}$   $N_B$  est-il maximum ?

(b) Examiner en détail les cas particuliers :

i.  $\lambda_A < \lambda_B$  mais du même ordre de grandeur ; montrer en particulier qu'il existe un *équilibre transitoire* où  $\lambda_A N_A = \lambda_B N_B$  ;

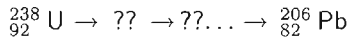
ii.  $\lambda_A \ll \lambda_B$  (exemple : A est de l'uranium  $^{238}\text{U}$ ,  $T_A = 4,5 \times 10^9$  ans, B est du thorium  $^{234}\text{Th}$ ,  $T_B = 24$  jours) ; une telle situation conduit à ce qui est appelé l'*équilibre séculaire* ;

iii.  $\lambda_A \gg \lambda_B$ .

(c) On suppose que  $\lambda_A < \lambda_B$ . Montrer qu'au bout d'un certain temps (à préciser), le rapport  $\frac{N_A}{N_B}$  est quasiment constant.

(d) Calculer  $t_{max}$  dans le cas où : A est du polonium  $^{218}_{84}\text{Po}$ , période = 3 mn (RaA) ; B est l'isotope  $^{214}_{82}\text{Po}$ , période = 27 mn (RaB). Comment s'appelle la radioactivité engendrant B ? Identifier C sachant que B se désintègre suivant la radioactivité  $\beta$ .

2. Au bout d'une suite de réactions (filiation radioactive), l'uranium 238 fournit du plomb 206 :



où tous les ?? ont une période très courte par rapport à celle de l'uranium. Un échantillon de 1 g de granite contient 0,16  $\mu\text{g}$  de  $^{238}\text{U}$  et 0,13  $\mu\text{g}$  de  $^{206}\text{Pb}$ . Estimer l'âge du minerai ( $T_U = 4,5$  milliards d'années).

3. Une source radioactive contient initialement  $N_0$  noyaux excités. La probabilité pour qu'un noyau excité à  $t = 0$  soit encore excité à l'instant  $t$  est  $p(t) = e^{-\lambda t}$ . Soit  $F_n(t)$  la probabilité pour qu'il y ait  $n$  noyaux survivants à l'instant  $t$  ( $0 \leq n \leq N_0$ ) ; on a :

$$F_n(t) = C_{N_0}^n [p(t)]^n [1 - p(t)]^{N_0 - n} \quad (\text{loi binomiale}) \quad (2.2)$$

(a) Trouver  $\langle N \rangle(t)$ , valeur moyenne<sup>2</sup> du nombre de survivants à l'instant  $t$ .

(b) Trouver l'écart  $\Delta N(t) = \sqrt{\langle N^2 \rangle(t) - [\langle N \rangle(t)]^2}$  et analyser le comportement du rapport  $\frac{\Delta N}{\langle N \rangle}$  pour  $t \ll \lambda^{-1}$  et  $t \gg \lambda^{-1}$ .

===== ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? =====

·1. Il s'agit de l'exemple le plus élémentaire de *filiation radioactive* qui, malgré sa simplicité, est assez riche pour permettre la mise en évidence de différents régimes de grande importance en pratique.

<sup>2</sup>ou : espérance mathématique.

- (a) La dynamique des populations est décrite par un système d'équations différentielles que l'on obtient en faisant le *bilan* de ce qui se passe entre deux instants  $t$  et  $t + \delta t$  aussi voisins que l'on veut ; on a d'abord  $\delta N_A(t) = -(\lambda_A \delta t) N_A$ , puis  $\delta N_B(t) = +(\lambda_A \delta t) N_A - (\lambda_B \delta t) N_B$ , et enfin  $\delta N_C(t) = +(\lambda_B \delta t) N_B$ . Chaque facteur  $(\lambda_I \delta t)$  représente la probabilité de réaction de l'espèce I entre les deux instants ; les variations des nombres  $N_I$  en résultent, pourvu que l'on assimile les nombres d'individus avec leurs valeurs moyennes, en s'appuyant sur une loi des grands nombres<sup>3</sup>. En divisant par  $\delta t$  et en prenant la limite  $\delta t \rightarrow 0$ , on en déduit le système différentiel :

$$\boxed{\frac{dN_A}{dt} = -\lambda_A N_A \quad \frac{dN_B}{dt} = \lambda_A N_A - \lambda_B N_B \quad \frac{dN_C}{dt} = +\lambda_B N_B}$$

la somme des trois  $N_I(t)$  est bien constante, comme il se doit (elle vaut  $N_{A0}$ ). Avec la condition initiale prescrite (à l'instant pris comme origine, seule l'espèce A est présente), on en déduit d'abord  $N_A(t) = N_{A0} e^{-\lambda_A t}$ , puis :

$$N_B(t) = \frac{\lambda_A}{\lambda_B - \lambda_A} N_{A0} (e^{-\lambda_A t} - e^{-\lambda_B t}) . \quad (2.3)$$

$N_B(t)$  part de zéro linéairement,  $N_B(t) \simeq \lambda_A t N_{A0}$ , puis passe par un maximum à l'instant  $t_{\max} = \frac{1}{\lambda_B - \lambda_A} \ln \frac{\lambda_B}{\lambda_A}$  et finalement décroît exponentiellement aux grands temps. Enfin :

$$N_C(t) = \frac{1}{\lambda_B - \lambda_A} N_{A0} [\lambda_B (1 - e^{-\lambda_A t}) - \lambda_A (1 - e^{-\lambda_B t})] . \quad (2.4)$$

$N_C(t)$  démarre quadratiquement et tend vers  $N_{A0}$ . On a aussi :

$$\frac{N_B}{N_A} = \frac{\lambda_A}{\lambda_B - \lambda_A} [1 - e^{-(\lambda_B - \lambda_A)t}] , \quad \frac{N_C}{N_A} = e^{\lambda_A t} - \frac{\lambda_B - \lambda_A e^{(\lambda_A - \lambda_B)t}}{\lambda_B - \lambda_A} . \quad (2.5)$$

- (b) Cas particuliers :

- i.  $\lambda_A \lesssim \lambda_B$  L'équilibre transitoire correspond à  $\lambda_A N_A = \lambda_B N_B$  et survient strictement à  $t_{\max}$  ; c'est à ce moment que l'activité de B est maximum.
- ii.  $\lambda_A \ll \lambda_B$   
Tant que  $t \lesssim \lambda_A^{-1}$  (qui est donc un temps géologique) :

$$\frac{N_B}{N_{A0}} \simeq \frac{\lambda_A}{\lambda_B} (1 - e^{-\lambda_B t}) ,$$

le rapport  $\frac{N_B}{N_{A0}}$  exhibe un très long plateau pour  $t \gtrsim \lambda_B^{-1}$  : c'est l'équilibre séculaire (qui dure pendant des siècles) – voir fig. 2.3 –, où  $\frac{N_B}{N_{A0}}$  est pratiquement constant et égal à  $\frac{\lambda_A}{\lambda_B}$ .

<sup>3</sup>Comme discuté dans le Tome I, les  $N_I$  sont en réalité les valeurs moyennes des *variables aléatoires* mesurant les populations de chaque espèce à l'instant considéré – voir section 2.2.

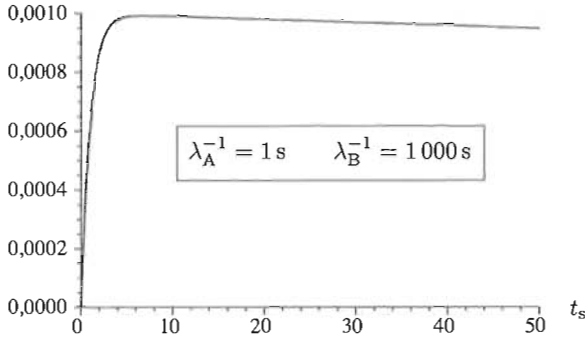


Figure 2.3: Variation du rapport  $\frac{N_B}{N_{A0}}$  dans le cas  $\lambda_A \ll \lambda_B$ , montrant le plateau caractéristique de l'équilibre séculaire ; avec le choix de  $\lambda_B$ , le temps en abscisse est en secondes.

iii.  $\lambda_A \gg \lambda_B$  Dans ce cas, la population de B monte très vite sur une échelle de temps  $\lambda_A^{-1}$ , avant de décliner à l'échelle  $\lambda_B^{-1}$  : on a à peine le temps de voir A qui disparaît très vite.

(c) L'expression (2.5) montre que quand  $t \gg \frac{1}{\lambda_B - \lambda_A}$ , le rapport  $\frac{N_B}{N_A}$  a quasiment atteint sa valeur finale et vaut à peu près  $\frac{\lambda_A}{\lambda_B - \lambda_A}$ .

(d)  $t_{\max} = \frac{1}{\ln 2} \frac{1}{\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}} \ln \frac{T_A}{T_B}$  ; si A est du polonium  $^{218}_{84}\text{Po}$ , et B l'isotope  $^{214}_{82}\text{Po}$ ,  
 $t_{\max} = \frac{1}{\ln 2} \frac{3 \times 27}{3 - 27} \ln \frac{3}{27} \simeq 10,7 \text{ mn} \simeq 10 \text{ mn } 42 \text{ s}$ .

La radioactivité engendrant B est du type  $\alpha$ . Le nombre de charge de C est  $Z = 82 + 1 = 83$ , c'est du bismuth (plus précisément, c'est l'isotope  $^{214}_{83}\text{Bi}$ ).

2. L'uranium 238 joue le rôle de A de l'exercice précédent, le plomb 206 celui de C, tous les ??? sont rassemblés dans B ; on est dans le cas  $\lambda_B \gg \lambda_A$ . À l'instant du dosage, les nombres de noyaux d'uranium et de plomb sont respectivement  $N_U = \frac{0,16 \times 10^{-6}}{238} \mathcal{N}$  et  $N_{Pb} = \frac{0,13 \times 10^{-6}}{206} \mathcal{N}$  ; leur rapport est donc  $\frac{13 \times 238}{16 \times 206} \simeq 0,94$ . Selon (2.4), avec  $\lambda_A \equiv \lambda_U \ll \lambda_B \equiv \lambda_{???}$ , on a approximativement :

$$N_{Pb} \simeq \frac{1}{\lambda_{???}} N_{U0} [\lambda_{???} (1 - e^{-\lambda_U t})] \iff \frac{N_{Pb}(t)}{N_U(t)} \simeq e^{\lambda_U t} - 1 ,$$

soit  $e^{\lambda_U t} = 1,94$  et  $t = \frac{\ln 1,94}{\ln 2} T_U \simeq 4,3$  milliards d'années.

3. On retrouve la loi binomiale rencontrée à propos de la *marche de l'ivrogne* (voir p.8). Les calculs se transposent immédiatement, et on trouve :

(a)  $\langle N \rangle(t) = N_0 e^{-\lambda t} \equiv$  espérance mathématique du nombre de survivants à l'instant  $t$  ;

(b) écart  $\Delta N(t) = \sqrt{N_0} e^{-\lambda t} (1 - e^{-\lambda t})$ . Le rapport  $\frac{\Delta N}{\langle N \rangle}$  vaut donc  $\langle N \rangle^{-\frac{1}{2}} \sqrt{1 - e^{-\lambda t}}$ , soit à peu près  $N_0^{-\frac{1}{2}}$  pour  $t \ll \lambda^{-1}$ , et environ  $N_0^{-\frac{1}{2}} e^{+\lambda t/2}$  pour  $t \gg \lambda^{-1}$  : les *fluctuations relatives* divergent toujours aux grands temps, d'où la possibilité de *bouffées* dangereuses, même avec une très vieille source.



2.  $dE = -E_1 v n \sigma dt$  ;  $dE$  est aussi égal à  $M v \frac{dv}{dt}$ , d'où l'équation différentielle satisfaite par la vitesse  $\frac{dv}{dt} = -k\sigma$  où  $k = \frac{nE_1}{M}$ . Comme dit dans l'énoncé,  $\sigma$  est une fonction de la vitesse de la particule  $\alpha$ .
3. Avec l'hypothèse  $\sigma = av^\beta$ , l'intégration de l'équation différentielle donne :

$$v(t) = v_0 \left[ 1 - (1 - \beta)ka v_0^{\beta-1} t \right]^{\frac{1}{1-\beta}} \quad (2.6)$$

Si  $\beta > 1$ , la vitesse s'annule seulement à l'infini ; or on sait que les  $\alpha$  "s'arrêtent" (en fait : sont thermalisées) au bout d'un temps fini, après avoir parcouru une distance finie, presque parfaitement déterminée (au sens où leurs fluctuations statistiques sont très petites). L'hypothèse sur  $\sigma$  n'est donc physiquement sensée que si  $\beta < 1$ .

4.  $t_1 = \frac{v_0^{1-\beta}}{(1-\beta)ka}$ .
5. La distance  $l$  parcourue est égale à  $\int_0^{t_1} v(t) dt$  ; le calcul de l'intégrale avec l'expression (2.6) donne  $l = \frac{v_0^{2-\beta}}{(2-\beta)ka}$ .
6. Du résultat expérimental  $l = Av_0^3$ , on déduit :

$$\beta = -1, \quad A = \frac{1}{3ak}, \quad v(t) = \sqrt{v_0^2 - \frac{2t}{3A}} \quad (2.7)$$

7.  $\sigma(v) \propto \frac{1}{v}$  : plus la vitesse est petite, plus la particule  $\alpha$  a le temps d'interagir avec une molécule donnée, et donc plus la probabilité d'ionisation de celle-ci est élevée. En traitant l'air comme un gaz parfait ( $PV = Nk_B T$ ), on a  $n = \frac{P}{k_B T}$  ; l'expression de  $\sigma(v_0)$  est alors :

$$\sigma(v_0) = \frac{Mk_B T}{3AP E_1 \sqrt{\frac{2E_0}{M}}} :$$

l'application numérique donne  $\sigma(v_0) \simeq 9 \times 10^{-20} \text{ m}^2 = 9 \text{ \AA}^2$ , de l'ordre du carré d'une longueur atomique.

8.  $t_{\frac{1}{2}} = \frac{v_0^2}{2ak} \left( 1 - \frac{1}{2^{2/3}} \right)$ .
9. Le nombre de paires d'ions créées sur la première moitié du parcours d'une particule  $\alpha$  est  $\frac{E_0 - E(t_{1/2})}{E_1}$  ;  $E(t_{1/2}) = \frac{1}{2} M v^2(t_{1/2}) = \frac{1}{2} M v_0^2 \frac{1}{2^{2/3}}$ , d'où  $N_{1/2} = \left( 1 - \frac{1}{2^{2/3}} \right) \frac{E_0}{E_1}$  soit  $N_{1/2} \simeq 0,36 \frac{E_0}{E_1}$  : sur la première moitié de son parcours, la particule  $\alpha$  crée moins de la moitié du total des ionisations, puisque sa vitesse est alors élevée et que la section efficace est petite si la vitesse est grande.

On retiendra que le nombre de paires d'ions créées est de l'ordre de  $10^5$  : si ce nombre  $N$  est une variable essentiellement *aléatoire*, ses fluctuations (relatives) sont très faibles (elles sont  $\sim N^{-1/2}$ ) ; c'est la raison pour laquelle la distance de parcours d'une particule  $\alpha$  est presque certaine<sup>5</sup>.

<sup>5</sup> Il en va de même de la durée de parcours en voiture en ville, à condition que la distance à parcourir soit assez grande.

## 2.6 Résolution de l'équation (I-2.15) par la transformation de Laplace

Cet exercice est purement technique, et constitue un exemple simple de résolution d'une équation aux dérivées partielles utilisant la transformation de Laplace<sup>6</sup>, qui transforme celle-ci en simple équation différentielle. Soit :

$$F(z, s) \stackrel{\text{déf}}{=} \int_0^{+\infty} e^{-zt} f(t, s) dt , \quad (2.8)$$

$f(t, s)$  étant la fonction génératrice des probabilités définie en (I-2.14).

1. Combien vaut  $f(t, 1)$  ?
2. En déduire  $F(z, 1)$ .
3. La condition initiale est  $f(0, s) = s^{N_0}$  ; écrire l'équation différentielle satisfaite par la transformée de Laplace  $F(z, s)$ .
4. Trouver l'expression de la solution générale de cette équation.
5. Fixer la constante d'intégration en utilisant l'expression de  $F(z, 1)$  obtenue en 1.
6. Effectuer la transformation de Laplace inverse pour retrouver l'expression (I-2.17) de  $f(t, s)$ .

===== ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? =====

1. Par définition  $f(t, 1)$  est la somme des probabilités et vaut donc 1.
2.  $F(z, 1) = \int_0^{+\infty} e^{-zt} dt = \frac{1}{z}$ .
3. On sait que si  $f(t)$  a pour transformée de Laplace  $F(z)$ , la transformée de Laplace de la dérivée  $f'(t)$  est égale à  $zF(z) - f(0)$ . En utilisant ce résultat, l'équation transformée satisfaite par  $F(z, s)$  est  $zF(z, s) - s^{N_0} = \lambda(1-s) \mathcal{L}\left[\frac{\partial f}{\partial s}\right]$ . On voit sur (2.8) que  $\mathcal{L}\left[\frac{\partial f}{\partial s}\right] = \frac{\partial F}{\partial s}$ , d'où l'équation différentielle satisfaite par  $F(z, s)$  :

$$\frac{\partial F}{\partial s} - \frac{z}{\lambda(1-s)} F(z, s) = -\frac{s^{N_0}}{\lambda(1-s)} . \quad (2.9)$$

4. Cette équation est une équation différentielle (par rapport à la variable  $s$ ), du premier ordre, linéaire et inhomogène. La solution générale de l'équation homogène

<sup>6</sup>Pour une introduction, voir <http://www.phys.ens.fr/enseignement/fip/cours/L3.html>, ch. IX.

est proportionnelle à  $(1 - s)^{-z/\lambda}$ . Afin de “faire varier la constante”, on pose  $F(z, s) = A(s, z)(1 - s)^{-z/\lambda}$ , d'où l'équation pour la fonction  $A$  :

$$\frac{\partial A}{\partial s} = -\frac{s^{N_0}}{\lambda}(1 - s)^{(z/\lambda)-1} .$$

Pour résoudre commodément cette équation, introduisons une autre fonction  $B$  par  $B(\sigma = 1 - s, z) \stackrel{\text{dét}}{=} A(s, z)$  ;  $B(\sigma, z)$  satisfait l'équation :

$$-\frac{\partial B}{\partial \sigma} = -\frac{(1 - \sigma)^{N_0}}{\lambda}\sigma^{(z/\lambda)-1} .$$

En développant le binôme et en intégrant membre à membre, on en déduit :

$$B(\sigma, z) = \sum_{n=0}^{N_0} C_{N_0}^n \frac{(-1)^n}{z + n\lambda} \sigma^{n+\frac{z}{\lambda}} + K(z) ,$$

où  $K(z)$  est une constante d'intégration, d'où, revenant à  $A(s, z)$  puis à  $F(z, s)$  :

$$F(z, s) = \sum_{n=0}^{N_0} C_{N_0}^n \frac{(-1)^n}{z + n\lambda} (1 - s)^n + K(z)(1 - s)^{-z/\lambda} . \quad (2.10)$$

5. La fonction  $F(z, s)$  est analytique en  $s$  (c'est un polynôme !), et analytique dans tout le demi-plan  $\Re z > 0$ . On sait que  $F(z, s = 1) = \frac{1}{z}$  ; c'est aussi la valeur de la sommation au second membre de (2.10) pour  $s = 1$  ; il faut donc :

$$\lim_{s \rightarrow 1} [K(z)(1 - s)^{-z/\lambda}] = 0 \quad \forall \Re z > 0 ;$$

ceci n'est possible, quel que soit  $z$  à partie réelle positive, que si  $K(z) \equiv 0$ . En définitive :

$$F(z, s) = \sum_{n=0}^{N_0} C_{N_0}^n \frac{(-1)^n}{z + n\lambda} (1 - s)^n$$

6. La transformation de Laplace inverse effectuée terme à terme sur cette expression de  $F(z, s)$  donne<sup>7</sup>  $f(t, s)$  :

$$f(t, s) = \sum_{n=0}^{N_0} C_{N_0}^n (-1)^n e^{-n\lambda t} (1 - s)^n \equiv [1 - (1 - s)e^{-\lambda t}]^{N_0} ,$$

qui est bien l'expression donnée en (I-2.17).

---

<sup>7</sup>  $\mathcal{L}^{-1} \left[ \frac{f}{z+z_0} \right] = e^{-z_0 t}$ .

# Les expériences de Rutherford

## 3.1 Ordres de grandeur

1. Une particule  $\alpha$  d'énergie  $E_\alpha = 0,27 \text{ MeV}$  est diffusée à  $60^\circ$  par une feuille d'or. Quel est le paramètre d'impact,  $b$  ?
2. Lors d'une collision frontale (paramètre d'impact nul), trouver la distance minimale d'approche,  $d_{\text{min}}$ , entre un noyau (initialement immobile) de la cible et une particule  $\alpha$  d'énergie initiale  $E_\alpha = 0,4 \text{ MeV}$  selon que :
  - (a) la cible est du plomb métallique ( $Z_{\text{Pb}} = 82$ ),
  - (b) la cible est du lithium gazeux  ${}^7\text{Li}$  ( $Z_{\text{Li}} = 3$ ).
3. Sachant que le rayon du noyau est de quelques Fermi ( $1 \text{ F} = 10^{-15} \text{ m}$ ), au-delà de quelle énergie incidente  $E_0$  le calcul de Rutherford devient-il insuffisant (raisonner dans le cas d'une collision frontale) ?
4. Des particules  $\alpha$  d'énergie  $E_\alpha = 6 \text{ MeV}$  sont diffusées par une feuille d'or d'épaisseur  $l$ . Soit  $\varepsilon$  la fraction de particules diffusées sous un angle  $\theta$  supérieur à  $\theta_0$ . Trouver l'expression de  $l$  et faire l'application numérique.

$$\rho_{\text{Au}} = 19 \text{ g/cm}^3, Z_{\text{Au}} = 79, M_{\text{Au}} = 197 \text{ g}, \mathcal{N} \simeq 6 \times 10^{23}, \theta_0 = 60^\circ, \varepsilon = 2 \times 10^{-5}.$$

===== ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? =====

1. On sait que  $\tan \frac{\theta}{2} = \frac{qQ}{4\pi\epsilon_0 b} \frac{1}{2E_0}$  (voir éq. (I-3.37)), d'où  $b = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{\text{Au}}}{E_0 \tan \frac{\theta}{2}}$ , soit :

$$b = (1,6 \times 10^{-19})^2 \times 9 \times 10^9 \frac{79}{0,27 \times 10^6 \times 1,6 \times 10^{-19} \times \frac{1}{\sqrt{3}}} \simeq 730 \text{ F} .$$

2. Si la cible (de nombre de charge  $Z$ ) est rigidement liée à un système de masse infinie, elle reste immobile. La conservation de l'énergie n'implique alors que le projectile (de masse  $m$ , de vitesse initiale  $v_0$ ) et s'écrit  $E_0 = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{2Ze^2}{r}$ . Au point d'approche minimale lors d'une collision frontale, la vitesse du projectile s'annule, et il reste  $E_0 = \frac{2Ze^2}{d_{\min}}$  ( $q_\alpha = 2|e|$ ), d'où :

$$\boxed{d_{\min} = \frac{2Ze^2}{E_0}} \quad (3.1)$$

C'est la situation pour une cible de plomb métallique, avec l'hypothèse du réseau rigide ; numériquement,  $d_{\min} = 590 \text{ F}$ .

Pour une cible (de masse  $M$ ) à l'état gazeux, il faut tenir compte de son recul ; si elle est initialement immobile, la conservation de l'énergie s'écrit :

$$\frac{1}{2}(m + M)\vec{V}_G^2 + \frac{1}{2}\frac{mM}{m + M}\vec{v}^2 + \frac{2Ze^2}{r} = E_0 \equiv \frac{1}{2}mv_0^2 ,$$

où  $\vec{V}_G$  est la vitesse du centre de gravité, qui est une constante et vaut aussi  $\frac{m\vec{v}_0}{m+M}$ . Au point d'approche minimale, la vitesse relative  $\vec{v}$  s'annule, et il reste :

$$\frac{1}{2}(m + M)\left(\frac{m\vec{v}_0}{m + M}\right)^2 + \frac{2Ze^2}{d_{\min}} = \frac{1}{2}mv_0^2 \quad \iff \quad \boxed{d_{\min} = \frac{2Ze^2}{E_0} \left(1 + \frac{m}{M}\right)}$$

La distance minimale d'approche est plus grande quand la cible peut reculer, puisqu'une partie de l'énergie cinétique du projectile est consommée pour déplacer celle-ci. Avec  $\frac{m}{M} = 0$  ( $M$  infinie), on retrouve bien la formule (3.1). Pour le lithium gazeux, l'application numérique donne  $d_{\min} = 34 \text{ F}$ .

3. Le calcul de Rutherford devient incorrect quand la distance minimale d'approche devient de l'ordre du rayon nucléaire puisqu'alors la particule  $\alpha$  entre dans le domaine d'action de l'interaction forte. Pour un ordre de grandeur, on peut se contenter de considérer le cas d'une collision frontale avec une cible immobile ; en choisissant  $d_{\min} \sim 1 \text{ F}$ , l'énergie à partir de laquelle les forces nucléaires commencent à se manifester est  $E_0 = \frac{2Ze^2}{d_{\min}} \sim 9 \times 10^9 \frac{2Z(1,6 \times 10^{-19})^2}{10^{-15}} \text{ J} \sim 3 \text{ Z MeV}$ .
4. Avec une seule cible, le nombre de collisions est  $nv_0\sigma_d(\theta)d\Omega$  ; si la feuille a une épaisseur  $l$  et une densité  $n_c$ , le nombre de cibles soumises à un faisceau de projectiles cylindrique de section  $S$  est égal à  $n_cSl$ . Le nombre total de collisions est donc  $n_cSl\nu_0\sigma_d(\theta)d\Omega$  ;  $\nu_0S$  étant le courant incident, le taux de collision dans la direction  $\theta$  est  $\varepsilon_d(\theta) \stackrel{\text{def}}{=} n_c l \sigma_d(\theta)$ . Le taux de diffusion dans un angle compris entre  $\theta_0$  et  $\pi$  est donc l'intégrale :

$$\varepsilon_{\theta_0} = \int_{\theta_0}^{\pi} \varepsilon_d(\theta) d\Omega = n_c l \int_{\theta_0}^{\pi} \sigma_d(\theta) d\Omega ,$$

où  $\sigma_d(\theta)$  est donnée par la formule de Rutherford. L'intégrale se calcule sans peine et on trouve  $\varepsilon_{\theta_0} = \pi n_c l \frac{Z^2 e'^4}{E_0^2} \cot^2 \frac{\theta_0}{2}$ . La mesure de  $\varepsilon_{\theta_0}$  est une façon de

trouver l'épaisseur  $l$  de la cible. Pour l'application numérique proposée, on utilise  $n_c = \frac{\rho_{Au}}{M_{Au}/N}$ , d'où :

$$l = \frac{\epsilon_{\theta_0} M_{Au} E_0^2}{\pi \rho_{Au} \mathcal{N} (Ze')^2} \tan^2 \frac{\theta_0}{2}$$

avec les valeurs numériques indiquées, on trouve  $l \simeq 0,1 \mu\text{m}$ .

### 3.2 Collision élastique de deux particules

On considère la collision élastique de deux particules ponctuelles, sans structure interne, de masses  $m_1$  et  $m_2$ . Les impulsions initiales et finales sont notées respectivement  $\vec{p}_i$  et  $\vec{p}'_i$ .

1. Écrire les équations de conservation pour l'énergie et l'impulsion.
2. Dans toute la suite, on se place dans la situation où la particule 2 (cible) est initialement au repos. La conservation de l'impulsion se traduit géométriquement comme indiqué sur la fig. 3.1 à gauche. Calculer les  $\vec{p}'_i$  en fonction de  $p_1$ ,  $x = AH$  et  $y = BH$ .



Figure 3.1: Géométrie utilisée dans l'exercice 3.2.

3. En déduire que le point B se trouve sur un cercle dont on précisera le centre et le rayon  $R$ .
4. L'angle  $\theta$  entre les impulsions après collision dépend de la redistribution de l'énergie entre le projectile et la cible. Toutefois, que se passe-t-il dans le cas particulier  $m_1 = m_2$  ?
5. Un faisceau de noyaux de deutérium de haute énergie (quelques MeV) est envoyé à travers une vapeur atomique formée d'un mélange isotopique d'hydrogène naturel à la température ambiante.
  - (a) Expliquer pourquoi cette situation relève bien de l'analyse théorique précédente.
  - (b) Représenter les trois types de collisions à l'aide de schémas du type indiqué sur la fig. 3.1 à droite, en précisant dans chaque cas les valeurs possibles de l'angle  $\theta$ .

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

Pour une collision entre deux particules ponctuelles sans structure interne, la seule énergie à prendre en compte est l'énergie cinétique ; pour une collision élastique, cette énergie est la même avant et après collision.

1.  $\vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{p}'_1 + \vec{p}'_2$  ,  $\frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} = \frac{\vec{p}'_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}'_2^2}{2m_2}$ .
2. Par le théorème de Pythagore :  $\vec{p}'_1{}^2 = (p_1 - x)^2 + y^2$ ,  $\vec{p}'_2{}^2 = x^2 + y^2$ .
3. En reportant ces expressions dans la conservation de l'énergie (avec  $\vec{p}_2 = 0$ ), on a  $\frac{\vec{p}'_1{}^2}{2m_1} = \frac{(p_1 - x)^2}{2m_1} + \frac{x^2 + y^2}{2m_2}$ , soit  $(x - \frac{m_2}{m_1 + m_2} p_1)^2 + y^2 = (\frac{m_2}{m_1 + m_2} p_1)^2$  : le point B est sur le cercle centré en  $(\frac{m_2}{m_1 + m_2} p_1, 0)$ , de rayon  $R = \frac{m_2}{m_1 + m_2} p_1$ . Si la cible est infiniment massive, on retrouve bien que les deux vecteurs  $\vec{p}$  et  $\vec{p}'$  ont même module.

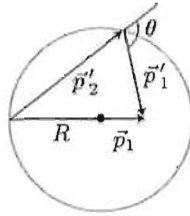


Figure 3.2: Construction géométrique traduisant la conservation de l'énergie et de l'impulsion. Le cercle de rayon  $R$  est centré en un point situé sur  $\vec{p}_1$ , à la distance  $R = \frac{m_2}{m_1 + m_2} p_1$  de l'origine de  $\vec{p}_1$ .

4. Dans le cas particulier de deux masses égales,  $\vec{p}_1$  est un diamètre du cercle lieu de B : le triangle ABC est donc rectangle. Les deux particules partent à angle droit.
5. (a) L'énergie incidente (quelques MeV) est gigantesque par rapport à l'énergie thermique des atomes de la vapeur : on peut bien considérer que les cibles sont immobiles avant collision.  
 (b) Géométriquement, on voit que l'angle  $\theta$  est compris entre 0 et  $\frac{\pi}{2}$  si l'extrémité de  $\vec{p}'_1$  est à l'extérieur du cercle (soit si  $R < \frac{p_1}{2}$ , i.e.  $m_1 > m_2$ ), entre entre  $\frac{\pi}{2}$  et  $\pi$  dans le cas contraire. Comme on l'a vu, il vaut  $\frac{\pi}{2}$  si  $R = \frac{p_1}{2}$  ( $m_1 = m_2$ ). Pour la collision  $D \rightarrow H$ ,  $m_1 = 2m_2$ , le rayon du cercle vaut  $\frac{1}{3}p_1$ ,  $\theta$  est compris entre 0 et  $\frac{\pi}{2}$  ; pour  $D \rightarrow D$ ,  $R$  vaut  $\frac{p_1}{2}$ ,  $\theta = \frac{\pi}{2}$  ; pour  $D \rightarrow T$ ,  $m_1 = \frac{2}{3}m_2$ ,  $R = \frac{3}{5}p_1$  et  $\theta$  est compris entre  $\frac{\pi}{2}$  et  $\pi$ .

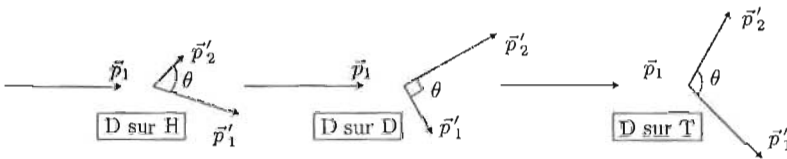


Figure 3.3: Trois exemples de collisions d'un faisceau de deutérium sur une vapeur atomique d'hydrogène naturel ; sauf dans le cas  $D \rightarrow D$  - où il vaut  $\frac{\pi}{2}$  -, l'angle  $\theta$  a été choisi arbitrairement.

### 3.3 Distance minimale d'approche pour la diffusion Rutherford

Des particules  $\alpha$  (masse  $m$ ) d'énergie  $E_0$  sont envoyées sur une cible de charge  $Z|e|$  située au point O, supposée infiniment massive. P désigne le point d'approche minimum (voir fig. 3.4).

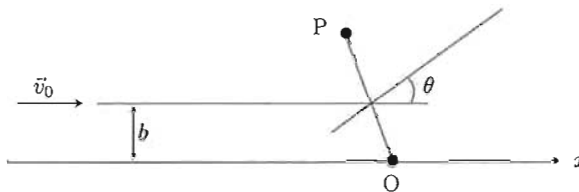


Figure 3.4: P est le point d'approche minimum.

1. Soit  $v_P$  le module de la vitesse au point P. Utiliser la constance du moment cinétique pour exprimer  $v_P$  en fonction du module  $v_0$  de la vitesse initiale, du paramètre d'impact  $b$  et de  $a = OP$ .
2. Donner l'expression de l'énergie totale,  $E$ , calculée en P.
3. Calculer  $a$  en fonction de  $b$ ,  $Ze'^2$  et  $E_0$ .
4. Examiner le cas particulier où le paramètre d'impact est nul. Retrouver directement ce résultat par la conservation de l'énergie. Tracer  $a$  en fonction de  $b$ .

===== ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? =====

1. La constance du moment cinétique donne  $mv_P a = mv_0 b$ .
2.  $E_P = \frac{1}{2}mv_P^2 + \frac{Ze'^2}{a}$ .
3. L'énergie est constante, donc  $\frac{1}{2}mv_P^2 + \frac{Ze'^2}{a} = \frac{1}{2}mv_0^2$ . En reportant  $v_P = mbv_0/a$ , on trouve l'équation du second degré pour  $a$  :  $a^2 - \frac{Ze'^2}{E_0} a - b^2 = 0$ , dont l'unique racine positive est  $\frac{Ze'^2}{2E_0} + \sqrt{\left(\frac{Ze'^2}{2E_0}\right)^2 + b^2}$ .
4. Si le paramètre d'impact est nul,  $a = \frac{Ze'^2}{E_0}$ , ce que l'on peut trouver directement en écrivant la conservation de l'énergie au départ et au moment d'approche minimum (alors la vitesse s'annule, la particule faisant demi-tour) :  $\frac{1}{2}mv_0^2 + 0 = 0 + \frac{Ze'^2}{b}$ .

Au contraire, pour un très grand paramètre d'impact ( $b \gg \frac{Ze'^2}{2E_0}$ ), on a  $a \simeq \frac{Ze'^2}{2E_0} + b$ . En pareil cas, la déviation est très faible et la distance minimale d'approche est à peine supérieure au paramètre d'impact. Le graphe est un quart d'hyperbole équilatère, minimum en  $b = 0$  et ayant pour asymptote la première bissectrice.



1. Les deux constantes du mouvement sont l'énergie  $E = \frac{1}{2}m\bar{v}^2 + V(r)$  et le vecteur moment cinétique, orthogonal au plan de la trajectoire.
2. Au point P (approche minimale), la dérivée  $\dot{r}$  est nulle, donc la vitesse au point P est perpendiculaire au rayon-vecteur. En deux points M et M' de la trajectoire, symétriques par rapport à P, les vitesses  $\vec{v}_M$  et  $\vec{v}_{M'}$  ont le même module (par la conservation de l'énergie) puisque  $r_M = r_{M'}$ . Par ailleurs, la conservation du moment cinétique donne  $mr_M v_M \sin \alpha = mr_{M'} v_{M'} \sin \alpha'$ , où les deux angles sont  $\alpha = (\vec{r}_M, \vec{v}_M)$  et  $\alpha' = (\vec{r}_{M'}, \vec{v}_{M'})$ . Il en résulte  $\sin \alpha = \sin \alpha'$  soit  $\alpha' = \alpha + k2\pi$  ou  $\alpha' = \pi - \alpha + k2\pi$ .

La première famille  $\alpha = \alpha'$  ne convient visiblement pas : elle donnerait une trajectoire s'incurvant vers la cible, alors que celle-ci a effet répulsif. Pour l'autre famille de solutions, il suffit de raisonner par continuité par référence au point P où les deux angles valent  $-\frac{\pi}{2}$  : la bonne branche en  $k$  est celle qui assure qu'au point P, on a  $\alpha = -\frac{\pi}{2}$  et  $\alpha' = -\frac{\pi}{2}$ , c'est-à-dire  $k = -1$ . En définitive, on a  $\alpha' = -\pi - \alpha$  partout, ce qui se traduit bien géométriquement par une symétrie-miroir de la trajectoire par rapport à la demi-droite OP.

3.  $J$  étant le module ( $> 0$  !) du moment cinétique, et  $\phi$  l'angle polaire du vecteur  $\vec{r}$ , on a  $J = -mr^2\dot{\phi}$ , d'où à l'envers  $\dot{\phi} = -\frac{J}{mr^2}$ . En intégrant entre  $\pm\infty$ , on en déduit :

$$\phi(+\infty) - \phi(-\infty) = -\frac{J}{m} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{r^2} dt ;$$

d'une part  $\phi(-\infty) = \pi$ , d'autre part l'angle de diffusion  $\theta$  vaut  $\pi - \phi(+\infty)$ , d'où :

$$\theta = \pi - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{J}{mr^2} dt .$$

La trajectoire étant symétrique, l'intégrale de  $-\infty$  à  $t_P$  est égale à l'intégrale de  $t_P$  à  $+\infty$ , d'où  $\theta = \pi - 2 \int_{t_P}^{+\infty} \frac{J}{mr^2} dt$ . Par ailleurs  $E = \frac{1}{2}m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\phi}^2) + V(r)$ , une combinaison qui est une constante du mouvement et vaut  $\frac{1}{2}mv_0^2$ . En utilisant  $\dot{\phi} = -\frac{J}{mr^2}$ , on peut exprimer  $\dot{r}^2 = v_0^2 - \frac{2}{m}V(r) - \frac{J^2}{m^2r^2}$  donc, pour  $t > t_P$  (quand  $r(t)$  augmente), on a  $\frac{dr}{dt} = +\sqrt{v_0^2 - \frac{2}{m}V(r) - \frac{J^2}{m^2r^2}}$ , d'où  $dt$  en fonction de  $dr$ . Notant enfin que  $J = mbv_0$  (sa valeur au départ à  $t = -\infty$ ), on trouve bien :

$$\theta = \pi - 2b \int_{OP}^{+\infty} \frac{1}{r^2 \sqrt{1 - \frac{2V(r)}{mv_0^2} - \frac{b^2}{r^2}}} dr \stackrel{\text{déf}}{=} \pi - 2\phi_0 \quad (3.5)$$

Pour un potentiel  $V(r)$  tendant vers zéro à l'infini, l'intégrale est en  $r^{-2}$  à l'infini, et existe donc toujours.

4. Pour trouver  $\sigma_d(\theta)$ , il faut connaître la relation entre le paramètre d'impact et l'angle de déviation  $\theta$ . Pour un potentiel de sphère dure,  $\theta = 0$  si  $b > a$  ; si  $b < a$ , l'expression (3.5) donne :

$$\phi_0 = b \int_{OP}^{+\infty} \frac{1}{r^2 \sqrt{1 - b^2/r^2}} dr ;$$

l'intégrale se calcule sans peine (poser  $r = \frac{b}{X}$ ), et on trouve  $\phi_0 = \text{Arcsin} \frac{b}{a}$  (ce qui est évident géométriquement...), d'où  $b = a \left| \cos \frac{\theta}{2} \right|$  et  $\left| \frac{db}{d\theta} \right| = \frac{a}{2} \left| \sin \frac{\theta}{2} \right|$ . Finalement,  $\sigma_d = \frac{b}{\sin \theta} \frac{a}{2} \left| \sin \frac{\theta}{2} \right| d\theta$  d'où :

$$\sigma_{\text{sphère dure}} = \frac{a^2}{4}$$

la section efficace différentielle est *indépendante* de l'angle.

La section efficace totale est  $\sigma \stackrel{\text{d}\acute{\text{e}}\text{f}}{=} \int_0^\pi \sigma_d(\theta) 2\pi \sin \theta d\theta = \int_0^\pi \frac{a^2}{4} 2\pi \sin \theta d\theta$ , d'où :

$$\sigma_{\text{sphère dure}} = \pi a^2$$

c'est, sans surprise, la surface du *disque* de rayon  $a$ , vue par une particule incidente.

Puisqu'ici la section différentielle ne dépend pas de l'angle, la fraction<sup>1</sup> de particules déviées entre  $\theta_1$  et  $\theta_2$  est égale simplement à  $\frac{1}{\pi}(\theta_2 - \theta_1)$  : c'est donc la moitié des particules qui est déviée entre  $\frac{\pi}{2}$  et  $\pi$ .

### 3.5 Section efficace de capture par un centre attractif

Dans le cas où la cible exerce une force *attractive* sur le projectile et si cette force est assez intense<sup>2</sup>, celui-ci peut être capturé si, pour une énergie cinétique initiale donnée  $E_0$ , le paramètre d'impact  $b$  est trop petit ou si, pour un  $b$  donné, l'énergie  $E_0$  n'est pas assez grande.

1. L'énergie potentielle du projectile dans le champ de la cible est prise sous la forme :

$$V(r) = -V_0 \left( \frac{d}{r} \right)^n \quad (r > 0) , \tag{3.6}$$

où  $r$  est la distance entre le projectile et la cible. L'énergie  $V_0 > 0$  est une mesure de la profondeur du puits de potentiel ; la longueur  $d$  est la dimension typique du puits et peut servir à définir la portée de l'interaction projectile-centre diffuseur ; on suppose par ailleurs  $n \geq 2$ .

- (a) Montrer que l'énergie mécanique du projectile peut être mise sous la forme :

$$E = \frac{1}{2} m \dot{r}^2 + V_{\text{eff}}(r) . \tag{3.7}$$

Tracer  $V_{\text{eff}}(r)$  en fonction de  $r$  ; trouver la valeur  $r_M$  pour laquelle  $V_{\text{eff}}(r)$  est maximum et établir l'expression de  $V_{\text{eff,max}} \stackrel{\text{d}\acute{\text{e}}\text{f}}{=} V_{\text{eff}}(r_M)$ .

<sup>1</sup>comptée bien sûr en ne considérant que les particules effectivement déviées ( $b < a$ ).

<sup>2</sup>Il faut donc que l'énergie potentielle varie assez vite au voisinage du centre, c'est-à-dire que l'exposant  $n$  soit assez grand.



1. (a) Le moment cinétique est une constante du mouvement  $mr^2|\dot{\phi}| = J$ , d'où l'expression de l'énergie cinétique  $\frac{1}{2}m\left[\dot{r}^2 + r^2\left(\frac{J}{mr^2}\right)^2\right]$ , qui met en évidence un terme dit *centrifuge* lié à la rotation contenue dans le moment cinétique. La fonction  $V_{\text{eff}}(r)$  est donc  $\frac{J^2}{2mr^2} - V_0\left(\frac{d}{r}\right)^n$ . Comme  $J = mbv_0$ , elle s'écrit aussi :

$$V_{\text{eff}}(r) \stackrel{\text{def}}{=} E_0\left(\frac{b}{r}\right)^2 - V_0\left(\frac{d}{r}\right)^n \quad (3.14)$$

où  $E_0 = \frac{1}{2}mv_0^2$ . Avec  $n > 2$ ,  $V_{\text{eff}}(r)$  se comporte comme  $E_0\frac{b^2}{r^2}$  pour les grandes valeurs de  $r$ , comme  $-V_0\left(\frac{d}{r}\right)^n$  pour les petites valeurs, et a donc l'allure indiquée sur la fig. 3.6.

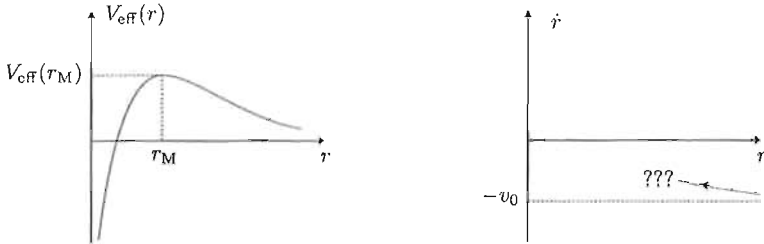


Figure 3.6: À gauche : énergie potentielle effective pour un puits attractif. À droite : début de l'orbite (phase initiale du mouvement), quelle que soit l'énergie du projectile.

Le maximum a lieu pour  $r_M = \left(\frac{nV_0}{2E_0} \frac{d^n}{b^2}\right)^{\frac{1}{n-2}}$  ; pour cette valeur de  $r$ ,  $V_{\text{eff}}$  prend sa valeur maximum :

$$V_{\text{eff,max}} \stackrel{\text{def}}{=} V_{\text{eff}}(r_M) = V_0\left(\frac{2E_0}{nV_0}\right)^{\frac{n}{n-2}} \left(\frac{n}{2} - 1\right) \left(\frac{b}{d}\right)^{\frac{2n}{n-2}} ; \quad (3.15)$$

$V_{\text{eff,max}} \nearrow$  si  $\frac{b}{d} \nearrow$  et/ou si  $\frac{2E_0}{nV_0} \nearrow$ .

- (b) La discussion peut se faire purement graphiquement, le calcul n'intervenant que pour préciser certains éléments en cas de besoin. Tout repose sur l'expression de l'énergie, qui est une constante du mouvement :

$$\frac{1}{2}m\dot{r}^2 + V_{\text{eff}}(r) = E_0 \equiv \frac{1}{2}mv_0^2 ,$$

où  $V_{\text{eff}}(r)$  est donnée en (3.14) ; ceci permet d'écrire :

$$\dot{r} = \pm v_0 \sqrt{1 - \frac{V_{\text{eff}}(r)}{E_0}} ,$$

où le signe à choisir dépend de la phase du mouvement considérée (voir ci-dessous). Dans la phase initiale du mouvement,  $r$  décroît, donc  $\dot{r} < 0$  ;

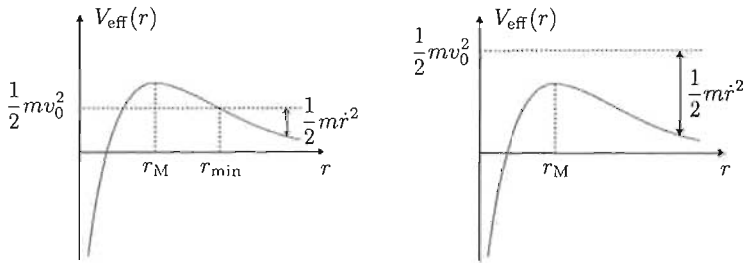


Figure 3.7: Les deux cas possibles selon que l'énergie est plus petite (à gauche) ou plus grande (à droite) que la valeur maximum de l'énergie potentielle effective.

l'orbite dans le plan  $(r, \dot{r})$  démarre donc dans tous les cas en “décollant” de l'asymptote horizontale à la hauteur  $-v_0$  pour  $\dot{r}$  (voir fig. 3.6, à droite).

L'énergie étant constante, et égale à  $\frac{1}{2}mv_0^2$ , la quantité  $\frac{1}{2}m\dot{r}^2$  se lit sur le graphe de  $V_{\text{eff}}$  : pour une valeur de  $r$  donnée, c'est la distance verticale entre la courbe de  $V_{\text{eff}}(r)$  et la droite horizontale d'ordonnée  $\frac{1}{2}mv_0^2$ . D'où les deux cas à considérer, représentés sur la fig. 3.7 :

- i.  $E_0 < V_{\text{eff,max}}$  (fig. 3.7 à gauche)

Le mouvement est visiblement limité à  $r \geq r_{\text{min}}$  (la région  $r < r_{\text{min}}$  est *interdite classiquement*). La vitesse radiale  $\dot{r}$  commence par croître (mais décroît en valeur absolue : le projectile ralentit) ; en  $r_{\text{min}}$ ,  $\dot{r}$  s'annule, puis devient positif : le projectile continue sur sa lancée et repart à l'infini. L'orbite a l'allure indiquée sur la fig. 3.8, à gauche, il n'y a pas capture. La tangente est visiblement verticale en  $r_{\text{min}}$  : la figure 3.7 (à gauche) montre clairement que  $\dot{r}^2$  s'annule linéairement, donc  $\dot{r} \propto \sqrt{r - r_{\text{min}}}$ , d'où l'aspect local parabolique près de  $r_{\text{min}}$ . L'orbite dans l'espace des phases a l'allure représentée à gauche sur la fig. 3.8.

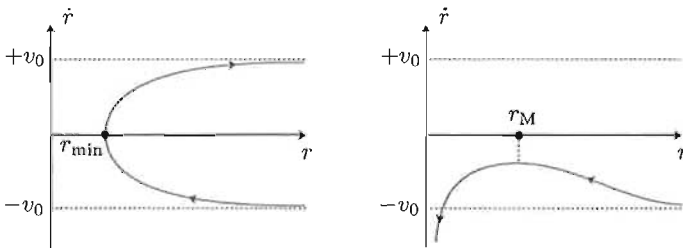


Figure 3.8: Quand l'énergie est plus petite que  $V_{\text{eff,max}}$ , il n'y a pas capture (à gauche). Dans le cas contraire (à droite) la capture a lieu.

- ii.  $E_0 > V_{\text{eff,max}}$  (fig. 3.7 à droite)

Dans ce cas,  $\dot{r}$  augmente jusqu'à  $r = r_M$  puis décroît et diverge en  $r = 0$  : le projectile se précipite sur le centre, il y a capture. L'orbite correspondante est représentée à droite sur la fig. 3.8.

- (c) La capture se produit si  $E_0 > V_{\text{eff, max}}$  ; comme  $n > 2$ ,  $V_{\text{eff, max}}$  est une certaine fonction de  $b$ ,  $V_{\text{eff, max}}(b)$ , qui décroît si  $b$  décroît (voir l'expression (3.15)) : pour une énergie  $E_0$  donnée,  $V_{\text{eff, max}}$  finit par devenir plus petit que  $E_0$  quand on diminue le paramètre d'impact<sup>5</sup>.

Le seuil  $b_{\text{max}}$  au-dessous duquel il y a capture est donc fixé par l'équation  $V_{\text{eff, max}}(b) = E_0$ . L'expression de  $b_{\text{max}}$  s'obtient en résolvant cette équation, et on trouve :

$$b_{\text{max}} = d \frac{n^{1/2}}{(n-2)^{\frac{n-2}{2n}}} \left( \frac{V_0}{2E_0} \right)^{\frac{1}{n}} .$$

- (d) Clairement, la section efficace totale de capture,  $\sigma_{\text{capture}}$ , est égale à  $\pi b_{\text{max}}^2$  :

$$\sigma_{\text{capture}} = \pi d^2 \frac{n}{(n-2)^{\frac{n-2}{n}}} \left( \frac{V_0}{2E_0} \right)^{\frac{2}{n}}$$

Le cas  $n = 2$  s'obtient en examinant la limite  $\lim_{n \rightarrow 2} (n-2)^{\frac{n-2}{n}}$ , qui est  $1^{\frac{1}{2}}$ , soit 1 ; d'où  $\sigma_{\text{capture, } n=2} = \pi d^2 \frac{V_0}{E_0}$ . Dans ce cas,  $V_{\text{eff, } n=2} = (E_0 b^2 - V_0 d^2)^{\frac{1}{2}}$  n'a pas de maximum, et tend vers  $+\infty$  (resp.  $-\infty$ ) si  $(E_0 b^2 - V_0 d^2) > 0$  (resp.  $< 0$ ) : il y capture si  $E_0 b^2 < V_0 d^2$ , et pas de capture dans le cas contraire.

Tant que  $n \geq 2$ , la section efficace diverge à énergie nulle, et tend vers zéro à haute énergie.

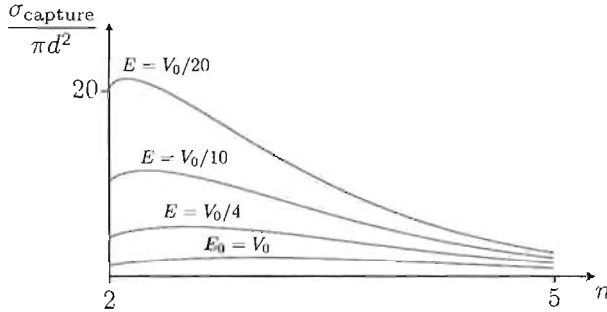


Figure 3.9: Variation en fonction de  $n$  de la section efficace de capture, pour plusieurs valeurs de l'énergie initiale du projectile.

Quand  $n < 2$  (c'est notamment le cas du potentiel coulombien pour lequel  $n = 1$ ), la fonction  $V_{\text{eff}}$  change d'allure qualitativement : elle tend vers  $+\infty$  quand  $r$  tend vers zéro ; il ne peut donc jamais y avoir de capture, sauf bien sûr si  $J = 0$  (auquel cas d'ailleurs, il y a toujours capture quel que soit  $n$ ). Ce résultat extrême ne vaut qu'en Dynamique galiléenne : dans un cadre relativiste, un puits Coulombien peut capturer le projectile si le moment cinétique  $J$  de celui-ci est plus petit qu'une certaine quantité finie, à savoir si  $J < \frac{e^2}{c} \equiv \alpha \hbar$  (voir Tome I, sous-section 7.3.3).

<sup>5</sup>Inversement, il y a capture si à  $b$  fixé, l'énergie  $E_0$  est trop petite.

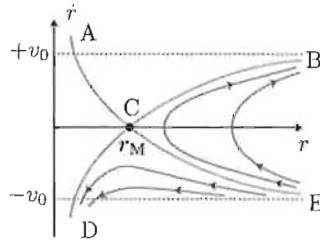


Figure 3.10: Les deux types d'orbites, situées dans les deux régions dont la séparatrice est formée des deux courbes ACB et DCE.

Dans le plan des phases, chaque orbite est paramétrée par la valeur de l'énergie  $E_0$ . Les deux types d'orbites sont dans deux régions adjacentes, dont la frontière commune est la *séparatrice*, courbe formée par les deux lignes  $\pm \sqrt{\frac{2}{m}[V_{\text{eff}}(r_M) - V_{\text{eff}}(r)]}$  (arcs ACB et DCE).

Quand il y a capture, le projectile décrit une spirale convergeant vers le centre, et tourne autour de plus en plus vite puisque, par  $mr^2\dot{\phi} = J$ , plus  $r$  est petit, plus  $\dot{\phi}$  est grand.

2. (a) À l'intérieur du faisceau cylindrique de rayon  $R$ , la densité est supposée uniforme ; une particule donnée a donc une probabilité constante de se trouver à la distance donnée  $b$  de l'axe du faisceau. La densité de probabilité  $f(b)$  est donc constante ; comme il faut (normalisation)  $\int_0^R f(b) 2\pi b db = 1$ , soit  $\pi R^2 f(b) = 1$ , on a  $f(b) = \frac{1}{\pi R^2}$ .
- (b) La condition de capture pour  $n = 2$  est  $V_0 d^2 > \frac{1}{2} m v_0^2 b^2$ , soit  $v_0 < \frac{d}{b} \sqrt{\frac{2V_0}{m}}$ , quantité notée  $v_{0 \text{ min}}$  ; il en résulte que la probabilité de capture à  $b$  fixé est  $\int_0^{v_{0 \text{ min}}} g(v_0) dv_0$ . Au total, la probabilité de capture est :

$$\eta = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R 2\pi b db \int_0^{v_{0 \text{ min}}} g(v_0) dv_0$$

- (c) Avec  $g(v_0) = C e^{-C v_0}$ , la vitesse moyenne  $\langle v_0 \rangle$  du faisceau est égale à  $\frac{1}{C}$ .
- (d) Le paramètre  $A$  est sans dimension. Quand  $A \ll 1$ ,  $I(A) \simeq 1$ , et la dérivée  $I'(0)$  vaut  $-2$ . Si  $A \gg 1$ , l'intégrale tend vers zéro exponentiellement vite. Le graphe de  $I(A)$  en fonction de  $A$  ressemble à celui de  $e^{-2A}$ . Pour  $A \ll 1$ , c'est-à-dire si  $E_0 \gg V_0$ ,  $I(A) \simeq 1 - 2A$ , d'où  $\eta \simeq 2A$ .

### 3.6 Diffusion par un puits sphérique attractif

On considère la diffusion de particules non-relativistes de masse et de vitesse initiale  $\vec{v}_0$  par un puits de potentiel à symétrie sphérique. L'énergie potentielle d'un projectile a, en fonction de

la distance  $r$  au centre du puits, la variation représentée sur la fig. 3.11 à gauche.  $b$  désigne le paramètre d'impact (même figure, à droite) et  $E_0$  est l'énergie initiale d'une particule.

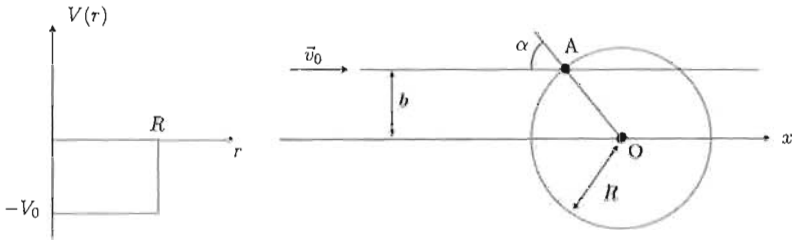


Figure 3.11: La cible est ici un “puits carré sphérique”, d’où l’énergie potentielle  $V(r)$ , à gauche. L’angle  $\alpha$  indiqué fixe l’incidence par rapport à la normale, juste avant la réfraction sur la première interface.

1. Dessiner la trajectoire d'une particule ayant un paramètre d'impact supérieur à  $R$ .
2. Dans le cas  $b < R$ , en quels points la particule est-elle soumise à une force non-nulle ? En déduire la forme précise de sa trajectoire. Sans faire aucun calcul mais avec un bref commentaire d'explication, représenter les trajectoires de deux particules ayant le même paramètre d'impact mais deux vitesses initiales différentes,  $v_{0,1}$  et  $v_{0,2}$ .

Dans toute la suite, on considère exclusivement le cas  $b < R$ . Si  $v_1$  note le module de la vitesse d'une particule dans la région  $r < R$ , quelle est (sans calcul !) l'inégalité entre  $v_1$  et  $v_0$  ?

3. Soit respectivement A et B les points où la particule entre et sort du puits. L'angle  $\alpha$  est défini sur la figure et  $\beta$  est l'angle<sup>6</sup> entre AO et AB ; en outre, P désigne le milieu du segment AB. De quel côté de O se trouve la portion de trajectoire limitée par les points A et B ?

Exprimer le rapport  $\frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$  en fonction de  $b$  et de la longueur OP. À l'aide de la conservation du moment cinétique, exprimer ce même rapport en fonction de  $v_0$  et de  $v_1$ .

4. En utilisant la conservation de l'énergie, montrer que l'on peut écrire :

$$\sin \alpha = n \sin \beta , \tag{3.16}$$

et donner l'expression de l'“indice”  $n$  en fonction de  $V_0$ ,  $M$  et  $v_0$ . Commenter ce résultat. Pour quelles valeurs de l'indice a-t-on toujours  $\beta = 0$  quel que soit  $\alpha$  ?

5. Soit  $\vec{v}'_0$  la vitesse finale d'une particule ; exprimer l'angle de déviation des vitesses  $\theta = (\vec{v}_0, \vec{v}'_0)$  en fonction de  $\alpha$  et  $\beta$ .

<sup>6</sup> $\alpha$  et  $\beta$  sont donc les angles repérant la trajectoire par rapport à la normale à l'interface séparant les deux régions de potentiel.

6. Utiliser les résultats précédents pour écrire l'équation (3.16) sous la forme suivante :

$$f(\theta, \alpha) = \frac{1}{n} , \quad (3.17)$$

où  $f$  est une certaine fonction à préciser.

7. Dédire de l'équation (3.17) que la relation entre paramètre d'impact et angle de déviation est :

$$b = \frac{n \sin \frac{\theta}{2}}{\sqrt{n^2 - 2n \cos \frac{\theta}{2} + 1}} R . \quad (3.18)$$

8. Étudier sommairement la variation de  $\frac{b}{R}$  en fonction de  $\theta$  et en déduire (graphiquement) la variation de l'angle de déviation en fonction du paramètre d'impact ; mettre en évidence un angle maximal de déviation  $\theta_{\max}$  pour une énergie  $E_0$  donnée. Donner l'expression de  $\cos(\frac{1}{2}\theta_{\max})$  en fonction de  $n$ . Sans faire de calcul, donner le sens de variation de  $\theta_{\max}$  en fonction de  $E_0$ .
9. Retrouver l'expression de la section efficace différentielle de diffusion,  $\sigma_d(\theta)$ , en fonction de  $\theta$ ,  $b$  et de la dérivée  $\frac{db}{d\theta}$ .
10. Calculer effectivement  $\sigma_d(\theta)$  (l'exprimer en fonction de  $R$ ,  $n$  et  $\theta$ ). Combien vaut  $\sigma_d(0)$  ? Comment se compare ce résultat à son homologue pour le champ coulombien ? Quelle est l'origine physique de la différence ?
11. Tracer le graphe de  $\sigma_d(\theta)$  en fonction de  $\theta$ . Donner sur une même figure les sections efficaces pour les deux cas :

- (a)  $V_0 \ll E_0$ ,  
 (b)  $V_0 \gg E_0$ .

12. Sans effectuer aucun calcul, donner l'expression de la section efficace totale  $\sigma$ .

===== ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? =====

1. Une particule ayant un paramètre d'impact supérieur à  $R$  ne rentre jamais dans la zone d'action du puits de potentiel et passe tout droit.
2. Quand  $b < R$ , la particule est soumise à une force non-nulle à l'interface, soit pour  $r = R$  : elle est instantanément accélérée quand elle pénètre dans le puits, instantanément freinée au moment où elle en sort. La trajectoire est plane (constance du moment cinétique  $\vec{J}$ ), et à nouveau symétrique par rapport au point P d'approche minimum ; dans chaque région  $r > R$  et  $r < R$ , la force est nulle, donc la trajectoire est rectiligne ; comme le puits est *attractif*, la trajectoire est "incurvée" vers le centre. Au total, elle a l'allure indiquée sur la fig. 3.12, à gauche.

$v_1 > v_0$  puisque le potentiel est attractif. Analytiquement, on a  $\frac{1}{2}mv_0^2 = \frac{1}{2}mv_1^2 - V_0$  avec  $V_0 > 0$ , d'où l'inégalité entre les vitesses.

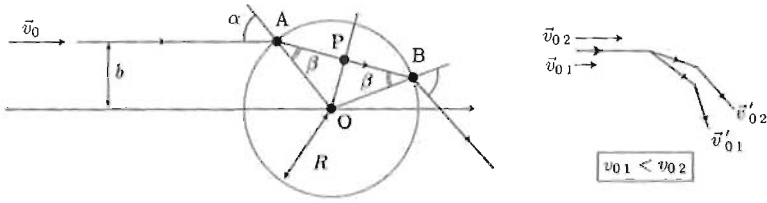


Figure 3.12: Trajectoire d'une particule de paramètre d'impact  $b < R$ . Pour un même paramètre d'impact, la déviation est d'autant plus faible que la vitesse initiale est grande.

3. Le moment cinétique est constant ; si la trajectoire passait au-dessous de O dans la figure, le moment cinétique changerait de signe.

En posant  $a = OP$ , on a  $J = mbv_0 = mav_1$  ;  $\sin \beta = \frac{a}{R}$ ,  $\sin \alpha = \frac{b}{R}$ , d'où  $\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{b}{a} = \frac{v_1}{v_0}$ .

4. Le rapport des vitesses se trouve par la conservation de l'énergie et vaut  $\sqrt{1 + \frac{2V_0}{mv_0^2}}$ . Finalement, on trouve une relation du genre Snell - Descartes :

$$\boxed{\sin \alpha = n \sin \beta \quad n = \sqrt{1 + \frac{V_0}{E_0}}} \quad (3.19)$$

Si  $E_0 \gg V_0$ ,  $n \simeq 1$  et la déviation est très faible. Au contraire, si la vitesse initiale est très petite,  $n$  est très grand, donc  $\beta \simeq 0$  : la particule passe tout près du centre du puits (mais un peu au-dessus).

$\beta = 0$  quel que soit  $\alpha$  (donc quel que soit le paramètre d'impact) si le puits est de profondeur infinie.

5. En A, la déviation est  $\alpha - \beta$ , et de même en B : la déviation totale est donc  $\theta = 2(\alpha - \beta)$

6. La relation (3.19) s'écrit  $\frac{\sin(\alpha - \frac{\theta}{2})}{\sin \alpha} = \frac{1}{n}$ , ou encore  $\cos \frac{\theta}{2} - \cot \alpha \sin \frac{\theta}{2} = \frac{1}{n}$

7. On utilise  $\sin \alpha = \frac{b}{R}$  d'où  $\cos \frac{\theta}{2} - \frac{\sqrt{1 - \frac{b^2}{R^2}}}{\frac{b}{R}} \sin \frac{\theta}{2} = \frac{1}{n}$ , ce qui fournit la relation entre paramètre d'impact et angle de déviation :

$$\boxed{b = \frac{n \sin \frac{\theta}{2}}{\sqrt{n^2 - 2n \cos \frac{\theta}{2} + 1}} R} \quad (3.20)$$

8. En tant que fonction de  $\theta$ ,  $\frac{b}{R}$  démarre linéairement comme  $\frac{n}{2(n-1)}\theta$  et arrive à sa valeur maximum (= 1) pour un certain angle  $\theta_{\max}$ , fixé par l'égalité :

$$n \sin \frac{\theta_{\max}}{2} = \sqrt{n^2 - 2n \cos \frac{\theta_{\max}}{2} + 1} \iff \cos \frac{\theta_{\max}}{2} = \frac{1}{n} = \sqrt{\frac{E_0}{E_0 + V_0}}$$

Le graphe de la variation de l'angle de déviation en fonction du rapport  $\frac{b}{R}$  s'en déduit en effectuant la symétrie par rapport à la première bissectrice. L'angle obtenu pour  $\frac{b}{R} = 1$  est l'angle de déviation maximal  $\theta_{\max}$  dont parle l'énoncé. Géométriquement, quand  $b$  varie de 0 à  $R$ ,  $\alpha$  varie de 0 à  $\frac{\pi}{2}$ , d'où l'angle  $\theta_{\max}$  tel que  $\cos(\frac{1}{2}\theta_{\max}) = \frac{1}{n}$ . Si  $n \gg 1$ ,  $\theta_{\max} \lesssim \pi$  : c'est bien ce que l'on attend (plus l'énergie initiale est petite, plus la déviation maximum est grande). L'allure du graphe de  $\theta_{\max}$  en fonction de  $E_0$  est donnée sur la fig. 3.13.

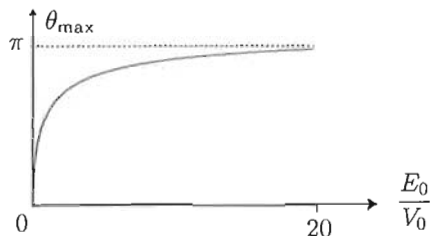


Figure 3.13: Angle de déviation maximum en fonction de l'énergie initiale  $E_0$ .

9.  $\sigma_d(\theta) = \frac{b}{\sin \theta} \left| \frac{db}{d\theta} \right|$ .
10. Connaissant la relation entre  $b$  et  $\theta$ , (3.20), un calcul sans difficultés donne :

$$\sigma_d(\theta) = \frac{n^2 R^2}{4 \cos \frac{\theta}{2}} \frac{(n \cos \frac{\theta}{2} - 1)(n - \cos \frac{\theta}{2})}{(n^2 - 2n \cos \frac{\theta}{2} + 1)^2}$$

$\sigma_d(0) = \frac{n^2 R^2}{4(n-1)^2}$  : la section différentielle vers l'avant est finie, contrairement au cas du champ coulombien ; l'origine physique de cette différence est la *portée* du potentiel, ici finie, alors qu'elle est infinie pour le champ coulombien

11.  $\sigma_d(\theta)$  est monotone décroissante de 0 à  $\theta_{\max}$ . Pour  $V_0 \ll E_0$  ( $n \gtrsim 1$ ), la section efficace est très pointue ; dans le cas contraire ( $n \gg 1$ ),  $\sigma_d$  est petite et très plate (voir fig. 3.14).
12. La section efficace totale de déviation est de toute évidence  $\pi R^2$ . On peut le vérifier en calculant l'intégrale  $\int_0^{\theta_{\max}} \sigma_d(\theta) 2\pi \sin \theta d\theta$  (poser  $\cos \frac{\theta}{2} = X$  pour la calculer aisément, ou remarquer que  $2\sigma_d \sin \theta d\theta = \frac{2b}{\sin \theta} \frac{db}{d\theta} \sin \theta d\theta = 2b db = db^2$ ).

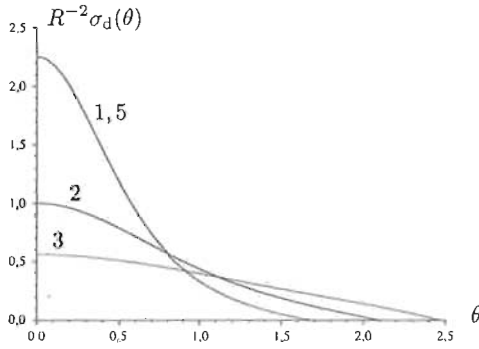


Figure 3.14: Variation de  $\sigma_d(\theta)$ , qui s'annule en  $\theta_{\max}$  ; chaque courbe est marquée par la valeur de l'indice  $n$ .

### 3.7 Passage du repère du centre de masse au repère du laboratoire pour la diffusion de deux particules en interaction centrale

Une expérience de diffusion implique au moins deux partenaires, un projectile et une cible initialement immobile, supposés formant un système isolé. Dans le cas d'une cible infiniment massive, on est réduit au problème de la diffusion d'une seule particule (le projectile) par un champ de forces donné, mais ceci n'est qu'un cas limite : en pratique, on doit souvent considérer effectivement le recul de la cible.

Il ne suffit pas de remplacer la masse du projectile par la masse réduite [7] : ce que l'on mesure dans le repère du laboratoire (L), c'est l'angle  $\theta$  entre les directions incidentes et diffusées ; en revanche, ce que l'on calcule dans le problème réduit des deux corps en interaction centrale, c'est l'angle  $\Theta$  entre la direction incidente et le rayon-vecteur joignant les deux particules (projectile et cible) à l'issue de la collision, dans le repère du centre de masse (CdM).

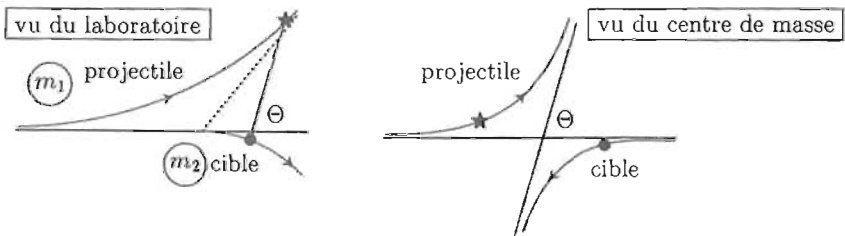


Figure 3.15: Collision de deux particules, vue du laboratoire (à gauche) et du repère du centre de masse (à droite). L'angle de déviation mesuré dans le repère du laboratoire est  $\theta$ , celui observé dans le repère du centre de masse est  $\Theta$ .

On désigne par  $\vec{r}_1$  et  $\vec{v}_1$  la position et la vitesse du projectile après la collision, dans (L), par  $\vec{r}'_1$  et  $\vec{v}'_1$  les mêmes quantités dans (CdM), par  $\vec{R}$  et  $\vec{V}$  la position et la vitesse du centre de masse dans (L).

1. On note  $\vec{v}_0$  la vitesse initiale du projectile dans (L). Écrire la conservation de l'impulsion du centre de masse avant et après la collision.
2. Établir la relation entre  $\vec{v}_1$ ,  $\vec{v}'_1$  et  $\vec{V}$ , et l'illustrer par une figure où apparaissent les deux angles  $\theta$  et  $\Theta$ .
3. Dédire de ce qui précède la relation entre  $\theta$  et  $\Theta$  :

$$\tan \theta = \frac{\sin \Theta}{\cos \Theta + \frac{m_1}{m_1+m_2} \frac{v_0}{v'_1}} \equiv \frac{\sin \Theta}{\cos \Theta + \rho} , \quad (3.21)$$

et en déduire :

$$\cos \theta = \frac{\cos \Theta + \rho}{\sqrt{1 + 2\rho \cos \Theta + \rho^2}} . \quad (3.22)$$

Retrouver le cas limite d'une cible infiniment massive.

4. Écrire la relation entre le module  $v'_1$  et le module  $v$  de la vitesse relative et montrer que  $\rho$  est aussi égal à :

$$\rho = \frac{m_1 v_0}{m_2 v} , \quad (3.23)$$

où  $v$  désigne maintenant le module de la vitesse relative *après* la collision. Que devient cette relation dans le cas d'une diffusion élastique ? Comment s'exprime  $\cos \theta$  dans ce cas quand les deux particules ont la même masse ? Commenter.

5. La section efficace différentielle correspondant aux observations dans (L) peut s'exprimer de deux façons : soit en fonction de l'angle  $\theta$ ,  $\tilde{\sigma}_d(\theta)$ , soit en fonction de  $\Theta$ ,  $\sigma_d(\Theta)$ . Montrer que :

$$\tilde{\sigma}_d(\theta) = \frac{(1 + 2\rho \cos \Theta + \rho^2)^{3/2}}{1 + \rho \cos \Theta} \sigma_d(\Theta) . \quad (3.24)$$

Examiner le cas particulier d'une collision élastique entre deux masses égales.

6. Même dans l'hypothèse d'une collision élastique, le projectile perd une partie de son énergie cinétique en raison du recul de la cible<sup>7</sup>. Soit  $E_0$  et  $E_1$  les énergies cinétiques du projectile dans (L) avant et après collision ; exprimer le rapport  $\frac{E_1}{E_0}$  en fonction de  $\Theta$ . Que se passe-t-il pour deux particules de même masse lorsque la déviation est maximale ?

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

On désigne par  $\vec{r}_1$  et  $\vec{v}_1$  la position et la vitesse du projectile après la collision, dans (L), par  $\vec{r}'_1$  et  $\vec{v}'_1$  les mêmes quantités dans (CdM), par  $\vec{R}$  et  $\vec{V}$  la position et la vitesse du centre de masse dans (L). Dans le but de fixer les idées, les figures sont faites dans l'hypothèse d'une interaction répulsive entre projectile et cible.

<sup>7</sup>Ceci est l'un des mécanismes de ralentissement des neutrons dans le modérateur d'un réacteur nucléaire.

1.  $\vec{v}_0$  étant la vitesse initiale du projectile dans (L), la conservation de l'impulsion du centre de masse avant et après la collision s'écrit :

$$m_1 \vec{v}_0 = m_1 \vec{v}'_1 + m_2 \vec{v}_2 = (m_1 + m_2) \vec{V}$$

2.  $\vec{v}_1 = \vec{v}'_1 + \vec{V}$ , avec  $\vec{V} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \vec{v}_0$  ; la fig. 3.16 montre les deux angles  $\theta$  et  $\Theta$ .

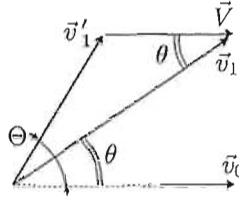


Figure 3.16:  $\theta$  est l'angle de diffusion observé dans (L) :  $\theta = (\vec{v}_0, \vec{v}_1)$ .  $\Theta = (\vec{v}_0, \vec{v}'_1)$ , où  $\vec{v}'_1$  est la vitesse finale du projectile dans (CdM).

3. En projetant sur les axes perpendiculaire et parallèle à  $\vec{v}_0$ , on a :

$$v_1 \sin \theta = v'_1 \sin \Theta, \quad v_1 \cos \theta = v'_1 \cos \Theta + V; \quad (3.25)$$

en faisant le rapport membre à membre, il vient  $\tan \theta = \frac{\sin \Theta}{\cos \Theta + \rho}$ , avec  $\rho = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{v_0}{v'_1}$ .

Par ailleurs  $v_1 = [v'^2_1 + V^2 + 2v'_1 V \cos \Theta]^{1/2}$ , d'où par la deuxième équation de (3.25) :  $\cos \theta [v'^2_1 + V^2 + 2v'_1 V \cos \Theta]^{1/2} = v'_1 \cos \Theta + \frac{m_1}{m_1 + m_2} v_0$ , et :

$$\cos \theta = \frac{\cos \Theta + \rho}{\sqrt{1 + 2\rho \cos \Theta + \rho^2}} \quad (3.26)$$

Pour une cible infiniment massive  $\rho = 0$  et  $\cos \theta = \cos \Theta$  (et  $\tan \theta = \tan \Theta$ ).

4. On a les différentes relations :

$$\vec{R} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2}, \quad \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2, \quad \vec{r}_1 = \vec{R} + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \vec{r}, \quad \vec{r}_2 = \vec{R} - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \vec{r}.$$

La vitesse du projectile dans (CdM) est  $\frac{d}{dt}(\vec{r}_1 - \vec{R}) = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \dot{\vec{r}}$ , soit  $\vec{v}'_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \vec{v}$ ,  $\vec{v}$  étant la vitesse relative après la collision. On en déduit  $\rho = \frac{v_0}{v'_1} \frac{m_1}{m_1 + m_2} = \frac{m_1}{m_2} \frac{v_0}{v}$ .

Jusqu'à présent, on a seulement utilisé la conservation de l'impulsion. Si la collision est élastique – ce que l'on suppose dans toute la suite –, le module de la vitesse d'une particule par rapport à l'autre ne change pas puisque l'énergie cinétique totale est conservée avant et après la collision, et que le centre de masse a lui-même un mouvement uniforme ; on a donc  $v = v_0$ , qui entraîne :

$$\rho = \frac{m_1}{m_2} \quad (\text{collision élastique})$$

et alors :

$$\cos \theta = \frac{\cos \Theta + \frac{m_1}{m_2}}{\sqrt{1 + 2 \frac{m_1}{m_2} \cos \Theta + \left(\frac{m_1}{m_2}\right)^2}}$$

En particulier, quand les deux particules ont la même masse,  $\cos \theta = \cos \frac{\Theta}{2}$ , d'où  $\theta = \frac{\Theta}{2}$  : pour une collision élastique entre deux particules de même masse, on ne peut observer dans (L) une diffusion du projectile d'un angle supérieur à  $90^\circ$ , toutes les diffusions se faisant dans le secteur *avant* (mais pour  $\theta = 90^\circ$ , le projectile perd toute son énergie : il s'immobilise, voir ci-dessous). Ceci se comprend bien : au fur et à mesure que le projectile s'approche de la cible, celle-ci recule, ce qui rend la collision nettement plus *molle*. Quand  $m_1 \ll m_2$ , on a  $\theta \simeq \Theta$  ; au contraire, si  $m_1 \gg m_2$ ,  $\theta \simeq 0$ , quel que soit  $\Theta$ . Ces résultats sont illustrés sur la figure 3.17.

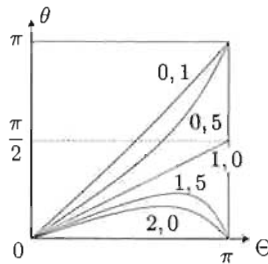


Figure 3.17: Pour une collision élastique, variation de  $\theta$ , angle de diffusion du projectile observé dans le repère du laboratoire, en fonction de l'angle de diffusion  $\Theta$  observé dans le repère du centre de masse. Chaque courbe est marquée par la valeur de  $\rho = \frac{m_1}{m_2}$ .

5. La section efficace donne le nombre de collisions  $dN_{\text{coll}}$ , nombre qui est indépendant du repère où l'observation a lieu ; la section efficace calculée dans le repère du centre de masse,  $\sigma_d(\Theta)$ , incorpore le paramètre d'impact  $b$ . On a donc :

$$dN_{\text{coll}} = nv_0 \bar{\sigma}_d(\theta) d\Omega(\theta) = nv_0 \sigma_d(\Theta) d\Omega(\Theta) ,$$

soit  $|\bar{\sigma}_d(\theta) 2\pi \sin \theta d\theta| = |\sigma_d(\Theta) 2\pi \sin \Theta d\Theta|$ , d'où :

$$\bar{\sigma}_d(\theta) = \sigma_d(\Theta) \frac{\sin \Theta}{\sin \theta} \left| \frac{d\Theta}{d\theta} \right| .$$

L'expression (3.26) permet de calculer la dérivée  $\frac{d\Theta}{d\theta}$ . Après calcul, on trouve :

$$\bar{\sigma}_d(\theta) = \frac{(1 + 2\rho \cos \Theta + \rho^2)^{3/2}}{1 + \rho \cos \Theta} \sigma_d(\Theta) \quad (3.27)$$

Pour une collision élastique entre deux masses égales ( $\rho = 1$ ), on a vu plus haut que  $\theta = \frac{\Theta}{2}$ , d'où  $\bar{\sigma}_d(\theta) = 4 \cos \theta \sigma_d(\Theta)$ , avec  $\theta < \frac{\pi}{2}$ . Ainsi, même si la diffusion est

isotrope, c'est-à-dire si  $\sigma_d(\Theta)$  ne dépend pas en fait de  $\Theta$ , la section efficace dans (L),  $\tilde{\sigma}_d(\theta)$ , dépend de l'angle de diffusion dans (L). Par exemple, pour des sphères dures de rayon  $a$  (et de même masse),  $\sigma_d(\Theta) = \frac{a^2}{4}$  si  $b < a$  (voir problème 3.4) et alors :

$$\tilde{\sigma}_{d, m_1=m_2, \text{sphères dures}}(\theta) = a^2 \cos \theta .$$

6. On part de  $v_1^2 = v_1'^2 + V^2 + 2v_1'V \cos \Theta$ , avec  $V = \frac{m_1}{m_1+m_2} v_0$ ,  $v_1' = \frac{m_1}{m_1+m_2} \frac{v_0}{\rho}$ . En remplaçant, on trouve, en toute généralité :

$$\frac{v_1^2}{v_0^2} = \left( \frac{m_1}{m_1+m_2} \frac{1}{\rho} \right)^2 + \left( \frac{m_1}{m_1+m_2} \right)^2 + 2 \frac{m_1}{m_1+m_2} \frac{1}{\rho} \frac{m_1}{m_1+m_2} \cos \Theta ,$$

soit  $\frac{v_1^2}{v_0^2} = \left( \frac{m_1}{m_1+m_2} \frac{1}{\rho} \right)^2 (1 + 2\rho \cos \Theta + \rho^2)$ .

Pour une collision élastique,  $\rho = \frac{m_1}{m_2}$ , d'où  $\frac{v_1^2}{v_0^2} = \left( \frac{m_2}{m_1+m_2} \right)^2 (1 + 2\rho \cos \Theta + \rho^2)$ .

Comme  $\frac{m_2}{m_1+m_2} = \frac{1}{1+\rho}$ , il vient finalement :

$$\boxed{\frac{E_1}{E_0} = \frac{1 + 2\rho \cos \Theta + \rho^2}{(1 + \rho)^2}}$$

Pour deux particules de même masse ( $\rho = 1$ ), et pour la déviation maximale ( $\Theta = \pi$ ), ce rapport est nul : le projectile s'immobilise, la cible part ; pour une cible infiniment massive ( $\rho = 0$ ),  $E_1 = E_0$ , comme il se doit.

# Quantification de l'énergie : le rayonnement thermique

## 4.1 Température d'un astre

Comme expliqué (voir Tome I, p. 88), une façon (assez grossière) d'estimer la température de surface d'une étoile est de l'assimiler à un corps noir.

- Admettant ceci, trouver la température de surface du Soleil, de l'Étoile Polaire et de Sirius, sachant que leurs spectres présentent un maximum pour les longueurs d'onde  $0,55 \mu\text{m}$ ,  $0,35 \mu\text{m}$  et  $0,29 \mu\text{m}$  respectivement (la constante de Wien est égale à  $0,29 \text{ cm K}$ ).
- En admettant que la Terre et le Soleil rayonnent comme des corps noirs, trouver la température de la Terre,  $T_T$ , en fonction de celle du soleil  $T_S$ , du rayon du Soleil  $R_S$  et de la distance Terre - Soleil  $D_{TS}$ .  
( $R_S = 7 \times 10^8 \text{ m}$ ,  $D_{TS} = 150 \times 10^6 \text{ km}$ ).

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

- On utilise la loi de Wien  $\lambda_{\text{max}}T = 0,29 \text{ cm K}$ . Avec les données de l'énoncé, on trouve  $T_{\text{Soleil}} \simeq 5300 \text{ K}$ ,  $T_{\text{Étoile polaire}} \simeq 8300 \text{ K}$  et  $T_{\text{Sirius}} \simeq 10000 \text{ K}$ .
- Le Soleil rayonne dans tout l'espace la puissance  $\sigma S_S T_S^4$ ,  $S_S = 4\pi S R_S$  ; le flux d'énergie à la surface de la Terre est  $J = \sigma T_S^4 \frac{S_S}{4\pi D_{TS}^2} = \sigma T_S^4 \frac{R_S^2}{D_{TS}^2}$ .

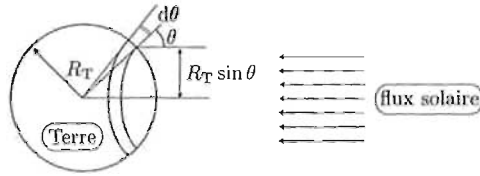


Figure 4.1: Face de la Terre exposée au flux solaire

La petite bande annulaire délimitée par les angles  $\theta$  et  $\theta + d\theta$  (voir fig. 4.1) a pour surface  $2\pi R_T \sin \theta R_T d\theta$ . Sa normale fait l'angle  $\theta$  avec la direction du rayonnement solaire : le flux d'énergie qu'elle reçoit est donc  $(2\pi R_T^2 \sin \theta d\theta)(J \cos \theta)$ . Au total, par sa face située du côté du Soleil, la Terre reçoit la puissance :

$$P_{\text{reçue}} = J \int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\pi R_T^2 \sin \theta \cos \theta d\theta = \pi R_T^2 \sigma T_S^4 \frac{R_S^2}{D_{TS}^2},$$

soit  $\pi R_T^2 \sigma T_S^4 \frac{R_S^2}{D_{TS}^2}$ . Par ailleurs, la Terre rayonne l'énergie  $P_{\text{perdue}} = \sigma S_T T_T^4$  avec  $S_T = 4\pi R_T^2$ . À l'équilibre thermique, la Terre reçoit autant qu'elle perd, donc  $P_{\text{perdue}} = P_{\text{reçue}}$ , égalité qui donne le rapport des températures :

$$\boxed{\frac{T_T}{T_S} = \left( \frac{R_S}{2D_{TS}} \right)^{\frac{1}{2}}}$$

Les valeurs numériques donnent  $\frac{T_T}{T_S} = \left( \frac{7 \times 10^8}{2 \times 1,5 \times 10^{11}} \right)^{\frac{1}{2}} \simeq 4,8 \times 10^{-2}$ . En prenant  $T_S = 5300 \text{ K}$ , on trouve  $T_T = 260 \text{ K}$ .

C'est l'ordre de grandeur de la température de l'atmosphère, à l'interface troposphère/stratosphère (environ 10 km d'altitude, altitude de vol commerciale).

## 4.2 Température du filament d'une ampoule à incandescence

Un filament rectiligne de longueur  $l$ , de diamètre  $d$  et de résistivité  $\rho$  est branché aux bornes d'une pile de fem  $E$ . Dans les conditions de température considérées, la résistivité est simplement proportionnelle à la température absolue  $T$  du filament ; on note  $\rho_0$  la valeur de  $\rho$  à la température  $T_0$ . On suppose que toutes les pertes d'énergie du filament se produisent par rayonnement et on néglige l'énergie reçue par rayonnement par le filament.

1. Trouver l'expression de la résistance  $R$  du filament en fonction de  $T$ .
2. En admettant que le filament rayonne comme un corps noir, trouver sa température  $T_p$  de régime permanent.







Chaque corpuscule est réfléchi suivant une direction caractérisée par les angles  $\theta$  et  $\phi$  ; par *rugueuse*, il est entendu que chacun de ces deux angles est distribué au hasard suivant une loi uniforme. Il s'agit de calculer la pression de radiation (moyenne),  $P_{\text{rad}}$ , sur la paroi.

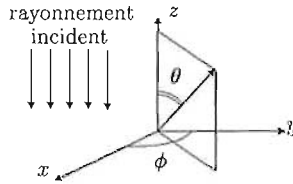


Figure 4.2: Géométrie utilisée dans l'exercice 4.6

1. Donner l'expression de l'impulsion  $dp$  fournie à la paroi par un corpuscule incident puis réfléchi dans la direction  $(\theta, \phi)$ .
2. En déduire, pour la même direction de réflexion, la variation d'impulsion  $dp$  entre deux instants  $t$  et  $t + dt$  pour un élément de surface  $dS$ , puis la force  $dF(\theta, \phi)$  correspondant à cette direction.
3. Soit  $P_\theta(\theta)$  et  $P_\phi(\phi)$  les deux distributions uniformes et indépendantes pour les deux angles  $\theta$  et  $\phi$ . Trouver les expressions normalisées de  $P_\theta(\theta)$  et  $P_\phi(\phi)$ .
4. En déduire finalement la pression  $P_{\text{rad}}$  et exprimer celle-ci à l'aide du courant d'énergie  $\Phi$  du rayonnement incident et de la vitesse de la lumière  $c$ .
5. Soit  $P_0$  la pression pour une surface parfaitement lisse et donnant lieu, toutes choses égales par ailleurs, à une réflexion spéculaire. Sans faire de calculs, mais en argumentant physiquement, écrire l'inégalité entre  $P_{\text{rad}}$  et  $P_0$ .

===== ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? =====

1. Lors du "rebond" d'un corpuscule, l'impulsion reçue par la paroi est  $\frac{h\nu}{c} + \frac{h\nu}{c} \cos \theta$ , bien évidemment indépendante de l'angle  $\phi$ .
2. Pour un élément de surface  $dS$  et avec  $N$  corpuscules incidents par seconde, l'impulsion transmise à la paroi est  $NdSdt \frac{h\nu}{c} (1 + \cos \theta)$  ; la force est le rapport  $\frac{dp}{dt}$ , soit  $F = NdS \frac{h\nu}{c} (1 + \cos \theta)$ .
3. Par hypothèse, les deux densités de probabilités sont uniformes, donc constantes :  $P_\theta(\theta) = C_\theta$ ,  $P_\phi(\phi) = C_\phi$ . Les conditions de normalisation s'écrivent :

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} C_\theta \sin \theta d\theta = 1 \quad , \quad \int_0^{2\pi} C_\phi d\phi = 1 \quad \implies \quad C_\theta = 1 \quad , \quad C_\phi = \frac{1}{2\pi} \quad .$$



1. On sait que  $u_\nu(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}$  (voir I-4.99).  $u_\nu d\nu$  est aussi égal à  $u_\lambda d\lambda$  avec  $\lambda\nu = c$  ; on en déduit que la distribution en longueur d'onde est la fonction construite comme suit :

$$u_\lambda(\lambda, T) = u_\nu(\nu = \frac{c}{\lambda}) \left| \frac{d\nu}{d\lambda} \right| = \frac{8\pi h}{\lambda^3} \frac{1}{e^{\beta h \frac{c}{\lambda}} - 1} \frac{c}{\lambda^2} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\beta h \frac{c}{\lambda}} - 1} \quad (4.5)$$

si  $\nu \ll \frac{k_B T}{h}$ ,  $u_\nu \sim \nu^2$  ; si  $\nu \gg h^{-1} k_B T$ ,  $u_\nu \sim \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}$  : en fonction de la fréquence,  $u_\nu$  démarre quadratiquement et tend vers zéro essentiellement comme une exponentielle aux hautes fréquences.

Si  $\lambda \ll \frac{hc}{k_B T}$ ,  $u_\lambda \sim \lambda^{-5} e^{-\frac{hc}{\lambda k_B T}}$  ; si  $\lambda \gg \frac{hc}{k_B T}$ ,  $u_\lambda \sim \lambda^{-6}$  : en fonction de la longueur d'onde,  $u_\lambda$  démarre comme  $\sim \lambda^{-5} e^{-\frac{c}{\lambda}}$  et tend vers zéro comme  $\lambda^{-6}$  aux grandes longueur d'onde.

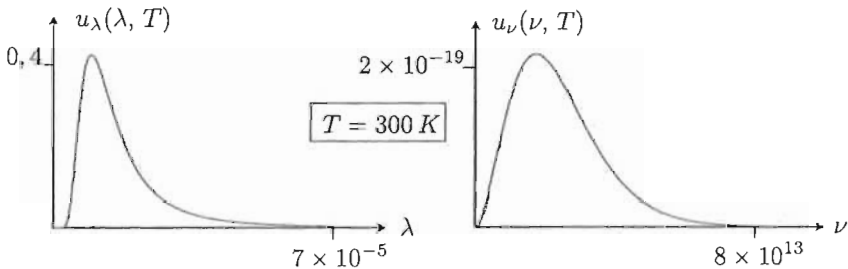


Figure 4.3: Distributions de Planck  $u_\lambda$  et  $u_\nu$  pour la température ambiante ; toutes les grandeurs sont exprimées en SI.

2. Il s'agit de trouver la constante de Stefan  $\sigma$  apparaissant dans  $U_S = \sigma T^4$ . On sait que  $U_S = \pi E = \pi \frac{c}{4\pi} u = \frac{c}{4} u$ , où  $u(T) \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^{+\infty} u(\nu, T) d\nu$  (voir (I-4.11) et (I-4.19)). Posant  $x = \beta h\nu$ ,  $u(T) = \int_0^{+\infty} u(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi(k_B T)^4}{(hc)^3} \int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$ . Pour calculer cette intégrale, on multiplie haut et bas la fraction par  $e^{-x}$  puis on développe  $\frac{1}{1-e^{-x}}$  en série géométrique :

$$\int_0^{+\infty} \frac{x^3 e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx = \sum_{n=0}^{+\infty} \int_0^{+\infty} x^3 e^{-(n+1)x} dx = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{3!}{(n+1)^4} \quad .$$

En utilisant  $\zeta(4) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{n \in \mathbb{N}^*} n^{-4} = \frac{\pi^4}{90}$ , on trouve que l'intégrale vaut  $\frac{\pi^4}{15}$ . On en déduit  $u = \frac{8\pi^5 (k_B T)^4}{15 (hc)^3}$ ,  $U_S = \frac{2\pi^5 (k_B T)^4}{15 h^3 c^2}$  d'où :

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15 h^3 c^2} \quad (4.6)$$

La valeur numérique de  $\sigma$  est :  $\frac{2\pi^5 (1,38 \times 10^{-23})^4}{15 \times (6,63 \times 10^{-34})^3 (3 \times 10^8)^2} \simeq 5,7 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{K}^{-4}$ .

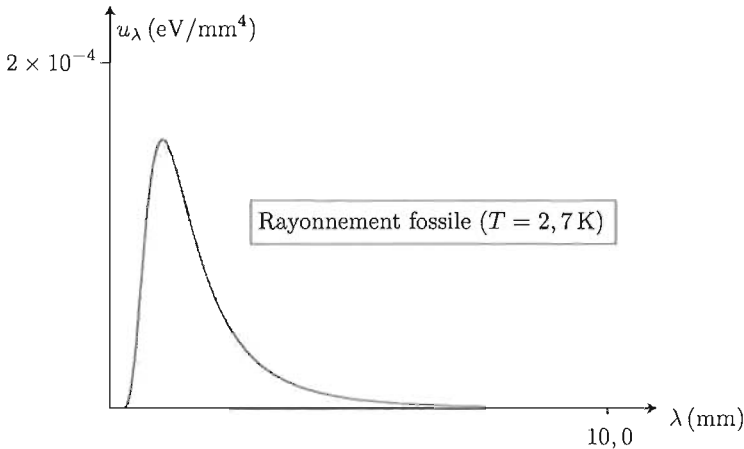


Figure 4.4: Densité en longueur d'onde  $u_\lambda$  pour le rayonnement fossile à 2,7 K.

Pour le rayonnement fossile ( $T \simeq 2,7$  K, fig. 4.4), l'application numérique donne :

$$u_{\lambda, \text{fossile}}(\lambda, T = 2,7 \text{ K}) \simeq \frac{0,031}{\lambda_{\text{mm}}^5} \frac{1}{e^{5,31/\lambda_{\text{mm}}} - 1} \text{ eV/mm}^4 .$$

Selon la loi de Wien, le maximum est en  $\lambda_{\text{max}} \simeq \frac{0,29}{2,7} \simeq 0,11 \text{ cm} = 1,1 \text{ mm}$ , c'est bien ce que l'on voit sur la figure. Les photons ayant  $\lambda_{\text{max}}$  ont une énergie de l'ordre de 1 meV.

3. La dérivée de  $f(x)$  est  $\frac{3x^2}{e^x - 1} - x^3 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2}$  et s'annule pour  $3(1 - e^{-x}) = x$ . On voit graphiquement qu'il n'y a qu'une seule racine réelle  $x_{\text{max}}$ , qui est  $\simeq 2,821$  (pas loin de 3, évidemment). Il en résulte que  $\beta h \nu_{\text{max}} \simeq 2,821$  d'où  $\frac{\nu_{\text{max}}}{T} = C'$  avec  $C' \simeq \frac{2,821 k_B}{h} \simeq 5,89 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

4. On trouve maintenant que  $u_\lambda$  est maximum si  $5(1 - e^{-y}) = y$ , soit  $y_{\text{max}} \simeq 4,965$  (pas loin de 5, évidemment). De  $\beta \frac{hc}{\lambda_{\text{max}}} \simeq 4,965$ , on déduit  $\lambda_{\text{max}} T \simeq \frac{hc}{4,965 k_B}$ , soit  $\lambda_{\text{max}} T \simeq 2,900 \times 10^{-3} \text{ m.K}$ , d'où  $C \simeq 0,29$  quand on exprime  $\lambda$  en centimètres.

On a  $\beta h \nu_{\text{max}} \simeq 2,82$  et  $\beta \frac{hc}{\lambda_{\text{max}}} \simeq 4,97$  ; en formant le rapport, on voit que  $\frac{1}{c} \lambda_{\text{max}} \nu_{\text{max}} \simeq \frac{2,821}{4,965} \simeq 0,568$  d'où :

$$\lambda_{\text{max}} \nu_{\text{max}} \simeq 0,57 c$$



# Quantification de l'énergie : le photon

## 5.1 Ordres de grandeur

1. À quelle température  $T$  l'énergie moyenne d'un atome de gaz parfait est-elle égale à celle d'un photon jaune (longueur d'onde =  $0,6 \mu\text{m}$ ) ?
2. Un photon d'énergie  $E = 0,8 \text{ MeV}$  est diffusé par un électron libre. La longueur d'onde du photon diffusé est égal à la longueur d'onde Compton  $\lambda_C$  de l'électron. Quel est l'angle de diffusion  $\theta$  ?
3. Pour la diffusion Compton sur un proton, quelle est la valeur maximale du décalage  $\Delta\lambda$  ?

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

1.  $\frac{3}{2}k_B T = h \frac{c}{\lambda}$  donne  $T = \frac{2}{3} h \frac{c}{\lambda k_B}$  soit  $T \simeq 16\,000 \text{ K}$ .
2. La longueur d'onde du photon incident est  $\lambda_0 = \frac{hc}{E}$ , celle du photon diffusé est  $\lambda = \frac{h}{mc}$  où  $m$  est la masse de l'électron. La variation de longueur d'onde est donc  $\lambda - \lambda_0 \equiv \Delta\lambda = \frac{h}{mc} (1 - \frac{mc^2}{E})$  ; d'après la formule de Compton,  $\Delta\lambda = \frac{h}{mc} (1 - \cos \theta)$  d'où :

$$\cos \theta = \frac{mc^2}{E}$$

L'application numérique donne<sup>1</sup>  $\cos \theta = \frac{0,511}{0,8}$  soit  $\theta \simeq 50^\circ$ .

<sup>1</sup>Pour l'électron  $mc^2 \simeq 511 \text{ keV}$ .

3. La formule de Compton se transpose au proton comme  $\Delta\lambda = \frac{h}{Mc}(1 - \cos\theta)$  ; le décalage maximum est lorsque  $\theta = \pi$  (le photon fait demi-tour) d'où  $\Delta\lambda_{\max} = 2\frac{h}{Mc}$ .  
 Pour l'application numérique, il est très commode d'écrire<sup>2</sup>  $\Delta\lambda_{\max} = 2\frac{h}{mc} \frac{m}{M}$  soit  $\Delta\lambda_{\max} \simeq 2 \times 0,024 \frac{0,511}{940} \text{ \AA} \simeq 2,6 \text{ F}$ .

## 5.2 Effet photo-électrique

- Une plaque d'aluminium ( $W_{S\text{Al}} = 3,7 \text{ eV}$ ) est exposée au rayonnement solaire dont le courant d'énergie,  $\Phi$ , vaut environ  $2 \text{ cal/mn cm}^2$ . Soit  $\sigma = 10^{-20} \text{ m}^2$  la section efficace d'absorption d'énergie par un électron de l'aluminium.
  - Exprimer et calculer le temps  $\Delta t$  nécessaire à l'éjection d'un électron en théorie classique.
  - Calculer également  $\Delta t$  lorsque la plaque est située à la distance  $d = 1 \text{ m}$  d'une ampoule à incandescence de puissance  $P = 25 \text{ W}$ .
- Une petite sphère de cuivre de rayon  $R = 1 \text{ cm}$ , suspendue dans le vide par un fil non conducteur, est éclairée par une lumière de longueur d'onde  $\lambda = 0,2 \mu\text{m}$ .
  - Expliquer pourquoi le potentiel électrostatique de la sphère atteint une valeur maximale  $U_{\max}$ .
  - Calculer  $U_{\max}$  ( $W_{S\text{Cu}} = 4,47 \text{ eV}$ ).
  - Soit  $\eta = 10^{-3}$  le rendement photo-électrique ; avec  $N = 10^{18}$  photons incidents par seconde, trouver l'expression du temps  $\Delta t$  au bout duquel la sphère est effectivement portée à  $U_{\max}$ .
- Pour une fréquence donnée  $\nu$ , l'intensité  $I_{\text{sat}}$  du courant de saturation d'une cellule photo-électrique est proportionnelle à la puissance  $P$  du rayonnement incident atteignant la photocathode :  $I_{\text{sat}} = \alpha P$ . La constante de proportionnalité  $\alpha$  mesure la sensibilité de la cellule et dépend de la fréquence.
  - Exprimer  $\alpha$  en fonction du nombre  $N$  de photons incidents par seconde sur la photocathode et du nombre  $n$  d'électrons émis par seconde.
  - Trouver la valeur du rendement quantique  $\eta$  sachant que  $\alpha = 1 \text{ mA/W}$  pour  $\lambda = 0,6 \mu\text{m}$ .

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

- (a)  $\Phi\sigma$  est l'énergie effectivement absorbée par seconde ; le temps nécessaire est donc  $\Delta t = \frac{W_{S\text{Al}}}{\Phi\sigma} = \frac{3,7 \times 1,6 \times 10^{-19}}{(2 \times 4,18 \times 10^4 / 60) \times 10^{-20}} \simeq 0,04 \text{ s}$ .

---

<sup>2</sup>Pour le proton  $Mc^2 \simeq 940 \text{ MeV}$ .

- (b) La lampe de puissance  $P = 25 \text{ W}$  émet  $N$  photons par seconde ; si elle émet dans le jaune ( $\lambda = 0,6 \mu\text{m}$ ),  $N = \frac{P\lambda}{hc} \simeq 8 \times 10^{19} \text{ s}^{-1}$ . À la distance  $d = 1 \text{ m}$ , il arrive  $\frac{N}{4\pi d^2}$  photons par seconde et par  $\text{m}^2$ , soit environ  $6 \times 10^{18} \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ . Dans ces conditions,  $\Delta t = \frac{W_S \times 4\pi d^2}{\sigma P} = \frac{3,7 \times 1,6 \times 10^{-19} \times 4\pi}{10^{-20}} \simeq 30 \text{ s}$ .

2. (a) La longueur d'onde seuil pour le cuivre est  $\lambda_S = \frac{hc}{W_{S\text{Cu}}} \simeq 0,28 \mu\text{m} > 0,2 \mu\text{m}$  : l'effet photo-électrique peut se produire.

La sphère, étant suspendue par un fil non conducteur se charge peu à peu positivement, rendant de plus en plus difficile l'extraction de photo-électrons (un électron émis est soumis à une force attractive de la part de la sphère).

On écrit la conservation de l'énergie (Avant = Après) pour un électron émis par la sphère au potentiel  $U$ , et se trouvant à la distance  $r$  du centre de la sphère ( $e < 0$ )  $h\nu - W_S + eU = \frac{1}{2}mv^2 + V(r)$ , où  $V(r) = \frac{eQ}{4\pi\epsilon r}$  et  $Q$  la charge acquise par la sphère. À l'infini, où  $V(\infty) = 0$ , on a donc  $h\nu - W_S + eU = \frac{1}{2}mv_\infty^2$  : on cesse de collecter des électrons à l'infini quand le potentiel  $U$  a atteint la valeur  $U_{\text{max}}$  pour laquelle  $v_\infty = 0$ , soit :

$$U_{\text{max}} = \frac{1}{|e|}(h\nu - W_S)$$

L'irradiation continuant, il y a en permanence des électrons émis, mais ils s'arrêtent à distance finie avant de repartir vers la sphère : compte tenu du potentiel atteint par celle-ci, la vitesse d'émission est plus faible que la "vitesse de libération". En régime stationnaire, la sphère est entourée d'une charge d'espace négative.

- (b)  $U_{\text{max}, \text{V}} = \frac{h\nu}{|e|} - W_S, \text{eV} \simeq 1,7 \text{ V}$ .

- (c) Il arrive  $\eta N = 10^{15}$  photons efficaces par seconde ; le nombre  $dn$  d'électrons émis entre  $t$  et  $t + dt$  est  $dn = \eta N dt$ , soit  $n(t) = \eta N t$ . Par ailleurs, si  $C$  est la capacité de la sphère ( $C = 4\pi\epsilon_0 R$ ), une variation  $dn$  provoque une variation  $dU$  de son potentiel telle que  $dU = \frac{1}{C}|e|dn$ .

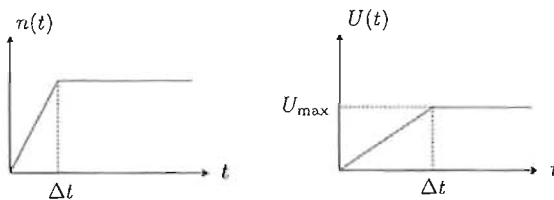


Figure 5.1: Variation du nombre  $n(t)$  d'électrons émis et recueillis à l'infini en fonction du temps (à gauche), et du potentiel  $U(t)$  de la sphère (à droite).

Le nombre total de photo-électrons collectés à l'infini,  $n(t)$ , augmente donc linéairement jusqu'à  $\Delta t$ , puis devient constant, tout comme  $U(t)$ , qui croît





3.  $v_R$  étant positif, seule la racine positive de (5.2) doit être considérée :

$$v_R = \frac{h\nu}{Mc} \left[ 1 + \left[ 1 + 2 \frac{mc^2}{(h\nu)^2} (h\nu - W_S) \right]^{1/2} \right].$$

Comme  $mc^2 \gg h\nu$  et  $(1 - \frac{W_S}{h\nu}) \sim 1$ , cette expression se simplifie en :

$$v_R \simeq \sqrt{\frac{2m}{M^2} (h\nu - W_S)}$$

4. (a) l'énergie de recul de la bille,  $E_R$ , est  $\frac{1}{2} M v_R^2 = \frac{m}{M} (h\nu - W_S) \ll h\nu, W_S$ .  
 (b) L'expression pertinente de  $v_R$  montre que, finalement, le terme linéaire de l'équation du second degré peut être négligé, c'est-à-dire que :

$$\frac{h\nu}{Mc} v_R \ll v_R^2, \quad \frac{m}{M^2} (h\nu - W_S) \iff \frac{h\nu}{c} \ll M v_R, \quad m|v|.$$

5. L'énergie cinétique  $E_{\text{cin}}$  de l'électron juste après l'émission est  $h\nu - W_S$ .  
 6. Le premier électron, une fois émis, est soumis à la force attractive de la sphère portant la charge  $|e|$ , soit  $F = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ , où  $r > R$  est la distance de l'électron au centre de la sphère.  
 7. La conservation de l'énergie entre l'instant juste après l'émission et l'infini s'écrit :

$$\frac{1}{2} m v^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} = \frac{1}{2} m v_\infty^2.$$

Le premier électron peut partir à l'infini si la vitesse à l'infini  $v_\infty$  n'est pas nulle, soit si  $h\nu - W_S - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} > 0$ .

La différence  $h\nu - W_S$  est d'ordre 1 eV ;  $(\frac{|e|^2}{4\pi\epsilon_0 R})_{\text{eV}} = \frac{1,6 \times 10^{-19}}{10^{-8}} \times 9 \times 10^9 \sim 10^{-3} \text{ eV}$  : la condition est largement satisfaite.

## 5.5 Effet photo-électrique par irradiation thermique

Une petite plaque de métal (travail de sortie  $W_S$ ) est exposée au rayonnement d'un corps noir en équilibre thermique à la température  $T$ .

1. L'effet photo-électrique se produit-il ?
2.  $u(\nu, T)$  désignant la densité d'énergie du rayonnement à l'équilibre trouvée par Planck, quelle est la densité  $N(\nu, T)$  des photons de fréquence  $\nu$  ?
3. En déduire l'expression (intégrale) de  $N_{\text{PE}}(T)$ , densité de photons susceptibles de provoquer l'effet photoélectrique.

4. Sachant que  $T \ll \frac{W_s}{k_B}$ , calculer l'expression approchée de  $N_{PE}(T)$ .

On donne l'intégrale :  $\int x^2 e^{-x} dx = -(x^2 + 2x + 2)e^{-x}$ .

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

- 1. L'effet photo-électrique se produit puisque le rayonnement noir contient toutes les fréquences.
- 2. Il y a  $N(\nu, T)d\nu$  photons par unité de volume dans la bande  $\nu, \nu + d\nu$ , qui donnent la densité volumique d'énergie  $N(\nu, T)h\nu d\nu$  dans la même bande, soit par définition  $u(\nu, T)d\nu$  ; la densité  $N(\nu, T)$  est donc  $\frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1}$ .
- 3. Le rayonnement thermique est isotrope : seule la moitié des photons tombent sur la plaque. Le nombre de photons susceptibles de provoquer l'effet photo-électrique est donc :

$$N_{PE}(T) = \frac{1}{2} \int_{\nu_s}^{+\infty} N(\nu, T) d\nu$$

4. En posant  $\beta h\nu = x$ , l'expression de  $N_{PE}(T)$  devient :

$$N_{PE}(T) = 4\pi \left( \frac{k_B T}{hc} \right)^3 \int_{\beta h\nu_s}^{+\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx ;$$

comme  $T \ll \frac{W_s}{k_B}$ ,  $\beta h\nu_s \gg 1$  : la variable muette d'intégration est toujours très grande devant 1. En négligeant 1 au dénominateur devant l'exponentielle :

$$N_{PE}(T) \simeq 4\pi \left( \frac{k_B T}{hc} \right)^3 \int_{\beta h\nu_s}^{+\infty} x^2 e^{-x} dx ;$$

l'intégrale se calcule en utilisant la formule donnée dans l'énoncé, que l'on simplifie compte tenu des approximations déjà faites. En définitive :

$$N_{PE}(T) \simeq 4\pi \frac{(h\nu_s)^2}{\beta (hc)^3} e^{-\beta h\nu_s}$$

## 5.6 Impossibilité d'absorption d'un photon par un électron libre

Montrer qu'un électron libre ne peut absorber un photon.

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

Dans le référentiel où l'électron est initialement au repos, la réaction :



se traduit par les équations de conservation suivantes (l'axe est pris le long de la direction du photon incident) :

$$h\nu + mc^2 = \gamma mc^2, \quad \frac{h\nu}{c} = m\gamma v,$$

avec toujours  $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}$ ,  $\beta = \frac{v}{c}$ . En éliminant la fréquence  $\nu$  du photon et en écrivant  $v = \beta c$ , on obtient :

$$\frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}} + 1 = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} \iff \sqrt{1-\beta^2} = 1 - \beta,$$

qui est visiblement impossible à satisfaire avec  $v \neq 0$  ( $v = 0$  impliquerait un photon de fréquence nulle...). En revanche, avec un électron *lié* à un centre massif (un noyau par exemple), les équations de conservation peuvent être satisfaites : c'est le mécanisme élémentaire d'absorption d'un photon par un atome !

## 5.7 Réflexion d'un flash de lumière sur un miroir pendulaire

Un petit miroir parfaitement réfléchissant de masse  $m$  est suspendu à un fil de longueur  $l$  (voir figure 5.2). Un laser envoie un *flash* très court d'énergie  $E$  dans la direction normale au miroir (cette direction et le fil de suspension sont dans un même plan). Trouver la vitesse  $v_0$  du miroir juste après la réflexion, l'amplitude  $\theta_{\max}$  de son oscillation et l'énergie  $E'$  du *flash* réfléchi.

A. N. :  $l = 10 \text{ cm}$ ,  $m = 10^{-2} \text{ g}$ ,  $E = 15 \text{ J}$ ,  $g = 9,81 \text{ ms}^{-2}$ .

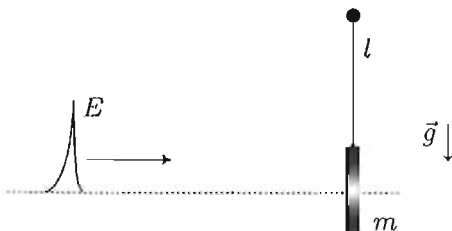


Figure 5.2: Miroir pendulaire.

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

Soit  $E'$  désignant l'énergie du flash après réflexion ; juste après la réflexion, on a :

$$E = E' + \frac{1}{2}mv_0^2, \quad \frac{E}{c} = -\frac{E'}{c} + mv_0.$$

En éliminant  $E'$ , on trouve l'équation pour  $v_0$  :  $v_0^2 + 2cv_0 - 4\frac{E}{m} = 0$ , d'où :

$$v_0 = \sqrt{c^2 + 4\frac{E}{m}} - c \simeq \frac{2E}{mc} \simeq 1 \text{ cm/s}$$

On écrit ensuite  $\frac{1}{2}m\left(\frac{2E}{mc}\right)^2 = mgl(1 - \cos\theta_{\max})$ , soit  $\sin^2\frac{1}{2}\theta_{\max} = \frac{E^2}{(mc)^2gl}$ , visiblement très petit puisque  $mgl \sim 1$ , alors que  $\frac{E}{mc^2} \ll 1$ , d'où :

$$\theta_{\max} \simeq \frac{2E}{mc\sqrt{lg}}$$

L'application numérique donne  $\theta_{\max} \simeq 34'$  d'angle. Enfin,  $E' \simeq E - \frac{1}{2}\left(\frac{2E}{mc}\right)^2$  soit :

$$E' = E\left(1 - 2\frac{E}{mc^2}\right)$$

Ce résultat s'écrit aussi  $\frac{E'-E}{E} = -\frac{2E}{mc^2} \equiv -\frac{v_0}{c}$ , ou encore  $\frac{\nu-\nu_0}{\nu_0} = -\frac{v_0}{c}$  : c'est l'effet Doppler, approximé à l'ordre le plus bas.

## 5.8 Diffusion Compton en phase gazeuse

La figure 5.3 schématise les suites d'un événement Compton en phase gazeuse observé à l'aide d'une chambre de Wilson contenant des petites billes de cuivre en suspension. Le faisceau X incident est horizontal ; les deux traces sont celles de deux électrons.

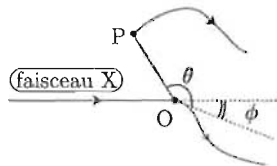


Figure 5.3: Un événement Compton.

1. Quelle est la relation entre les angles  $\theta$  et  $\phi$  ? Dans la suite,  $\epsilon$  désigne le paramètre  $\frac{h\nu_0}{mc^2}$  et  $E_{\text{cin}}$  est l'énergie cinétique de l'électron de recul.

- Tracer le graphe de  $\phi$  en fonction de  $\theta$  pour  $\varepsilon \ll 1$  et  $\varepsilon \simeq 1$  ; représenter  $E_{\text{cin}}$  en fonction de  $\theta$ .
- Combien vaut  $\phi$  lorsque le photon "passe tout droit" ?

===== ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? =====

L'atmosphère métastable de la chambre de Wilson permet de visualiser directement la trajectoire de particules *chargées*, qui provoquent une nucléation de gouttelettes condensées : ainsi, on peut voir les électrons de recul Compton, mais sûrement pas les photons. Les petites billes métalliques en suspension permettent de matérialiser l'angle de diffusion des photons, grâce à l'effet photo-électrique produit par ceux-ci lorsqu'ils frappent une telle petite bille ; le point O est le départ de l'électron de recul, le point P visualise un photo-électron : la ligne OP définit la direction de diffusion du photon.

Les angles montrés sur la figure 5.3 sont donc ceux introduits dans le Tome I (section 5.3), lors du traitement théorique de l'effet Compton.

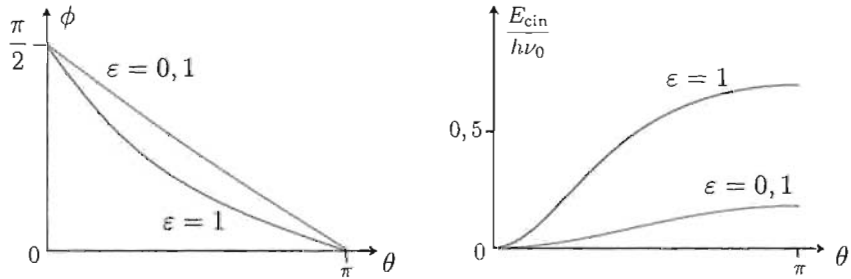


Figure 5.4: Variations en fonction de l'angle  $\theta$  de diffusion du photon. À gauche : angle de recul  $\phi$  de l'électron ; à droite : énergie de recul.

- $\tan \phi = \frac{1}{1+\varepsilon} \cot \frac{1}{2}\theta$ . Lorsque  $\varepsilon \ll 1$ , on a  $\phi \simeq \frac{1}{2}(\pi - \theta)$ .
- D'après le cours (voir (I-5.46)),  $E_{\text{cin}} = \frac{2\varepsilon \sin^2 \frac{\theta}{2}}{1+2\varepsilon \sin^2 \frac{\theta}{2}} h\nu_0$ .
- Lorsque le photon "passe tout droit" ( $\theta = 0$ ), l'angle  $\phi$  est égal à  $\frac{\pi}{2}$ , ce qui semble violer la conservation de l'impulsion ; en fait on a alors  $\nu = \nu_0$ , de sorte que la vitesse de l'électron est *nulle* : il n'y a pas d'événement Compton !

### 5.9 Distribution angulaire des électrons Compton

On considère la diffusion Compton de photons de fréquence  $\nu_0$  par une cible formée d'un élément léger (graphite , par exemple).  $\theta$  désigne l'angle de diffusion du photon et  $\phi$  est

l'angle caractérisant la direction de recul de l'électron. La fréquence finale  $\nu$  du photon est donnée par (I-5.42).

1. Écrire les équations de conservation de l'impulsion et trouver l'expression de  $\tan \phi$  en fonction de  $\varepsilon$  et  $\tan \frac{\theta}{2}$ . Quelles sont les valeurs extrêmes possibles de  $\phi$  ?
2. Dans la suite, on suppose que les angles de diffusion sont des variables aléatoires. Soit  $P_\gamma(\theta)$  la densité de probabilité de l'angle de diffusion du photon, et soit  $P(\phi)$  celle de l'angle de recul de l'électron. Écrire la relation différentielle entre  $P_\gamma(\theta)$  et  $P(\phi)$ .
3. On admet que la distribution de l'angle de diffusion du photon est uniforme (isotrope) entre 0 et  $\pi$ . Trouver  $P(\phi)$ , et en tracer le graphe.
4.  $v$  désignant la vitesse de l'électron de recul, exprimer  $\beta = \frac{v}{c}$  en fonction de  $\varepsilon$  et de  $\theta$ , puis en fonction de  $\phi$ . Tracer le graphe de la fonction  $\beta(\phi)$ .
5. Les électrons de recul sont recueillis sur un détecteur de forme sphérique centré sur la cible. Exprimer, à l'aide de  $P$  et  $v$  mais à des facteurs constants près, le courant électronique  $j$  reçu par le détecteur dans la direction  $\phi$ . En déduire la variation de  $j$  en fonction de  $\phi$  et, en revenant aux équations fondamentales, expliquer physiquement pourquoi  $j$  est nul lorsque  $\phi = \frac{\pi}{2}$ .

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

1. Voir Tome I, section 5.3 ; en particulier (voir éq. (I-5.45)), on a  $\tan \phi = \frac{1}{1+\varepsilon} \cot \frac{\theta}{2}$ , qui montre que les valeurs extrêmes de  $\phi$  sont 0 et  $\frac{\pi}{2}$ .
2.  $\phi$  et  $\theta$  varient en sens contraires, d'où le module :  $P(\phi)|d\phi| = P_\gamma(\theta) d\theta$  si  $d\theta > 0$ .
3. La distribution de l'angle de diffusion du photon étant supposée uniforme, on a  $P_\gamma(\theta) = \frac{1}{\pi}$ , d'où, par différentiation<sup>3</sup> :

$$P(\phi) = \frac{2}{\pi} \frac{1 + \varepsilon}{1 + \varepsilon(2 + \varepsilon) \sin^2 \phi}$$

4. De la conservation de l'énergie, on déduit :

$$\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 = \frac{h\nu_0}{mc^2} \left(1 - \frac{\nu}{\nu_0}\right) = \frac{h\nu_0}{mc^2} \left(1 - \frac{1}{1 + \varepsilon(1 - \cos \theta)}\right),$$

d'où  $\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}}$ , puis  $\beta$  en fonction de  $\theta$  :

$$\beta = \frac{2\varepsilon \sin \frac{\theta}{2}}{1 + 2\varepsilon(1 + \varepsilon) \sin^2 \frac{\theta}{2}} \sqrt{1 + \varepsilon(2 + \varepsilon) \sin^2 \frac{\theta}{2}},$$

<sup>3</sup>Par construction,  $\int_0^{\frac{\pi}{2}} P(\phi) d\phi = 1$  ; on peut le vérifier facilement en calculant l'intégrale.



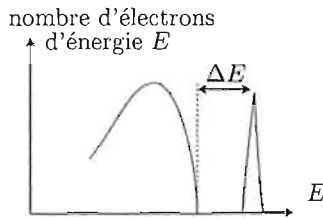


Figure 5.6: Spectre des photo-électrons.

1. On est manifestement dans la situation où l'effet Compton est parfaitement visible ; on sait que les électrons de recul ont une énergie cinétique (voir (I-5.46)) :

$$E_{\text{cin}} = \frac{2\varepsilon \sin^2 \frac{\theta}{2}}{1 + 2\varepsilon \sin^2 \frac{\theta}{2}} h\nu_0 ,$$

distribuée de 0 à  $\frac{2\varepsilon}{1+2\varepsilon} h\nu_0 \equiv E_{\text{cin, max}}$  : ce sont donc eux qui donnent la large bande sur la gauche du spectre.

Par ailleurs, le faisceau X très dur provoque aussi l'effet photo-électrique, donnant lieu à l'émission d'électrons d'énergie presque égale<sup>4</sup> à celle des photons incidents : la résonance étroite à droite est donc le fait des photo-électrons.

On en déduit que  $\Delta E = h\nu_0 - E_{\text{cin, max}}$  soit :

$$\Delta E = \frac{h\nu_0}{1 + 2\varepsilon}$$

2. Pour trouver  $\lambda_0$  connaissant  $\Delta E = 181 \text{ keV}$ , on écrit  $\frac{hc}{\Delta E} = \lambda_0 \left(1 + \frac{2h\nu_0}{mc^2}\right)$ , soit  $\frac{hc}{\Delta E} = \lambda_0 + \frac{2h}{mc}$ , d'où :

$$\lambda_0 = \frac{hc}{\Delta E} - 2\frac{h}{mc}$$

$\frac{hc}{\Delta E} = \frac{6,6 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{181 \times 10^3 \times 1,6 \times 10^{19}} \simeq 0,068 \text{ \AA}$  ; avec  $\frac{h}{mc} \simeq 0,024 \text{ \AA}$ , on trouve  $\lambda_0 \simeq 0,020 \text{ \AA}$  : il s'agit bien d'un faisceau X très dur.

3. L'énergie des photo-électrons est à peine inférieure à l'énergie des photons incidents, soit  $h\nu_0 = \frac{6,6 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{0,020 \times 10^{-10}} \text{ J} \simeq 621 \text{ keV}$ . L'énergie maximum des électrons de recul Compton est donc  $621 - 181 \text{ keV}$  :

$$E_{\text{cin, max}} = 440 \text{ keV}$$

<sup>4</sup>La cible est un élément léger, où les énergies de liaison des électrons sont d'ordre 1 eV, négligeables devant celle des photons incidents.

## 5.11 Masse gravitationnelle du photon

Sur la base d'arguments purement dimensionnels, on peut *définir* la masse gravitationnelle du photon,  $m_\gamma$ , par la relation :

$$m_\gamma \stackrel{\text{def}}{=} \frac{E_\gamma}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2} . \tag{5.3}$$

Cette identification permet d'obtenir de façon élémentaire le décalage vers le rouge des photons soumis à un champ de gravitation (on désigne par  $G$  la constante de gravitation).

1. En raisonnant comme avec une particule ordinaire, établir la relation entre la variation d'énergie  $dE$  et le déplacement  $dr$  dans le champ d'un astre de masse  $M$ . Intégrer cette relation, sachant qu'à la distance  $R$ , le photon a une fréquence  $\nu_0$ .
2. En déduire  $\delta\nu$ , décalage vers le rouge à l'infini pour un photon émis à la fréquence  $\nu_0$  à la surface d'un astre de rayon  $R$ .
3. Dans quelles conditions la lumière émise par une étoile ne présente-t-elle *aucun* décalage ?

A. N. :  $R = 7 \times 10^5$  km,  $M = 2 \times 10^{30}$  kg (Soleil) ,  $G = 6,67 \times 10^{-11}$  SI.

===== ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? =====

1. En raisonnant comme indiqué dans le texte, on écrit la conservation de l'énergie "ordinaire" pour une particule "ordinaire" située à la distance  $r$  d'un astre de rayon  $R$  :

$$\frac{1}{2}mv_0^2 - \frac{GMm}{R} = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{GMm}{r} \quad (r > R) ;$$

$v_0$  est la vitesse de la particule au moment où elle a été émise à la surface de l'astre. La vitesse de la particule arrivée à l'infini de l'astre est donc :

$$v_\infty^2 = v_0^2 - \frac{2GM}{R} \equiv v_0^2 - v_{\text{lib}}^2 ,$$

où  $v_{\text{lib}}$  est la vitesse de libération.

La forme différentielle de la conservation de l'énergie est  $0 = d(\frac{1}{2}mv^2 - \frac{GMm}{r})$ , soit :

$$\boxed{dE = -\frac{GMm}{r^2} dr} \tag{5.4}$$

relation qui se lit bien : la variation d'énergie (cinétique, "propre") est égale au travail de la force extérieure ; celle-ci étant attractive, le travail est négatif si  $dr > 0$ .

Il n'y a évidemment pas d'égalité du genre  $E = \frac{1}{2}mv^2$  pour le photon, mais la relation (5.4) est tout à fait générale, et peut être conservée (avec maintenant

$E = h\nu$ ). Le seul point suspect est de localiser le photon en un point... , ce qui n'est vraiment pas raisonnable.

Admettant toutefois ceci, on introduit formellement la masse  $m_\gamma \stackrel{\text{dét}}{=} \frac{h\nu}{c^2}$ , que l'on reporte sans vergogne dans le travail élémentaire. Il vient ainsi :

$$d(h\nu) = -\frac{GMh\nu}{c^2 r^2} dr \iff d\nu = -\frac{GM\nu}{c^2 r^2} dr ;$$

l'intégration est immédiate et fournit :

$$\nu = \nu_0 e^{\frac{GM}{c^2} \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right)}$$

2. Le décalage à l'infini pour un photon émis à la fréquence  $\nu_0$  à la surface d'un astre de rayon  $R$  s'en déduit en faisant  $r = \infty$  :

$$\frac{\delta\nu}{\nu_0} = -\left(1 - e^{-\frac{GM}{Rc^2}}\right)$$

Le décalage est toujours vers le rouge ( $\delta\nu < 0$ ) et est d'autant plus grand que l'astre est dense ( $M$  donnée,  $R$  petit). Pour le Soleil, on trouve  $\frac{\delta\nu}{\nu_0} \simeq -2 \times 10^{-6}$ .

3. La lumière émise par une étoile ne présente *aucun* décalage si l'effet Doppler vient compenser le décalage ci-dessus. Il faut donc que l'étoile se rapproche de l'observateur à une vitesse telle que  $\frac{v}{c} = 1 - e^{-\frac{GM}{Rc^2}}$ . Quand  $\frac{GM}{Rc^2} \ll 1$ , cette condition s'écrit  $\frac{v}{c} = \frac{GM}{Rc^2}$ , soit  $v = \frac{v_{\text{lib}}^2}{2c}$ .

## 5.12 Effet Čerenkov

L'effet Čerenkov est l'émission de lumière par des électrons<sup>5</sup> relativistes se déplaçant dans un milieu d'indice  $n$ , où la lumière (le photon) se déplace à la vitesse  $\frac{c}{n}$ .

L'événement élémentaire est représenté sur la figure 5.7.  $\vec{p}$  et  $\vec{p}'$  sont les impulsions (relativistes) de l'électron avant et après émission d'un photon dont l'impulsion, notée  $\vec{p}_\gamma$ , fait l'angle  $\theta$  avec la direction initiale de l'électron.

Pour l'électron (masse  $m$ ), les relations relativistes s'écrivent comme suit :

$$E = \gamma mc^2 = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} , \quad \vec{p} = \gamma m \vec{v} , \quad (5.5)$$

avec :

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} , \quad \beta = \frac{v}{c} . \quad (5.6)$$

<sup>5</sup>C'est la lumière bleutée que l'on voit dans la piscine de certains réacteurs. D'ailleurs, toute particule chargée fait l'affaire.

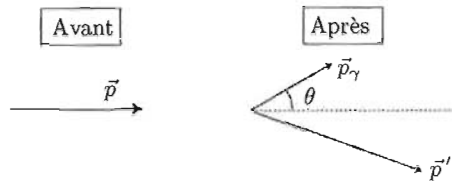


Figure 5.7: Événement Čerenkov élémentaire.

En ce qui concerne un photon de fréquence  $\nu$ , on a :

$$E_\gamma = h\nu, \quad p_\gamma = \frac{h}{\lambda}, \quad \lambda = \frac{c}{n\nu}. \quad (5.7)$$

1. Exprimer  $p_\gamma$  en fonction de  $h$ ,  $\nu$ ,  $c$  et  $n$ . En déduire la relation entre  $E_\gamma$  et  $p_\gamma$  dans un milieu d'indice  $n$ .
2. Pour l'événement élémentaire, écrire la conservation de l'impulsion.
3. À partir de 2, donner l'expression de  $p'^2$  en fonction des modules des impulsions  $p$  et  $p_\gamma$ , et de l'angle  $\theta$ .
4. Écrire la conservation de l'énergie.
5. Déduire de 4 la relation suivante :

$$p'^2 = p^2 - 2\frac{E}{c^2}h\nu + \frac{p_\gamma^2}{n^2}, \quad (5.8)$$

où  $E$  désigne l'énergie initiale de l'électron.

6. Utiliser les résultats précédents pour obtenir  $\cos\theta$  en fonction de  $p$ ,  $p_\gamma$ ,  $E$ ,  $h$ ,  $n$ ,  $c$  et  $\nu$ .
7. Montrer que  $\cos\theta$  peut finalement se mettre sous la forme suivante :

$$\cos\theta = \frac{c}{n\nu} \left[ 1 + \frac{h\nu}{2E}(n^2 - 1) \right]. \quad (5.9)$$

8. À quelle condition l'effet Čerenkov se produit-il ?
9. Dans quel intervalle de fréquence les photons sont-ils émis ?
10. Dans quelle direction les photons les plus énergétiques sont-ils émis ?
11. Tous les photons sont émis dans un cône ; quel est le demi-angle au sommet de ce cône,  $\phi$  ? Calculer approximativement  $\phi$  pour  $v = \frac{4}{5}c$  et  $n = \frac{4}{3}$ .
12. Comparer l'énergie cinétique minimale de la particule pour que l'effet se produise suivant qu'il s'agit d'un électron ou d'un proton ( $n = \frac{4}{3}$ ).

13. Identifier une particule qui, dans un milieu d'indice  $n = \frac{3}{2}$ , commence à émettre à partir d'une énergie cinétique  $E_{\text{cin}} = 174 \text{ keV}$ .
14. Expliquer pourquoi le cône Čerenkov se referme peu à peu au fur et à mesure que la particule se déplace dans le milieu.
15. Une source  $\beta$  est immergée dans une très grande piscine : l'émission Čerenkov se poursuit-elle arbitrairement loin de la source ?

===== ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? =====

1.  $p_\gamma = \frac{h}{c/(n\nu)} = \frac{n h \nu}{c}$ ,  $E_\gamma = p_\gamma \frac{c}{n} = h \nu$ .

2.  $p = p' \cos \phi + p_\gamma \cos \theta$ ,  $0 = -p' \sin \phi + p_\gamma \sin \theta$ .

3.  $p'^2 = p^2 - 2 p p_\gamma \cos \theta + p_\gamma^2$ .

4. La conservation de l'énergie s'écrit  $\frac{m c^2}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{m c^2}{\sqrt{1-\beta'^2}} + h \nu$  ou encore :

$$\boxed{\sqrt{(pc)^2 + (mc^2)^2} = \sqrt{(p'c)^2 + (mc^2)^2} + h\nu}$$

5. Par élévation au carré, on obtient  $p'^2 = p^2 - 2 \frac{E}{c^2} h \nu + \frac{p_\gamma^2}{n^2}$  où  $E$  désigne l'énergie initiale de l'électron.

6. En rapprochant les deux expressions de  $p'^2$ , on peut écrire :

$$p^2 - 2 p p_\gamma \cos \theta + p_\gamma^2 = p^2 - 2 \frac{E}{c^2} h \nu + \frac{p_\gamma^2}{n^2}$$

d'où, après calcul,  $\cos \theta = \frac{p_\gamma}{2p} (1 - \frac{1}{n^2}) + \frac{E}{n p c}$ .

7. On utilise  $\frac{E}{p} = \frac{\gamma m c^2}{\gamma m v} = \frac{c^2}{v}$ ,  $p_\gamma = n \frac{h \nu}{c}$ , de sorte que  $\cos \theta = \frac{n h \nu}{2 p c} (1 - \frac{1}{n^2}) + \frac{c}{n v}$ , et finalement :

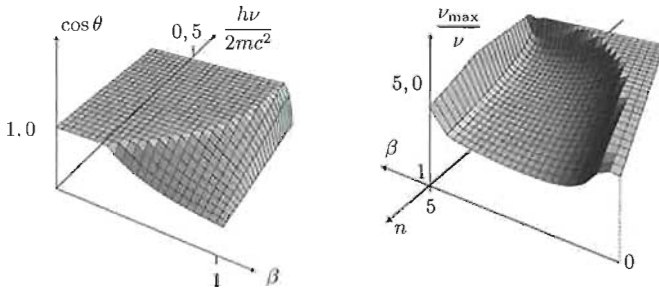
$$\boxed{\cos \theta = \frac{c}{n v} \left[ 1 + (n^2 - 1) \frac{h \nu}{2 E} \right]}$$

Comme  $E = \gamma m c^2$ , ceci s'écrit aussi :

$$\cos \theta = \frac{1}{n \beta} \left[ 1 + (n^2 - 1) \sqrt{1 - \beta^2} \frac{h \nu}{2 m c^2} \right]$$

La variation de  $\cos \theta$  en fonction de  $\beta$  et de  $\frac{h \nu}{2 m c^2}$  est représentée sur la figure 5.8, à gauche.

8. Il faut  $\frac{c}{n v} \left[ 1 + (n^2 - 1) \frac{h \nu}{2 E} \right] \leq 1$  ; comme le crochet est visiblement supérieur à 1, il est nécessaire (mais pas suffisant) que  $v > \frac{c}{n}$ .


 Figure 5.8: Variation de  $\cos \theta$  en fonction de  $\beta$  et  $\nu$ .

9. Les photons sont émis entre  $\nu = 0$  et une fréquence  $\nu_{\max}$  pour laquelle  $\cos \theta = 1$ , soit :

$$0 \leq \nu \leq \frac{2}{n^2 - 1} \left( \frac{nc}{v} - 1 \right) h^{-1} E \stackrel{\text{def}}{=} \nu_{\max}$$

(voir fig. 5.8, à droite).

10. Les photons les plus énergétiques sont émis dans la direction  $\theta = 0$ .
11. Tous les photons sont émis à l'intérieur d'un cône de demi-angle  $\phi$  correspondant à l'angle  $\theta$  pour un photon de fréquence nulle, soit  $\phi = \text{Arccos} \frac{c}{nv} = \text{Arccos} \frac{15}{16} \simeq 20^\circ$ .
12. Pour que l'effet se produise, il faut  $v > \frac{c}{n}$ , soit  $\beta > \frac{1}{n}$  et donc  $E > \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \frac{1}{n^2}}} = \frac{4}{\sqrt{7}} mc^2$ .  
Pour un électron, il faut donc  $E > 0,77$  MeV, pour un proton  $E > 1,4$  GeV.
13. L'énergie cinétique minimale est  $E_{\text{cin}} = \left( \frac{1}{\sqrt{1 - n^{-2}}} - 1 \right) mc^2$ . Dans un milieu d'indice  $n = \frac{3}{2}$ ,  $E_{\text{cin}} = \left( \frac{3}{\sqrt{5}} - 1 \right) mc^2$ , d'où  $mc^2 \simeq 511$  keV si  $E_{\text{cin}} = 174$  keV : il s'agit d'un électron (...ou d'un positron).
14. La particule perd peu à peu de l'énergie en émettant ; sa vitesse décroît : le cône Čerenkov se referme progressivement au fur et à mesure que la particule se déplace dans le milieu.
15. Non : la vitesse diminuant, l'émission Čerenkov cesse de se produire quand la vitesse atteint le seuil  $\frac{c}{n}$ .

## 5.13 L'effet Compton inverse

En Astrophysique, l'effet Compton inverse (*Inverse Compton scattering*) est en fait plus important que l'effet habituel ; il désigne le phénomène de diffusion électron - photon où l'électron, au lieu d'être immobile, a une très grande énergie. Cet effet est notamment observé pour un électron relativiste diffusé par un photon du rayonnement fossile ( $T = 2,7$  K).



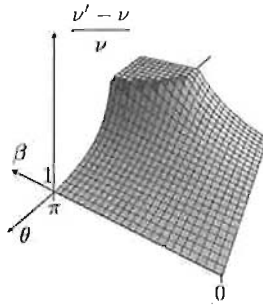


Figure 5.9: Effet Compton inverse : variation de  $\frac{\nu' - \nu}{\nu}$  en fonction de  $\beta$  et l'angle de diffusion  $\theta$ .

et on voit que toutes les collisions frontales “réchauffent” le photon. La variation relative de fréquence est à peu près donnée par :

$$\frac{\nu' - \nu}{\nu} \simeq \frac{2\beta \cos^2 \frac{\theta}{2}}{1 - \beta \cos \theta}$$

Elle est maximum en  $\theta = 0$ , où elle vaut  $\frac{2\beta}{1-\beta}$  : le réchauffement est d’autant plus fort que les électrons sont ultra-relativistes.

*L'émission du fond fossile cosmique à 2,7 K (mesurée avec une très grande précision par COBE) nous apparaît avec une température supérieure lorsqu'elle est observée au travers d'un amas de galaxies. L'effet a été prédit par Sunyaev et Zel'dovich en 1972 : les photons du fond cosmique sont diffusés par effet Compton inverse sur les électrons du gaz X ce qui conduit à accroître leur température apparente d'environ un millième. L'effet est faible mais, aujourd'hui, il est effectivement observé par des radio-télescopes très sensibles. Le taux de réchauffement du fond cosmique est proportionnel à la température et à la densité du gaz intra-amas traversé, alors que l'émission X des amas est proportionnelle au carré de la densité et à la racine carrée de la température. Ainsi, la combinaison de cartes X et Sunyaev-Zel'dovich en radio permet d'obtenir deux informations complémentaires indépendantes des propriétés du milieu intra-amas. Et comme l'amplitude de l'effet Sunyaev-Zel'dovich est indépendante de la distance des amas (par opposition à l'émissivité X) il est possible d'en déduire la valeur de la constante de Hubble  $H_0$ .*

([http://www-dapnia.cea.fr/Sap/Phoce/Vie\\_des\\_labos/Ast/](http://www-dapnia.cea.fr/Sap/Phoce/Vie_des_labos/Ast/))



facteur  $\frac{10^2}{10^{-2}} = 10^4$  : l'atome serait dix mille fois plus gros et sa dimension serait de l'ordre du micron. Ceci est en réalité la taille typique d'un atome très excité, avec  $n = 100$ , puisque le rayon des orbites de Bohr est  $n^2 a_0$ . De tels atomes, dits *atomes de Rydberg*, ont des propriétés très remarquables.

3. Par le théorème du Viriel,  $E_n = -\frac{1}{2}mv_n^2$  ; mais on a aussi  $E_n = -\frac{\alpha^2}{2n^2} mc^2$ , d'où  $v_n^2 = \frac{\alpha^2}{n^2} c^2$ , soit  $v_n = \frac{\alpha}{n} c$ . Avec  $n = 100$ ,  $v_{100} \simeq 22 \text{ km/s}$ .

## 6.2 Transformées de Fourier usuelles

Soit  $f(t)$  une fonction à valeurs réelles, supposée absolument intégrable, ce qui suffit pour assurer l'existence de sa transformée de Fourier  $F(\omega)$  définie comme<sup>1</sup> :

$$F(\omega) \stackrel{\text{def}}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} f(t) dt . \tag{6.1}$$

1. Calculer  $F(\omega)$  dans les cas suivants :

$$f(t) = e^{-\frac{|t|}{\tau}} \cos \omega_0 t , \tag{6.2}$$

$$f(t) = e^{-\left(\frac{t}{T}\right)^2} \cos \omega_0 t , \tag{6.3}$$

$$f(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t < 0 \text{ ou } t > T \\ \cos \omega_0 t & \text{si } 0 \leq t \leq T \end{cases} \quad \left( T \gg \frac{1}{\omega_0} \right) \tag{6.4}$$

2. Vérifier que dans chaque cas la largeur de la transformée de Fourier est, en ordre de grandeur, l'inverse du temps caractérisant la "durée de vie" de chaque fonction  $f(t)$ .

===== ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? =====

1. Dans le premier cas,  $f(t)$  étant une fonction paire,  $F(\omega)$  est une fonction à valeurs réelles, d'où  $F(\omega) = 2 \int_0^{+\infty} \cos \omega t e^{-\frac{|t|}{\tau}} \cos \omega_0 t dt$  ; transformant le produit des cosinus,  $2 \cos a \cos b = \cos(a + b) + \cos(a - b)$ ,  $F(\omega)$  devient la somme de deux intégrales, l'une avec  $+\omega_0$ , l'autre avec  $-\omega_0$ . La première est :

$$\int_0^{+\infty} e^{-\frac{|t|}{\tau}} \cos(\omega + \omega_0)t dt = \Re \int_0^{+\infty} e^{-\frac{|t|}{\tau}} e^{i(\omega + \omega_0)t} dt = \Re \frac{1}{\frac{1}{\tau} - i(\omega + \omega_0)} ;$$

d'où :

$F(\omega) = \frac{1}{\tau} \frac{1}{(\omega + \omega_0)^2 + \frac{1}{\tau^2}} + \frac{1}{\tau} \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{\tau^2}}$
---

<sup>1</sup>Pour une introduction, voir <http://www.phys.ens.fr/enseign/fip/cours/L3.html>, ch. VIII.

$F(\omega)$  est la somme de deux lorentziennes, centrées en  $\pm\omega_0$  et de largeur  $\frac{1}{\tau}$  : la largeur est bien l'inverse de la durée de vie de l'oscillation ; pour un système très sous-amorti,  $\omega_0\tau \gg 1$ , les deux lorentziennes sont très pointues et nettement séparées l'une de l'autre.

Avec  $f(t) = e^{-(\frac{t}{\tau})^2} \cos \omega_0 t$ , et en faisant les mêmes manipulations trigonométriques, on met  $F(\omega)$  sous la forme  $\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(\frac{t}{\tau})^2} [e^{i(\omega+\omega_0)t} + e^{i(\omega-\omega_0)t}] dt$ . Chaque intégrale gaussienne se calcule sachant que  $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2+bx} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{\frac{b^2}{4a}}$ , d'où :

$$F(\omega) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \tau \left[ e^{-(\omega+\omega_0)^2 \tau^2 / 4} + e^{-(\omega-\omega_0)^2 \tau^2 / 4} \right]$$

$F(\omega)$  est maintenant la somme de deux gaussiennes<sup>3</sup> centrées en  $\pm\omega_0$ , de largeur  $\sim \frac{1}{\tau}$ , à nouveau bien séparées si  $\omega_0\tau \gg 1$ .

Enfin, avec  $f(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t < 0 \text{ ou si } t > T \\ \cos \omega_0 t & \text{si } 0 \leq t \leq T \end{cases}$ , on a :

$$F(\omega) = \int_0^T e^{i\omega t} \cos \omega_0 t dt = \sum_{\varepsilon=\pm 1} \frac{e^{i(\omega+\varepsilon\omega_0)T} - 1}{2i(\omega + \varepsilon\omega_0)}$$

Chaque terme de la somme s'écrit  $e^{+i(\omega+\varepsilon\omega_0)T/2} \frac{\sin \frac{1}{2}(\omega+\varepsilon\omega_0)T}{\omega+\varepsilon\omega_0}$  et a donc pour module carré  $(\omega + \varepsilon\omega_0)^{-2} \sin^2 \frac{1}{2}(\omega + \varepsilon\omega_0)T$ , qui vaut  $T^2/4$  en  $\omega = -\varepsilon\omega_0$ , a une largeur d'ordre  $\frac{\pi}{T}$ , et décroît comme  $(\omega + \varepsilon\omega_0)^2$ . Si  $T \gg \omega_0^{-1}$ , i.e. si le système a le temps de compter un grand nombre de périodes pendant l'intervalle de temps  $T$ , chacun des modules carrés est très pointu et a une aire<sup>4</sup> d'ordre  $T$ .

## 6.3 Théorème du Viriel

Une particule dans  $\mathbb{R}^3$  est repérée par le vecteur  $\vec{r}$ , a la quantité de mouvement  $\vec{p}$  et est soumise à la force  $\vec{F}$  dérivant de l'énergie potentielle  $V(\vec{r})$ . Le mouvement est supposé périodique de période  $T$ .

1. Calculer  $\frac{d}{dt}(\vec{r} \cdot \vec{p})$  en fonction de l'énergie cinétique  $E_{\text{cin}}$ ,  $\vec{r}$  et  $\vec{F}$ .
2. Intégrer membre à membre l'expression précédente sur une période. On désignera par  $\bar{f}$  la moyenne sur une période de la fonction  $f$  :

$$\bar{f} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{T} \int_0^T f(t) dt . \quad (6.5)$$

<sup>2</sup>Cette égalité est vraie pour  $a$  et  $b$  complexes, avec la seule restriction  $-\pi < \text{Arg} a < \pi$ .

<sup>3</sup>On retiendra que la transformée de Fourier d'une gaussienne est une gaussienne.

<sup>4</sup>On retrouve ces fonctions (à un facteur  $\frac{1}{4}$  près) à propos d'une perturbation dépendant du temps de ce type (voir chapitre 24, sous-section 24.3.1, (II-24.57)).





4. L'élargissement Doppler  $\Delta\nu_D$  est tel que  $\frac{\Delta\nu_D}{\nu_{ph}} \sim \frac{\Delta v}{c}$  où  $\Delta v$  est l'écart quadratique de la vitesse moyenne d'un atome à la température  $T$ . Avec  $\Delta v \sim \sqrt{\frac{k_B T}{M}}$ , il vient  $\frac{\Delta\nu_D}{\nu_{ph}} \sim \sqrt{\frac{k_B T}{Mc^2}}$ . Comme l'énergie  $E_{ph}$  est notablement supérieure à  $E_2$  et  $E_1$ , on a  $v_n \simeq \sqrt{\frac{2E_{ph}}{M}} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{E_1}{\pi^2 E_{ph}}\right)$ , d'où  $v_2 - v_1 \simeq \sqrt{\frac{2E_{ph}}{M}} \frac{3E_1}{8E_{ph}} \sim \frac{E_1}{\sqrt{ME_{ph}}}$ .
- Pour séparer les deux pics élargis de  $\Delta v$  par effet Doppler, il faut que  $\Delta v \ll v_2 - v_1$ , soit  $\frac{mk_B T}{ME_1} \ll \frac{E_1}{E_{ph}}$ , une condition qui est facilement satisfaite.
5. Si  $\frac{I_2}{I_1} = 10^{-5}$ , c'est que  $\exp\left(-\frac{3}{4} \frac{13,6}{25 \times 10^{-3} \frac{2}{300}}\right) = 10^{-5}$ , ce qui donne  $T \simeq 10\,600$  K.

## 6.5 Diffusion de la lumière par l'atome classique (modèle de Thomson)

On a vu en détails dans le chapitre 1 du Tome I que l'atome classique est instable (rayonnement d'une charge accélérée) ; dans le cas très sous-amorti, qui correspond à la situation réelle, le rayon-vecteur de l'électron lié est donné par :

$$\vec{r}(t) = \vec{r}(0) \cos \omega_0 t e^{-\Gamma t} \quad (t > 0) , \quad \Gamma = \omega_0^2 \tau ,$$

où  $\omega_0$  est la pulsation propre de l'atome et où :

$$\tau = \frac{2e^2}{3mc^3} \equiv \frac{2r_e}{3c} . \tag{6.8}$$

1. Montrer que  $\vec{r}(t)$  est tout autant solution de l'équation<sup>6</sup> :

$$m\ddot{\vec{r}} = -m\omega_0^2 \vec{r} - \alpha \dot{\vec{r}} , \tag{6.9}$$

et relier  $\alpha$  à  $\Gamma$ . Interpréter les différents termes de (6.9). C'est cette équation que l'on retient pour toute la suite.

2. L'atome est irradié par une onde plane monochromatique de pulsation  $\omega$  et de vecteur d'onde  $\vec{k}$ . Le champ électrique de l'onde, de module  $\mathcal{E}_0$ , est polarisé linéairement suivant la direction notée  $\vec{\epsilon}$ . Préciser les conditions permettant d'écrire l'équation fondamentale de la dynamique pour l'électron sous la forme simplifiée :

$$m\ddot{\vec{r}} + \alpha \dot{\vec{r}} + m\omega_0^2 \vec{r} = e \mathcal{E}_0 \vec{\epsilon} \cos \omega t . \tag{6.10}$$

3. On pose  $\vec{r}(t) = \Re[\vec{\Lambda}(\omega) e^{i\omega t}]$  ( $\Re \equiv$  partie réelle), où l'amplitude vectorielle  $\vec{\Lambda}(\omega)$  décrit le régime forcé de l'électron perturbé par l'onde incidente, régime qui prévaut au bout

<sup>6</sup>Le paramètre  $\alpha$  introduit dans (6.9) n'est pas la constante de structure fine !

d'un intervalle de temps d'ordre  $\frac{m}{\alpha}$  après le début de l'irradiation. Montrer que  $\vec{\Lambda}(\omega)$  peut se mettre sous la forme :

$$\vec{\Lambda}(\omega) = \chi(\omega) \mathcal{E}_0 \vec{\epsilon}, \quad (6.11)$$

où  $\chi(\omega)$  est la susceptibilité (aussi dite *fonction de réponse*) de l'atome à la pulsation  $\omega$ . Mettre  $\chi(\omega)$  sous la forme  $|\chi(\omega)| e^{i\delta(\omega)}$ .

4. L'électron ainsi mis en régime forcé devient lui-même une source de rayonnement (il est accéléré). À grande distance  $R$ , le champ électromagnétique ainsi rayonné est une onde plane dont le champ magnétique est donné par :

$$\vec{B}(\vec{R}, t) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 R c^3} \dot{\vec{v}} \times \vec{n}, \quad (6.12)$$

où  $\vec{v}$  est la vitesse de l'électron, et où  $\vec{n}$  est le vecteur unitaire de la direction d'observation spécifiée par le vecteur  $\vec{R}$ . En déduire la moyenne sur une période de la puissance rayonnée.

5. On définit la section efficace différentielle  $\sigma_d(\Theta)$  par le rapport :

$$\sigma_d(\Theta) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\text{énergie diffusée par unité de temps dans la direction } \Theta}{\text{énergie incidente par unité de temps et par unité de surface}}; \quad (6.13)$$

$\Theta$  désigne l'angle  $(\vec{v}, \vec{n})$ . Montrer que :

$$\sigma_d(\Theta) = r_e^2 \sin^2 \Theta [F(\omega)]^2, \quad (6.14)$$

où  $r_e$  est le rayon classique de l'électron – voir (6.8) – et où  $F(\omega)$  est la fonction :

$$[F(\omega)]^2 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\omega^4}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2}. \quad (6.15)$$

6. Étudier en détail les cas suivants :

- (a)  $\omega \ll \omega_0$  (diffusion de la lumière de grande longueur d'onde – c'est l'explication élémentaire du *bleu du ciel*).
- (b)  $\omega = \omega_0$  (résonance).
- (c)  $\omega \gg \omega_0$  (diffusion des rayons X, aussi appelée *diffusion Thomson*). Dans cette limite, la section efficace dépend-elle de la fréquence ?

7. On choisit l'axe  $Oz$  suivant la direction de propagation de l'onde incidente et on pose  $\theta = (\vec{k}, \vec{n})$ . Trouver la moyenne de  $\sigma_d$  pour une onde non polarisée, i.e. contenant toutes les polarisations avec une égale probabilité. Tracer cette moyenne en fonction de l'angle  $\theta$ .
8. En déduire la section efficace totale  $\sigma$ , et montrer qu'elle prend la forme :

$$\sigma = \frac{8\pi}{3} r_e^2 [F(\omega)]^2 \equiv \sigma_T [F(\omega)]^2, \quad (6.16)$$

où la dernière écriture définit la section efficace de Thomson pour un électron libre (déjà rencontrée au chapitre 5, éq. (I-5.29)).



6. (a) Quand  $\omega \ll \omega_0$ ,  $[F(\omega)]^2 \simeq \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^4$  : la lumière bleue est diffusée seize fois plus que la lumière rouge.
- (b) Quand  $\omega \sim \omega_0$ ,  $[F(\omega)]^2 \simeq \frac{1}{4} \frac{\omega_0^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2}$  : près de la résonance, la section efficace a une allure essentiellement lorentzienne.
- (c) Quand  $\omega \gg \omega_0$ ,  $[F(\omega)]^2 \simeq 1$  et ne dépend quasiment plus de la fréquence.
7.  $\vec{n}$  est le vecteur unitaire le long de OM, direction d'observation,  $\vec{k}$  étant le long de Oz. La polarisation  $\vec{\epsilon}$  est dans le plan  $xOy$ . L'angle  $\Theta$  est l'angle entre  $\vec{\epsilon}$  et  $\vec{n}$  puisque  $\vec{v} \propto \vec{\epsilon}$ .

On a  $\cos \Theta = \vec{\epsilon} \cdot \vec{n}$  ; si  $\psi$  est l'angle polaire de  $\vec{\epsilon}$  dans le plan  $xOy$ ,  $\phi$  celui de  $\vec{n}$ , le produit scalaire s'obtient en faisant la somme deux à deux des composantes :

$$\cos \Theta = \sin \theta (\cos \psi \cos \phi + \sin \psi \sin \phi) \equiv \sin \theta \cos(\psi - \phi) .$$

Cela étant, la valeur moyenne de  $\sin^2 \Theta$  sur les polarisations équiprobables s'obtient comme suit :

$$\langle \sin^2 \Theta \rangle = \int_0^{2\pi} \frac{d\psi}{2\pi} (1 - \cos^2 \Theta) = 1 - \sin^2 \theta \langle \cos^2(\psi - \phi) \rangle = 1 - \frac{1}{2} \sin^2 \theta = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 \theta)$$

d'où :

$$\sigma_d(\theta, \omega) = \frac{1}{2} r_e^2 [F(\omega)]^2 (1 + \cos^2 \theta)$$

8. La section efficace totale  $\sigma$  s'en déduit par intégration  $\sigma(\omega) = \int_{4\pi} \sigma_d(\theta, \omega) d\Omega$ , soit :

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{2} r_e^2 [F(\omega)]^2 \int_0^\pi (1 + \cos^2 \theta) 2\pi \sin \theta d\theta ;$$

le calcul de l'intégrale fournit finalement :

$$\sigma = \frac{8\pi}{3} r_e^2 [F(\omega)]^2$$

À la résonance stricte  $\omega = \omega_0$ , on a  $\sigma(\omega_0) = \frac{8\pi}{3} r_e^2 \frac{\omega_0^2}{\Gamma^2} = \frac{8\pi}{3} r_e^2 \frac{\omega_0^2}{\omega_0^4 (\tau_e/c)^2} = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{c}{\omega_0}\right)^2$ , soit finalement, introduisant la longueur d'onde de résonance  $\lambda_0$  :

$$\sigma(\omega_0) = \frac{3}{2\pi} \lambda_0^2$$

Comme  $\lambda_0 \sim 4000 \text{ \AA}$ , la section efficace est gigantesque, comparée à une surface atomique : contrairement à un objet classique, la section efficace à la résonance est reliée à une échelle de longueur qui n'a rien à voir avec la taille de l'objet diffuseur.

Par ailleurs, à haute fréquence (mais pas trop haute, voir les réserves de l'énoncé), on trouve bien la section de Thomson  $\sigma_T$  ( $1 \text{ b} = 10^{-28} \text{ m}^2$ ) :

$$\sigma_T = \frac{8\pi}{3} r_e^2 \simeq 6,65 \times 10^{-29} \text{ m}^2 = 0,665 \text{ b}$$

## 6.6 Largeurs Doppler et naturelle

Soit une transition atomique  $i \rightarrow f$  telle que  $E_i - E_f = h\nu_0 > 0$  (émission). À l'aide des lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion :

- montrer que l'énergie de recul de l'atome,  $E_R$ , est en général négligeable. La calculer pour la raie la plus énergétique de la série de Lyman et comparer la vitesse de recul  $v_R$  avec la valeur typique de la vitesse moyenne à la température ambiante (l'énergie d'ionisation de l'hydrogène est  $E_I \simeq 13,6 \text{ eV}$ ).
- Obtenir l'expression du décalage Doppler pour un atome de vitesse initiale  $\vec{v}_i$ . Calculer la largeur Doppler  $\Delta\nu_D$  pour la raie  $n = 3 \rightarrow n = 2$  de la série de Balmer pour de l'hydrogène gazeux à la température ambiante.
- Un état excité dont la durée de vie est égale à  $\tau$  se désexcite vers le fondamental en émettant une raie dont la largeur (dite naturelle) en fréquence est  $\Delta\nu = \frac{1}{\tau}$ ; comparer le  $\Delta E$  correspondant à l'énergie de recul de l'atome. Expliquer, en prenant  $\tau = 10^{-10} \text{ s}$ , en quoi ceci explique l'existence du phénomène de résonance *optique*.
- Le potassium a une raie caractéristique à  $\lambda = 3969 \text{ \AA}$ . Trouver la vitesse de récession d'une galaxie émettant cette raie avec un décalage vers le rouge égal à  $79 \text{ \AA}$ .
- On observe un faisceau monocinétique d'hydrogène sous un angle  $\theta = 45^\circ$ . La transition de plus basse énergie de la série de Lyman est trouvée à  $\lambda = 1215,18 \text{ \AA}$ ; trouver la vitesse des atomes du faisceau.

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

- L'atome est initialement immobile dans l'état excité et finalement en mouvement, dans l'état fondamental, un photon de fréquence  $\nu$  ayant été émis. Les équations de conservation s'écrivent (Avant = Après)

$$0 = Mv + \frac{h\nu}{c} \quad 0 + E_i = \frac{1}{2}Mv^2 + E_f + h\nu$$

De toute évidence, l'atome recule dans la direction opposée à la direction d'émission du photon ( $v < 0$  avec l'axe orienté dans la direction d'émission du photon).

Éliminant  $\nu$  entre ces équations, on trouve l'équation du second degré pour  $v$  :

$$v^2 - 2vc - \frac{2}{M}h\nu_0 = 0$$

dont la racine négative est  $v = c - \sqrt{c^2 + \frac{2}{M}h\nu_0}$ . Pour une transition atomique,  $h\nu_0 \ll Mc^2$  de sorte que  $v \simeq -\frac{h\nu_0}{Mc}$ . L'énergie de recul est :

$$E_R = \frac{1}{2}Mv^2 = \frac{1}{2}M\left(-\frac{h\nu_0}{Mc}\right)^2 = \frac{(h\nu_0)^2}{2Mc^2}$$

Pour la raie la plus énergétique de la série de Lyman,  $h\nu_0 = E_I$ , énergie d'ionisation de l'hydrogène  $\simeq 13,6 \text{ eV}$  ; avec  $Mc^2 \simeq 940 \text{ MeV}$ , on trouve  $E_R \simeq 7 \times 10^{-9} h\nu_0$  soit environ  $23 \text{ MHz}$ . Cette largeur est petite devant la largeur naturelle, ce qui permet le phénomène de résonance optique. La vitesse de recul est  $\simeq 4,3 \text{ m/s}$ , alors que la vitesse thermique  $\sqrt{\frac{3k_B T}{M}}$  à l'ambiante est voisine de  $2,7 \text{ km/s}$ .

2. On se place dans le cas de l'émission. Les équations de conservation prennent la forme :

$$M\vec{v}_i = M\vec{v}_f + \frac{h\nu}{c} \vec{u} ,$$

où  $\vec{u}$  est le vecteur unitaire de la direction d'émission du photon, et :

$$\frac{1}{2} M v_i^2 + E_i = \frac{1}{2} M v_f^2 + E_f + h\nu .$$

En prenant comme axe de référence la direction de  $\vec{v}_i$ , en désignant par  $\phi$  l'angle de diffusion de l'atome, par  $\theta$  l'angle d'émission du photon, la projection de la conservation de l'impulsion donne :

$$M v_i = \frac{h\nu}{c} \cos \theta + M v_f \cos \phi , \quad 0 = \frac{h\nu}{c} \sin \theta - M v_f \sin \phi .$$

La deuxième équation dit que  $\sin \phi = \frac{h\nu}{M v_f c} \sin \theta$ , soit  $\sin \phi \sim 10^{-4}$  : l'angle  $\phi$  est toujours très petit pour une transition atomique. La première équation donne alors  $M v_i \simeq \frac{h\nu}{c} \cos \theta + M v_f$ , soit  $M(v_i - v_f) \simeq \frac{h\nu}{c} \cos \theta$ .

Par ailleurs, la conservation de l'énergie donne  $\frac{1}{2} M(v_i - v_f)(v_i + v_f) = -h\nu_0 + h\nu$ , d'où l'on tire  $\nu = \frac{\nu_0}{1 - \frac{(v_i + v_f)\nu_0}{(2c)} \cos \theta}$ . En assimilant  $v_i$  et  $v_f$  en agrément avec la question précédente, et en s'en tenant à l'ordre le plus bas en  $\frac{v}{c}$ , on obtient :

$$\boxed{\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} = \frac{v}{c} \cos \theta}$$

Le déplacement Doppler est bien positif si l'atome s'approche de l'observateur, négatif dans le cas contraire.

La largeur Doppler  $\Delta\nu_D$  est donnée par  $\frac{\Delta\nu_D}{\nu_0} = \sqrt{\frac{k_B T}{M c^2}}$ . La raie  $n = 3 \rightarrow n = 2$  de la série de Balmer, notée  $H_\alpha$ , correspond à la différence d'énergie  $(\frac{1}{4} - \frac{1}{9})E_I = \frac{5}{36} E_I$ , d'où  $\Delta\nu_D = \frac{1}{h} \frac{5}{36} E_I \sqrt{\frac{25}{940} \times 10^{-9}} \simeq 2360 \text{ MHz}$ .

3.  $\frac{E_R}{\Delta E} = \frac{\tau E_R}{h} \simeq \frac{\tau (h\nu_0)^2}{2h M c^2} \simeq \frac{10^{-10} \times 13,6 \times (13,6 \times 1,6 \times 10^{-19})}{2 \times 6,6 \times 10^{-34} \times 940 \times 10^6} \simeq 2,3 \times 10^{-3}$  : la largeur due au recul,  $\Delta\nu_R$  est donc **petite par rapport** à la largeur naturelle ; les deux raies d'absorption et d'émission sont presque superposées, et la résonance optique est possible.
4. Avec  $v = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} c$ , on trouve  $v \simeq 6000 \text{ km/s}$ .
5. La valeur précise de la longueur d'onde la plus courte de la série de Lyman est  $\lambda_0 = 1215,68 \text{ \AA}$ . La longueur d'onde observée est plus courte : le faisceau d'atomes s'approche de l'observateur. Sa vitesse  $v$  est telle que  $v \cos \theta = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} c$  ; avec  $\theta = 45^\circ$ , il vient  $v = \sqrt{2} \frac{0,5}{1215} \times 3 \times 10^8 \text{ m/s} \simeq 175 \text{ km/s}$ .

## 6.7 Mesure de la durée de vie d'un état excité à l'aide d'un jet atomique

La figure 6.1 donne le schéma d'un dispositif permettant de mesurer la durée de vie d'un état excité. Une vapeur d'hélium atomique en équilibre thermique à la température  $T$  est contenue dans un four ( $T = 1500\text{ K}$ ) percé d'une petite ouverture permettant aux atomes (de masse  $M_a$ ) d'en sortir. Dans la région I, le jet atomique est soumis à un bombardement d'électrons de haute énergie pouvant provoquer une ionisation de chaque atome. Les ions positifs ainsi formés sont ensuite injectés entre deux plaques (région II) d'un condensateur plan maintenu à la ddp  $U > 0$ . Juste avant leur passage par la fente O, les ions sont à nouveau soumis à un faisceau électronique, de basse énergie cette fois, qui les neutralise, les laissant dans un état atomique excité dont l'énergie est à  $E^* = 2,7\text{ eV}$  au-dessus de l'état fondamental. Il s'agit de mesurer la durée de vie  $\tau$  de cet état. Pour ceci, on dispose, dans la région III, d'un photomultiplicateur qui, déplacé parallèlement à l'axe  $Ox$ , permet de mesurer l'intensité de la lumière émise au point d'abscisse  $x$  ; l'origine des abscisses est prise en O.

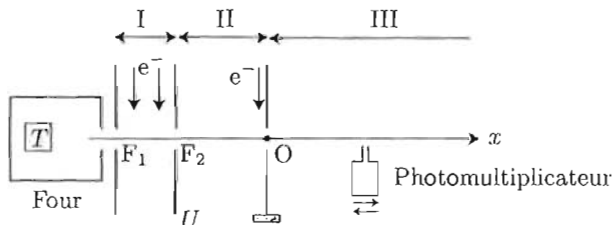


Figure 6.1: Schéma du dispositif permettant de mesurer la durée de vie d'un état atomique excité.

- Faire un dessin, assorti d'un bref commentaire, représentant la variation qualitative en fonction de l'abscisse de l'intensité recueillie au point  $x$ .
  - Quelle est la longueur d'onde de la lumière émise ?
  - Donner les ordres de grandeur de la vitesse thermique  $v_T$  des atomes à leur sortie du four, et de leur vitesse au passage en O ( $U = 1000\text{ V}$ ).
- Dans cette partie, on néglige la vitesse thermique des atomes à la sortie du four ; dans ces conditions, quelle est la vitesse  $v$  d'un atome au passage en O ?

Un atome porté à l'état excité à l'instant  $t = 0$  a la probabilité  $P(t) = e^{-\lambda t}$  d'être encore excité au temps  $t > 0$ .

- Quelle est la dimension de  $\lambda$  ? Quelle est la relation entre  $\lambda$  et  $\tau$  ?
- $\delta t$  désignant un intervalle de temps très court, quelle est la signification du produit  $\lambda \delta t$  ?



2. Au passage en O, leur vitesse est  $\sqrt{\frac{2|e|U}{M_a}}$  soit  $\sqrt{\frac{2 \times 1,6 \times 10^{-19} \times 10^3}{4 \times 1,7 \times 10^{-27}}} \simeq 220 \text{ km/s}$ .

- (a) La dimension de  $\lambda$  est l'inverse d'un temps (le produit  $\lambda t$ , argument d'une certaine fonction, doit être un nombre pur). La relation entre  $\lambda$  et  $\tau$  est  $\lambda = \frac{1}{\tau}$  ou  $\lambda = \frac{\ln 2}{\tau}$ , selon la définition précise adoptée pour la durée de vie.
- (b) Le produit  $\lambda \delta t$  est la probabilité pour un atome de se désexciter entre deux instants séparés de  $\delta t$ .
- (c) La probabilité de désexcitation entre  $t$  et  $t + dt$  est le produit de la probabilité d'être excité à l'instant  $t$  et de la probabilité se désexciter entre  $t$  et  $t + dt$ , soit  $e^{-\lambda t} \lambda dt$ .

La probabilité de désexcitation entre  $x$  et  $x + dx$  est  $P(t = \frac{x}{v}) \lambda \frac{dx}{v} = e^{-\lambda \frac{x}{v}} \lambda \frac{dx}{v}$

- (d) Le courant d'atomes est  $\rho v S$  ; la puissance  $dI$  émise entre  $x$  et  $x + dx$  est donc  $\rho v S E^* e^{-\lambda \frac{x}{v}} \lambda \frac{dx}{v}$ , d'où la puissance différentielle  $i(x) \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{dI}{dx}$  :

$$i(x) = \lambda \rho S E^* e^{-\lambda \frac{x}{v}} \equiv i_0 e^{-\lambda \frac{x}{v}} \quad (6.18)$$

- (e)  $i(x)$  décroît exponentiellement en fonction de  $x$ . La tangente à  $i(x)$  en  $x = 0$  a pour équation  $i_0(1 - \lambda \frac{x}{v})$  et coupe l'axe Ox en  $x_0 = \frac{v}{\lambda}$ . En choisissant la définition  $\tau = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693 \times 4,2 \times 10^{-2}}{220 \times 10^3} \simeq 1,34 \times 10^{-7} \text{ s}$ .

3.  $\alpha = \frac{M}{2k_B T}$ .

- (a) i. Au sortir du four (fente  $F_1$ ), le module de la vitesse est distribué suivant la gaussienne  $G(v_T) = C e^{-\alpha v_T^2}$  ; par la suite, seule importe la composante selon Ox de la vitesse thermique, soit  $v_{Tx}$ , également distribuée suivant une gaussienne. Une fois sélectionnés les atomes allant vers la droite, la distribution est précisément  $G_+(v) \stackrel{\text{déf}}{=} 2\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha v^2}$ , avec  $v \in \mathbb{R}_+$ .
- ii. La conservation de l'énergie donne la vitesse en O :  $v^2 = v_{Tx}^2 + v_z^2$ , où  $v_{Tx}$  est la composante de la vitesse d'un atome sortant du four. La relation entre  $v$  et  $v_{Tx}$  étant biunivoque, la distribution  $f(v)$  de la vitesse après accélération par le condensateur est telle que  $f(v)dv = G_+(v_{Tx})dv_{Tx}$ , d'où  $f(v) = 2\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \frac{v}{\sqrt{v^2 - v_z^2}} e^{-\alpha(v^2 - v_z^2)}$ , avec  $v > v_z$ . La densité  $f(v)$  diverge en  $v_z$ , mais est manifestement intégrable.
- (b) La moyenne  $\langle i(x) \rangle$  s'obtient en prenant la moyenne avec  $f(v)$  de l'expression (6.18) :

$$\langle i(x) \rangle = \int_{v_z}^{+\infty} i_0 e^{-\lambda \frac{x}{v}} f(v) dv .$$

La dérivée à l'origine de  $\langle i(x) \rangle$  en  $x = 0$  est  $-\lambda i_0 \int_{v_z}^{+\infty} \frac{1}{v} f(v) dv \equiv -\lambda i_0 \langle \frac{1}{v} \rangle$ . L'abscisse du point d'intersection de la tangente à l'origine avec l'axe Ox est donc  $\langle x_0 \rangle = \frac{1}{\lambda} \langle \frac{1}{v} \rangle^{-1}$ .

(c) La valeur moyenne de  $\frac{1}{v}$  s'écrit :

$$\left\langle \frac{1}{v} \right\rangle = 2\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{v_{<}}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{v^2 - v_{<}^2}} e^{-\alpha(v^2 - v_{<}^2)} dv .$$

En posant  $X = v - v_{<}$ , il vient  $\left\langle \frac{1}{v} \right\rangle = 2\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_0^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{X(X+2v_{<})}} e^{-\alpha X(X+2v_{<})} dv$ .

L'exponentielle s'éteint sur un intervalle d'ordre  $\sqrt{k_B T / M_a}$ , qui est très petit devant  $v_{<}$  : partout où l'intégrand est notablement différent de zéro,  $X$  est négligeable devant  $v_{<}$ , de sorte que :

$$\left\langle \frac{1}{v} \right\rangle \simeq 2\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_0^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2v_{<}X}} \left(1 - \frac{X}{4v_{<}}\right) e^{-2\alpha v_{<}X} dX ;$$

en posant  $X = u^2$ , les intégrales prennent une forme gaussienne et se calculent sans difficulté. On trouve finalement  $\left\langle \frac{1}{v} \right\rangle \simeq \frac{1}{v_{<}} \left(1 - \frac{k_B T}{8M_a v_{<}^2}\right)$ . Une fois trouvée la moyenne  $\left\langle \frac{1}{v} \right\rangle$ , on en déduit :

$$\boxed{\langle x_0 \rangle \simeq x_0 \left(1 + \frac{k_B T}{8M_a v_{<}^2}\right)}$$

Tout naturellement, la valeur moyenne de  $x_0$  est supérieure à  $x_0$  puisque les vitesses initiales, maintenant dispersées, sont toutes positives ; toutefois la correction est très petite puisque  $\frac{k_B T}{8M_a v_{<}^2} \sim 4 \times 10^{-5}$ .

## 6.8 Évolution des populations d'une vapeur atomique excitée à la résonance

Une vapeur atomique ( $N$  atomes) à température ordinaire est soumise à un bref éclair (*pulse*) de lumière résonnante vis-à-vis d'un couple d'états  $e$  et  $g$  ( $g$  est l'état fondamental), d'énergies  $E_g$  et  $E_e$  ( $E_e - E_g = h\nu_0$ ) ;  $\nu_0$  est dans le domaine optique, la durée du pulse est égale à  $\Delta t$ .

Sous l'effet de l'irradiation, tout atome se trouvant dans l'état fondamental a la possibilité de passer dans l'état excité (absorption) ; on admet que cette possibilité s'exprime par une probabilité de transition par unité de temps, notée  $\lambda$ .

Inversement, indépendamment de la présence ou de l'absence d'irradiation<sup>7</sup>, tout atome à l'état excité retombe tôt ou tard à l'état fondamental ; tout comme pour la radioactivité, on définit un taux de décroissance de l'état excité, noté  $\lambda^*$  ; on pourra poser  $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^*}$ , paramètre qui est assez petit devant 1. Les quantités  $\lambda$  et  $\lambda^*$  sont toutes deux indépendantes du temps.

<sup>7</sup>Dans le domaine optique, l'émission spontanée est prépondérante devant l'émission induite.

- Justifier l'affirmation suivante : *avant l'arrivée du pulse, il est légitime de considérer que presque tous les atomes sont dans l'état fondamental.*
- $N_g(t)$  et  $N_e(t)$  désignent respectivement les nombres d'atomes dans les états g et e à l'instant  $t$ . Écrire l'équation de bilan pour la variation  $dN_e$  de  $N_e$  entre  $t$  et  $t + dt$  en présence d'irradiation ; en déduire l'équation différentielle pour  $N_e$ , écrite à l'aide de  $\lambda$ ,  $\lambda^*$  et  $N$ .
- L'instant  $t = 0$  est choisi au début de l'irradiation ; donner l'expression de  $N_e(t)$  pour  $0 < t < \Delta t$ , paramétrée par  $\lambda$  et  $\lambda^*$ . Comparer les valeurs de  $N_e$  à la fin de l'irradiation dans les deux cas :
 
$$\Delta t \gg \frac{1}{\lambda^*} , \quad \Delta t \ll \frac{1}{\lambda^*} . \quad (6.19)$$
- Écrire l'équation différentielle satisfaite par  $N_e$  pour  $t > \Delta t$  et en déduire  $N_e$  en fonction de  $\lambda^*$  et  $N_e(\Delta t)$ . Tracer le graphe de  $N_e(t)$  à tout temps.
- Trouver l'énergie prise par la vapeur au pulse incident,  $E_{\text{abs}}$ , et l'exprimer en fonction de  $\lambda$ ,  $\lambda^*$  et  $\Delta t$ . Donner le graphe de  $E_{\text{abs}}$  en fonction de  $\Delta t$  et commenter.

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

- D'après Boltzmann  $\frac{N_e}{N_g} = e^{-\frac{E_e - E_g}{k_B T}}$ ,  $E_e - E_g \sim$  quelques eV,  $k_B T \simeq 25$  meV à l'ambiante, d'où  $\frac{N_e}{N_g} = e^{-\text{quelques } 40} \lll 1$ .
- $dN_e = -(\lambda^* dt)N_e + (\lambda dt)N_g$ , avec  $N_g = N - N_e$ , d'où l'équation différentielle :

$$\dot{N}_e + (\lambda + \lambda^*)N_e = \lambda N$$

- La solution de l'équation différentielle valant 0 en  $t = 0$  est :

$$N_e(t) = N \frac{\lambda}{\lambda + \lambda^*} [1 - e^{-(\lambda + \lambda^*)t}] \quad (0 < t < \Delta t)$$

Si  $\Delta t \gg \frac{1}{\lambda^*}$ ,  $N_e(\Delta t) \simeq \frac{\lambda N}{\lambda + \lambda^*}$  ; si  $\Delta t \ll \frac{1}{\lambda^*}$ ,  $N_e(\Delta t) \simeq \frac{\lambda N}{\lambda + \lambda^*} (1 - e^{-\lambda \Delta t})$

- Pour  $t > \Delta t$ ,  $dN_e = -(\lambda^* dt)N_e$ , soit  $\dot{N}_e + \lambda^* N_e = 0$ , d'où :

$$N_e(t) = N_e(\Delta t) e^{-\lambda^*(t - \Delta t)}$$

- $dE_{\text{abs}} = -h\nu_0 dN_g$ ,  $E_{\text{abs}} = h\nu_0 N_e(\Delta t)$ , soit :

$$E_{\text{abs}} = h\nu_0 \frac{\lambda N}{\lambda + \lambda^*} [1 - e^{-(\lambda + \lambda^*)\Delta t}]$$



- Les deux raies ont pour longueur d'onde  $\lambda_q \stackrel{\text{def}}{=} \frac{32}{3} \alpha^{-2} \frac{h}{mc} \left(1 + \frac{m}{(q+1)M}\right)$  où  $q = 0$  pour l'hydrogène, 1 pour le deutérium, 2 pour le tritium. D'après ci-dessus,  $\lambda_0$  correspond à  $q = 0$ . La différence  $\lambda_0 - \lambda_1$  est  $\frac{32}{3} \alpha^{-2} \frac{h}{mc} \frac{m}{2M} \simeq 1,3 \text{ \AA}$ , très proche de  $4861,320 - 4859,975 = 1,345 \text{ \AA}$  : la raie à  $\lambda_1$  est donc la transition  $4 \rightarrow 2$  du deutérium.
- $\nu_1 - \nu_0 = c \frac{\lambda_0 - \lambda_1}{\lambda_0 \lambda_1} \simeq 1,7 \times 10^{11} \text{ Hz}$ , soit  $\Delta\nu = 1,7 \times 10^5 \text{ MHz}$ . L'élargissement Doppler pour l'hydrogène est  $\Delta\nu_D = \nu_0 \sqrt{\frac{k_B T}{Mc^2}} \simeq 6,17 \times 10^{14} \sqrt{\frac{25 \times 10^{-3}}{940 \times 10^6}}$ , soit environ  $3 \times 10^3 \text{ MHz}$ . Comme  $\Delta\nu_D \ll \Delta\nu$ , les composantes du doublet H - D sont nettement séparées à la température ambiante (et même à toute température  $\lesssim 10^4 \text{ K}$ ).

## 6.10 Effet Doppler et recul d'un atome en absorption

On étudie la raie jaune du sodium  ${}^{23}_{11}\text{Na}$  ( $\lambda_0 \sim 6000 \text{ \AA}$ ) provenant de la transition entre deux niveaux d'énergies  $E$  et  $E^* > E$  ; on posera  $h\nu_0 = E^* - E$ .

Soit un atome de sodium de masse  $M$  et de vitesse  $v_0$  exposé à un champ électromagnétique de fréquence  $\nu$  se propageant à sa rencontre en sens inverse.

- Estimer  $\beta_0 = \frac{v_0}{c}$  à la température ambiante et  $\varepsilon = \frac{h\nu_0}{Mc^2}$ .
- Écrire l'équation de conservation de l'énergie relative à l'absorption d'un photon par l'atome. On désignera par  $v$  la vitesse de l'atome après absorption.
- De même, écrire l'équation de conservation de l'impulsion. Comment se situe  $v$  par rapport à  $v_0$  ?
- En déduire une équation (du second degré) pour  $\beta = \frac{v}{c}$ , puis l'expression de  $\beta$ .
- En négligeant les termes d'ordre supérieur ou égal à 2 en  $\beta_0$  et en  $\varepsilon$ , donner l'expression approchée de  $\beta$ , puis celle de  $v$ .
- Déduire de ce qui précède l'expression approchée de  $\nu$ , puis celle de  $\eta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0}$ .
- Identifier les effets physiques associés aux deux termes apparaissant dans  $\eta$ . Interpréter leurs signes.
- Écrire la condition pour que l'absorption se produise effectivement à la fréquence  $\nu_0$ . En déduire la vitesse  $v_0$ . À quelle température correspond une telle vitesse ?

===== ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? =====

1. Pour une vapeur d'atomes de masse  $M$  en équilibre thermique à la température  $T$ ,  $\frac{1}{2}M\bar{v}_0^2 = \frac{3}{2}k_B T$ , d'où  $\beta_0 = \sqrt{\frac{3k_B T}{Mc^2}} \simeq \sqrt{\frac{3 \times 25 \times 10^{-3}}{23 \times 940 \times 10^6}} \simeq 1,9 \times 10^{-6}$ , correspondant à une vitesse  $v_0 \simeq 560$  m/s.

$$\text{Par ailleurs, } \varepsilon \stackrel{\text{def}}{=} \frac{h\nu_0}{Mc^2} \simeq \frac{6,6 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{0,6 \times 10^{-9} \times 23 \times 940 \times 10^6 \times 1,6 \times 10^{-19}} \sim 10^{-10}.$$

2. La conservation de l'énergie s'écrit  $E + \frac{1}{2}Mv_0^2 + h\nu = E^* + \frac{1}{2}Mv^2$ .

3. L'énoncé précise que l'atome va à la rencontre du photon ; dans ces conditions, la conservation de l'impulsion totale s'écrit  $Mv_0 - \frac{h\nu}{c} = Mv$ , sans préjuger du signe de la vitesse finale  $v$  de l'atome après absorption (l'axe est orienté positivement de la gauche vers la droite, l'atome est initialement en mouvement de la gauche vers la droite,  $v_0 > 0$ ) ; forcément,  $v < v_0$ .

4. En éliminant  $\nu$ , on en déduit facilement  $f(\beta) \stackrel{\text{def}}{=} \beta^2 + 2\beta - 2\beta_0 + 2\varepsilon - \beta_0^2 = 0$ , sachant que  $|\beta| < 1$ .  $f(-1) = -(\beta_0 + 1)^2 + 2\varepsilon$ , qui est certainement négatif compte tenu de la valeur de  $\varepsilon$ . Le tracé sommaire du graphe de la fonction  $f(\beta)$  montre que la seule racine physique pour  $\beta$  est la racine *positive* : avec un tel photon, l'atome continue sa route dans le même sens.

5. La racine à considérer est  $\beta = -1 + \sqrt{(1 + \beta_0)^2 - 2\varepsilon}$ . En développant le radical au plus bas ordre, on trouve  $\beta \simeq \beta_0 - \varepsilon$ , d'où  $v = v_0 - \frac{h\nu_0}{Mc}$ .

6. En revenant à la conservation de l'énergie, on a  $\nu = \nu_0 - \frac{1}{2h}M(v_0^2 - v^2)$ , d'où  $\nu = \nu_0 - \frac{v_0}{c}\nu_0 + \frac{h\nu_0^2}{2Mc^2}$ , soit  $\eta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} = -\frac{v_0}{c} + \frac{h\nu_0}{2Mc^2}$ .

7. Le premier terme est visiblement l'effet Doppler, avec le bon signe puisque le photon venant à la rencontre de l'atome, celui-ci voit une fréquence supérieure à  $\nu$  : pour qu'il y ait absorption, il faut bien que la fréquence  $\nu$  soit inférieure (légèrement !) à la fréquence propre de l'atome  $\nu_0$ .

Le second terme serait nul si l'atome avait une masse infinie : c'est visiblement un effet de *recul*, qui force le photon à avoir une fréquence un peu plus grande, puisqu'une partie de l'énergie lumineuse est dépensée à faire *ralentir* l'atome.

8. L'absorption se produit effectivement à la fréquence  $\nu_0$  si les deux effets se compensent soit  $\frac{v_0}{c} = \frac{h\nu_0}{2Mc^2} \equiv \frac{\varepsilon}{2}$ . Comme  $\varepsilon \simeq 10^{-10}$ , la vitesse doit être  $\simeq 1,5$  cm/s, ce qui correspond à  $T \simeq 2 \times 10^{-6}$  K = 2  $\mu$ K : cette condition est réalisée dans une vapeur atomique ultra-froide.

## 6.11 Séries spectroscopiques de l'hydrogène selon Bohr

Les longueurs d'onde des raies d'émission de l'hydrogène sont données par :

$$\frac{1}{\lambda} = \text{Ry} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right), \quad (6.20)$$





Ceci permet d'écrire de deux façons l'énergie  $E = E_{\text{cin}} + E_{\text{pot}}$  :

$$E = -E_{\text{cin}} = \frac{1}{2} E_{\text{pot}}$$

$$2. v_n^2 = \frac{2}{m} E_{\text{cin}} = \frac{2}{m} (-E_n) = \frac{Z^2 e'^4}{n^2 \hbar^2} \equiv \alpha^2 \frac{Z^2}{n^2} c^2, \text{ d'où :}$$

$$v_n = \alpha \frac{Z}{n} c$$

Dans l'état fondamental ( $n = 1$ ),  $v_1 = \alpha Z c$ , donc  $\beta \geq 3\%$  si  $\frac{Z}{137} \geq 3 \times 10^{-2}$ , soit  $Z \geq 0,03 \times 137 \simeq 4,1$  : même pour les éléments légers, les corrections relativistes sont sensibles.

### 6.15 Le positronium

Le *positronium* est un atome exotique formé d'un positron (anti-électron) et d'un électron ; sa durée de vie est de l'ordre de  $10^{-7}$  s, ce qui est relativement long à l'échelle atomique. L'annihilation électron - positron met fin à la vie de cet atome.

Quels sont les niveaux d'énergie du positronium ? Quelles sont les longueurs d'onde extrêmes de la "série de Balmer" du *positronium* ?

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

Ici, les deux particules qui "orbitent" l'une autour de l'autre étant de même masse, l'introduction de la masse réduite  $\mu = \frac{m}{2}$  est essentielle. Les énergies sont  $-\frac{(m/2)e'^4}{2n^2 \hbar^2}$  :

$$E_{n \text{ positronium}} = \frac{1}{2} E_{n \text{ hydrogène}}$$

Toutes les énergies étant divisées par 2, toutes les longueurs d'onde sont multipliées par 2 : la série de Balmer du positronium est dans l'intervalle  $7294 \text{ \AA} \leftrightarrow 13130 \text{ \AA}$ , soit en grande partie dans l'infrarouge.

### 6.16 Quelques propriétés du modèle de Bohr

Pour l'atome d'hydrogène dans le modèle de Bohr :

1. De combien "grossit" l'atome s'il absorbe un photon de 12 eV ?
2. Trouver la fréquence de rotation  $\nu_n$  de l'électron dans l'état  $n$ , en fonction de  $n$  et  $E_n$ .

3. Soit  $\nu_{n+1,n}$  la fréquence de la transition  $E_{n+1} \rightarrow E_n$ . Montrer que :

$$\nu_{n+1} < \nu_{n+1,n} < \nu_n, \quad (6.21)$$

et en déduire la limite de  $\nu_{n,n+1}$  quand  $n \rightarrow +\infty$  (Principe de correspondance).

4. Quel est le moment magnétique (orbital)  $\mu_n$  de l'électron dans l'état  $n$  ? Identifier le rapport entre ce moment magnétique et le moment cinétique (facteur gyromagnétique  $\gamma$ ).

5. L'atome étant initialement dans l'état  $n$ , combien peut-on *a priori* observer de raies d'émission ?

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

1.  $E_n = \frac{E_1}{n^2}$  et  $E_n = E_1 + 12 \text{ eV}$  donnent  $n^2 = \frac{E_1}{E_1 + 12} \simeq \frac{-13,6}{-13,6 + 12} \simeq 9$ , d'où  $n = 3$ . Comme  $R_n = n^2 a_0$ , l'atome voit son diamètre augmenter d'un facteur presque égal à 10.

2.  $\nu_n = \frac{1}{T_n} = \frac{v_n}{2\pi R_n}$ . Par le théorème du Viriel  $v_n = \sqrt{\frac{2|E_n|}{m}}$  ; par le même théorème,  $E_n = -\frac{e^2}{2R_n}$ , avec  $R_n = n^2 a_0$ . En combinant ces résultats, on trouve :

$$\nu_n = \frac{2|E_n|}{nh} = 2h^{-1} E_1 \times \frac{1}{n^3}$$

3.  $\nu_{n+1,n} = h^{-1} E_1 \frac{(2n+1)}{n^2(n+1)^2}$ . Il faut donc montrer que  $\frac{1}{(n+1)^3} < \frac{n+\frac{1}{2}}{n^2(n+1)^2} < \frac{1}{n^3}$  ; l'inégalité de droite est vraie puisque  $\frac{n+\frac{1}{2}}{n^2(n+1)^2} = \frac{1}{n^3} \frac{n(n+\frac{1}{2})}{(n+1)^2}$ , la fraction à droite étant visiblement inférieure à 1 ; l'inégalité de gauche l'est tout autant puisque  $\frac{n+\frac{1}{2}}{n^2(n+1)^2} = \frac{1}{(n+1)^3} \frac{(n+\frac{1}{2})(n+1)}{n^2} > \frac{1}{(n+1)^3}$ .

Dans la limite des très grands nombres quantiques,  $\nu_{n+1} \simeq \nu_{n,n+1} \simeq \nu_n$  : la fréquence de Bohr tend vers la fréquence de rotation classique, résultat qui est l'une des expressions du *Principe de correspondance*, et l'un des points décisifs de l'argumentation de Heisenberg pour la Mécanique des Matrices.

4. Le moment magnétique  $\mu$  est égal à  $IS$ , où  $I$  est l'intensité et  $S$  la surface du circuit. Dans le circuit atomique, il passe une charge élémentaire  $|e|$  toutes les  $\frac{1}{\nu_n}$  secondes, d'où  $I = |e|\nu_n$ . La surface est  $\pi R_n^2$ , d'où  $\mu_n = |e| \frac{v_n}{2\pi R_n} \pi R_n^2 = \frac{1}{2} |e| v_n R_n$ , soit  $\mu_n = \frac{|e|}{2m} (mv_n R_n) \equiv \frac{|e|}{2m} J_n$  où  $J_n$  est le moment cinétique orbital dans l'état  $n$ , dont on sait qu'il vaut  $n\hbar$  :

$$\mu_n = \frac{|e|}{2m} J_n = n \frac{|e|\hbar}{2m} \equiv n \mu_B$$

$\mu_B$  est le magnéton<sup>12</sup> de Bohr *électronique*, qui vaut environ  $-9,3 \times 10^{-24}$  J/T, soit à peu près  $-5,8 \times 10^{-5}$  eV/T.  $\frac{|e|\hbar}{2m}$  est le module du facteur gyromagnétique classique de l'électron, et vaut environ  $8,8 \times 10^{10}$  C kg<sup>-1</sup>.

5. Toute règle de sélection mise à part (voir Tome II, chapitre 24, sous-section 24.5.1), il y a  $n(n - 1)$  raies d'émission possibles.

---

<sup>12</sup>On définit aussi le magnéton de Bohr *nucléaire*, où la masse de l'électron est remplacée par la masse du proton.

# L'Ancienne Théorie des Quanta

## 7.1 Particule chargée dans un champ électromagnétique

Une particule de masse  $m$  et de charge  $Q$  est soumise à un champ électromagnétique  $\vec{\mathcal{E}}, \vec{\mathcal{B}}$  ; si  $\vec{v}$  désigne la vitesse de la particule, la force de Lorentz est :

$$\vec{F} = Q(\vec{\mathcal{E}} + \vec{v} \times \vec{\mathcal{B}}) . \quad (7.1)$$

Ce champ peut être associé à un potentiel  $(\phi, \vec{A})$  tel que :

$$\vec{\mathcal{E}} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \vec{\nabla} \phi , \quad \vec{\mathcal{B}} = \vec{\nabla} \times \vec{A} . \quad (7.2)$$

$\phi$  et  $\vec{A}$  ne dépendent que de la coordonnée  $\vec{r}$  et du temps.

1. Écrire la force de Lorentz en fonction du potentiel.
2. Calculer explicitement la composante suivant  $Ox$  du double produit vectoriel et montrer qu'elle peut s'écrire ( $\vec{v} \equiv \dot{\vec{r}}$ ) :

$$\frac{\partial}{\partial x}(\vec{A} \cdot \vec{v}) - \vec{v} \cdot \vec{\nabla} A_x . \quad (7.3)$$

3. En déduire que la composante  $F_x$  de la force de Lorentz peut être mise sous la forme :

$$F_x = Q \left( -\frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x}(\vec{A} \cdot \vec{v}) - \frac{d}{dt} A_x \right) . \quad (7.4)$$

4. En remarquant que  $A_x = \frac{\partial}{\partial v_x}(\vec{A} \cdot \vec{v})$ , en déduire qu'un Lagrangien restituant l'équation fondamentale de la Dynamique est :

$$L = \frac{1}{2}m\vec{v}^2 - Q\phi + Q\vec{A} \cdot \vec{v} . \tag{7.5}$$

5. Écrire l'expression du Hamiltonien,  $H$ .

6. Dans le cas d'un champ homogène (uniforme dans l'espace), vérifier que l'on peut prendre  $\vec{A} = \frac{1}{2}\vec{B} \times \vec{r}$ . En déduire que le Hamiltonien est :

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + Q\phi - \gamma\vec{J} \cdot \vec{B} + \frac{Q^2}{8m}(\vec{B} \times \vec{r})^2 , \tag{7.6}$$

où  $\gamma$  est le facteur gyromagnétique reliant le moment cinétique  $\vec{J}$  au moment magnétique  $\vec{\mu}$  selon  $\vec{\mu} = \gamma\vec{J}$ . Interpréter physiquement le troisième terme de l'expression (7.6).

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

Pour donner l'idée simplement, on raisonne avec un seul degré de liberté  $q$ . *A priori*, l'énergie potentielle  $V$  est ici une fonction de  $q$  et de  $\dot{q}$ , d'où  $L = \frac{1}{2}m\dot{q}^2 - V(q, \dot{q})$ . Le calcul variationnel de Euler - Lagrange fournit l'équation  $\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} - \frac{\partial L}{\partial q} = 0$ , qui s'explique en  $\frac{d}{dt}(m\dot{q} - \frac{\partial V}{\partial \dot{q}}) - \frac{\partial V}{\partial q} = 0$ , soit  $m\ddot{q} = -\frac{\partial V}{\partial q} + \frac{d}{dt} \frac{\partial V}{\partial \dot{q}}$ . Le premier terme au second membre est le terme usuel, le second est identiquement nul si  $V$  ne dépend pas de la vitesse.

Si on en revient à  $\mathbb{R}^3$ , la projection suivant l'axe  $Ox$  donne :

$$m\ddot{x} = -\frac{\partial V}{\partial x} + \frac{d}{dt} \frac{\partial V}{\partial v_x} , \tag{7.7}$$

et de même pour les deux autres projections sur  $Oy$  et  $Oz$ .

1.  $\vec{F} = Q[-\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \vec{\nabla}\phi + \vec{v} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A})]$ .
2.  $(\vec{v} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}))_x = v_y(\vec{\nabla} \times \vec{A})_z - v_z(\vec{\nabla} \times \vec{A})_y$ . Les deux termes valent respectivement  $v_y(\partial_x A_y - \partial_y A_x)$  et  $v_z(\partial_z A_x - \partial_x A_z)$ . En faisant la différence, et en ajoutant et retranchant  $x_x \partial_x A_x$ , il vient :  $(\vec{v} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}))_x = \vec{v} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \vec{A} - \vec{v} \cdot \vec{\nabla} A_x$ , mais comme  $\vec{r}$  et  $\vec{v}$  sont des variables indépendantes, ceci s'écrit tout autant :

$$(\vec{v} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}))_x = \frac{\partial}{\partial x}(\vec{A} \cdot \vec{v}) - \vec{v} \cdot \vec{\nabla} A_x .$$

3.  $F_x = Q[-\frac{\partial A_x}{\partial t} - \frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x}(\vec{A} \cdot \vec{v}) - \vec{v} \cdot \vec{\nabla} A_x]$ . Notant que  $\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \equiv \frac{d}{dt}$ , on voit que la projection suivant  $Ox$  de l'équation fondamentale de la Dynamique,  $m\ddot{x} = F_x$ , prend la forme  $m\ddot{x} = -\partial_x Q(\phi - \vec{A} \cdot \vec{v}) - Q \frac{d}{dt} A_x$  et commence à ressembler à (7.7).

---

<sup>1</sup>  $\partial_x \equiv \frac{\partial}{\partial x}$ , etc.

4. En gardant un œil sur (7.7), et en utilisant la suggestion de l'énoncé, à savoir remarquer que  $A_x = \frac{\partial}{\partial v_x}(\vec{A} \cdot \vec{v})$ , on écrit :

$$m\ddot{x} = -\frac{\partial}{\partial x}Q(\phi - \vec{A} \cdot \vec{v}) - Q \frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial v_x} \vec{A} \cdot \vec{v} .$$

Le potentiel scalaire  $\phi$  du champ électrique ne dépend pas de la vitesse, et on peut donc l'incorporer dans la dérivée  $\frac{\partial}{\partial v_x}$  ; en choisissant judicieusement le signe au vu de celui déjà présent dans le premier terme, on écrit ainsi :

$$m\ddot{x} = -\frac{\partial}{\partial x}Q(\phi - \vec{A} \cdot \vec{v}) - Q \frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial v_x}(\vec{A} \cdot \vec{v} - \phi) .$$

Par comparaison avec (7.7), on voit que  $V = Q(\phi - \vec{A} \cdot \vec{v})$ , donnant le Lagrangien :

$$L(\vec{r}, \vec{v}, t) = \frac{1}{2}m\vec{v}^2 - Q\phi(\vec{r}, t) + Q\vec{A}(\vec{r}, t) \cdot \vec{v}$$

5. Le moment conjugué  $\vec{p}$  est égal à  $\frac{\partial L}{\partial \vec{v}}$  soit :

$$\vec{p} = m\vec{v} + Q\vec{A}$$

d'où inversement  $\vec{v} = \frac{1}{m}(\vec{p} - Q\vec{A})$ .

$H \stackrel{\text{def}}{=} \vec{p} \cdot \vec{v} - L = \vec{p} \cdot \frac{1}{m}(\vec{p} - Q\vec{A}) - \frac{1}{2}m[\frac{1}{m}(\vec{p} - Q\vec{A})]^2 + Q\phi - Q\vec{A} \cdot \frac{1}{m}(\vec{p} - Q\vec{A})$ . En développant et en regroupant les termes, on trouve sans peine :

$$H = \frac{1}{2m}(\vec{p} - Q\vec{A})^2 + Q\phi$$

6. Dans le cas d'un champ homogène (uniforme dans l'espace), on peut toujours définir l'axe Oz le long du champ, auquel cas  $\vec{B} = (0, 0, B)$  et  $\vec{A} = (-\frac{1}{2}By, \frac{1}{2}Bx, 0)$ . Cela étant, on vérifie immédiatement que  $(0, 0, B) = \vec{\nabla} \times (-\frac{1}{2}By, \frac{1}{2}Bx, 0)$ . Le résultat est évidemment indépendant du choix d'axes, d'où effectivement  $\vec{A} = \frac{1}{2}\vec{B} \times \vec{r}$ .

Le Hamiltonien s'écrit alors  $H = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{Q}{m}\frac{1}{2}(\vec{B} \times \vec{r}) \cdot \vec{p} + \frac{Q^2}{8m}(\vec{B} \times \vec{r})^2 + Q\phi$ . En faisant une permutation circulaire dans le produit mixte, on fait apparaître le moment cinétique  $\vec{J} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{r} \times \vec{p}$  et finalement :

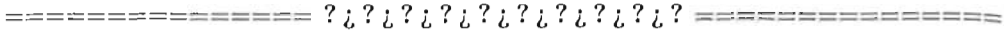
$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + Q\phi - \gamma \vec{J} \cdot \vec{B} + \frac{Q^2}{8m}(\vec{B} \times \vec{r})^2$$

avec  $\gamma = \frac{Q}{2m}$ , facteur gyromagnétique classique reliant le moment cinétique  $\vec{J}$  au moment magnétique  $\vec{\mu}$  :  $\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$  ; le terme linéaire en champ est bien du genre  $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$  (couplage dipolaire magnétique).

Le quatrième terme est essentiellement positif, donc déstabilisant, et décrit le diamagnétisme, phénomène universel dès que des charges sont en mouvement (loi de Lenz microscopique). Si le moment cinétique est nul (alors le moment magnétique l'est aussi), le paramagnétisme est absent, seul le diamagnétisme apparaît ; d'ordre  $B^2$ , il est en général masqué par le paramagnétisme quand celui-ci existe.

### 7.2 Invariance en forme de l'énergie cinétique pour des coordonnées cartésiennes

En raisonnant simplement avec l'expression du carré de la norme d'un vecteur dans un espace vectoriel rapporté à une base orthonormée, expliquer pourquoi l'énergie cinétique est toujours de la forme  $\sum_l \frac{1}{2} m \dot{q}_l^2$  quand les  $q_l$  sont des coordonnées rectangulaires.



Dans un espace vectoriel rapporté à une base orthonormée, le carré de la norme de tout vecteur (qui est une caractéristique de ce vecteur) est de la forme  $\sum_n X_n^2$ . On sait bien à un niveau élémentaire que l'énergie cinétique est  $E_{\text{cin}} = \frac{1}{2} m \vec{v}^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$ , avec  $u_x = \frac{v_x}{\sqrt{2m}}$ .  $E_{\text{cin}}$  est donc le carré de la norme d'un certain vecteur.

Tout changement de coordonnées définissant de nouvelles coordonnées rectangulaires  $q_l$  se fait au moyen d'une transformation orthogonale qui, par définition, transforme un repère orthonormé en un autre repère orthonormé. Dans la nouvelle base, le carré de la norme est encore égal à la somme des carrés des composantes. D'où l'invariance en forme de  $E_{\text{cin}}$ , outre son invariance "absolue" (la norme d'un vecteur ne dépend pas de la base choisie pour la calculer !)

### 7.3 Équivalence entre équation différentielle et principe variationnel

Soit l'équation différentielle<sup>2</sup> :

$$-f''(x) + v(x)f(x) = Ef(x) , \tag{7.8}$$

où  $v(x)$  est une fonction connue et où  $E$  est une constante. La fonction  $f(x)$ , à valeurs *a priori* complexes, est astreinte à être de module carré sommable :

$$\int_{\mathbb{R}} |f(x)|^2 dx < +\infty . \tag{7.9}$$

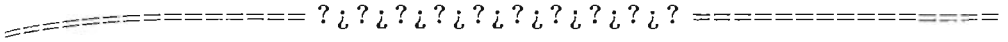
En effectuant une intégration par parties, montrer que l'équation (7.8), complétée par la condition (7.9), est équivalente<sup>3</sup> à écrire la stationnarité de la fonctionnelle  $F[f]$  définie comme :

$$F[f] \stackrel{\text{déf}}{=} \int_{\mathbb{R}} f^*(x)[f'(x) + v(x)f(x) - \lambda f(x)] dx , \tag{7.10}$$

<sup>2</sup> On note au passage que cette équation a la forme d'une équation *aux valeurs propres* pour l'opérateur différentiel  $-\frac{d^2}{dx^2} + v(x)$ .

<sup>3</sup> De façon déguisée, ce résultat est la base de l'approximation dite *méthode variationnelle*, voir Tome II, chapitre 23.

où  $\lambda$  est un paramètre auxiliaire (dit *multiplicateur de Lagrange*) ; combien vaut-il en fin de compte ?



Quand la fonction  $f$  varie de  $\delta f$ , la fonctionnelle  $F$  varie de  $\delta F \equiv \delta I + \delta I^*$ , avec :

$$\delta I = \int_{\mathbb{R}} f^*(x) [\delta f'(x) + v(x)\delta f(x) - \lambda \delta f(x)] dx .$$

En intégrant par parties le terme en  $\delta f'$  de la deuxième intégrale, et en utilisant les conditions aux limites assurant que  $\delta f = 0$  aux bornes, on obtient :

$$\delta I = \int_{\mathbb{R}} f^*(x) [-f''(x) + v(x)f(x) - \lambda f(x)] \delta f(x) dx .$$

La variation  $\delta F$  sera nulle quel que soit  $\delta f$  ssi le terme entre crochets (ou son complexe conjugué) est nul, soit ssi  $-f''(x) + v(x)f(x) - \lambda f(x) = 0$ . L'équation différentielle étant homogène, la condition de normalisabilité peut toujours s'écrire  $\int_{\mathbb{R}} |f(x)|^2 dx = 1$ , après calibrage approprié de  $f$ . Dans ces conditions :

$$\lambda = E = \int_{\mathbb{R}} f^*(x) [-f''(x) + v(x)f(x)] dx .$$

## 7.4 Oscillateur harmonique traité en Mécanique analytique

Soit une masse ponctuelle  $m$  attachée à l'extrémité d'un ressort parfait de constante de raideur  $k$  ; l'autre extrémité du ressort est maintenue fixe.  $x_e$  désigne la position d'équilibre de la masse,  $x$  son abscisse ;  $\omega$  est la pulsation propre de l'oscillateur ainsi constitué ( $k = m\omega^2$ ).

1. Écrire le Lagrangien  $L$  de la masse  $m$  et l'équation de Lagrange qui s'en déduit.
2. Former le Hamiltonien  $H$  et poser les équations de Hamilton.
3. Trouver  $x(t)$  et  $p(t)$  sachant que la masse est lâchée sans vitesse initiale à l'instant  $t = 0$  au point d'abscisse  $x_0 > x_e$  ; on notera  $E$  la valeur de l'énergie mécanique.
4. Soit  $P_x(x)dx$  la fraction de temps (mesurée relativement à une période du mouvement) pendant laquelle la particule se trouve entre les deux abscisses fixées  $x$  et  $x + dx$ .  $P_x(x)$  est ainsi la densité de probabilité de trouver la particule en ce point lors d'une observation effectuée à un instant arbitraire.

(a) Exprimer  $P_x(x)dx$  en fonction de la vitesse de la particule.

(b) Trouver l'expression de la fonction  $P_x(x)$ , paramétrée par l'énergie  $E$ .

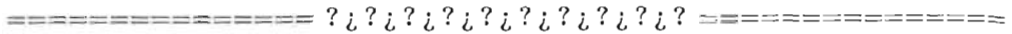
(c) Normaliser  $P_x$  et la tracer en fonction de  $x$ .

5. De même, soit  $P_p(p)dp$  la fraction de temps pendant laquelle l'impulsion a une valeur comprise entre  $p$  et  $p + dp$ . Trouver  $P_p(p)$  et normaliser cette fonction.

6. Déterminer les valeurs moyennes (espérances mathématiques, notées  $\langle x \rangle$ ,  $\langle p \rangle$ , ...) de  $x$ ,  $p$ ,  $x^2$  et  $p^2$ . En déduire les écarts-types<sup>4</sup> de la position et de l'impulsion :

$$\Delta x = [\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2]^{1/2}, \quad \Delta p = [\langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2]^{1/2}. \quad (7.11)$$

Exprimer le produit  $\Delta x \Delta p$  en fonction de  $E$  et de  $\omega$ .



1.  $V(x) = \frac{1}{2}k(x - x_e)^2$ , d'où :

$$L = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - \frac{1}{2}m\omega^2(x - x_e)^2 \quad \frac{d}{dt}(m\dot{x}) + m\omega^2(x - x_e) = 0$$

ou encore  $m\ddot{x} + m\omega^2(x - x_e) = 0$  ; c'est bien l'équation fondamentale de la Dynamique  $m\ddot{x} = -k(x - x_e)$  (il serait évidemment commode de prendre l'origine au point d'équilibre ; pour l'exemple, on garde  $x_e$  jusqu'au bout).

2.  $L = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - \frac{1}{2}m\omega^2(x - x_e)^2$ . Par ailleurs,  $p = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = m\dot{x}$ , soit  $\dot{x} = \frac{p}{m}$ , d'où le Hamiltonien  $H \stackrel{\text{def}}{=} p\dot{x} - L = m\dot{x}^2 - \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2(x - x_e)^2 = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2(x - x_e)^2$ . En remplaçant  $\dot{x}$  par  $\frac{p}{m}$  :

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(x - x_e)^2$$

Les deux équations de Hamilton sont d'une part  $\dot{x} = \partial_p[\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(x - x_e)^2] = \frac{p}{m}$ , d'autre part  $\dot{p} = -\partial_x[\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(x - x_e)^2] = -m\omega^2(x - x_e)$ .

3. L'intégration est élémentaire : de  $\dot{x} = \frac{p}{m}$  on déduit  $\ddot{x} = \frac{\dot{p}}{m} = -\omega^2(x - x_e)$ . Avec les conditions initiales prescrites, l'équation  $\ddot{x} + \omega^2(x - x_e) = 0$  a pour solution  $x(t) = x_e + (x_0 - x_e) \cos \omega t$ , d'où (en utilisant  $p = m\dot{x}$ )  $p(t) = -m\omega \sin \omega t$  :

$$x(t) - x_e = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} \cos \omega t \quad p(t) = -\sqrt{2mE} \sin \omega t$$

Une autre façon de faire – qui est un bon exercice – consiste à intégrer directement le système traduisant les équations de Hamilton ( $X = x - x_e$ ,  $P = \frac{\partial L}{\partial \dot{X}} = p$ ) :

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} X \\ P \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{m} \\ -m\omega^2 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ P \end{bmatrix} ;$$

<sup>4</sup> que l'on peut aussi appeler incertitudes.  $P_x$  et  $P_p$  sont finalement les distributions de probabilités de l'oscillateur quand, à défaut de deux conditions initiales précises, on ne connaît que l'énergie initiale  $E$ .

la diagonalisation de la matrice introduit les deux valeurs propres  $\pm\omega$ , et les deux vecteurs propres  $\alpha$  ( $x \pm \frac{p}{m\omega}$ ), qui préfigurent les opérateurs de création et d'annihilation définis dans le Tome I, chapitre 16, section 16.3.

4. (a)  $P_x(x)dx$  est inversement proportionnelle à la vitesse (plus la particule va vite, moins elle passe de temps près de  $x$ ) ; elle peut se trouver près de ce point avec une vitesse dans un sens ou dans l'autre, d'où  $P(x)dx = C \frac{2}{|v|T} dx$ , où  $C$  est la constante de normalisation, soit  $P(x) = C \frac{2}{|v|T}$ .
- (b) La vitesse s'exprime en fonction de  $x$  grâce à l'intégrale première de l'énergie,  $\frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}m\omega^2(x - x_e)^2 = E = \frac{1}{2}m\omega^2(x_0 - x_e)^2$ , d'où :

$$P_x(x) = \frac{2C}{\omega T \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2} - (x - x_e)^2}} ;$$

$P_x$  est visiblement une fonction paire de part et d'autre de  $x_e$ .

- (c) La constante  $C$  est telle que  $\int_{x_-}^{x_+} P_x(x) dx = 1$  où  $x_{\pm} = x_e \pm (x_0 - x_e)$  sont les abscisses extrêmes du mouvement, qui délimitent la région accessible classiquement ; l'intégrale se calcule facilement et on trouve  $C = 1$ . En définitive :

$$P_x(x) = \frac{1}{\pi \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2} - (x - x_e)^2}}$$

Cette fonction diverge aux bornes (là où, la vitesse s'annulant, la particule passe relativement beaucoup de temps), mais est évidemment intégrable.

5. Les mêmes arguments disent que  $P_p(p)dp = \frac{2}{T} \frac{1}{|p|} dp$  ; comme  $\dot{p} = -m\omega^2 x$ , on en déduit la densité normalisée :

$$P_p(p) = \frac{1}{\pi \sqrt{2mE - p^2}}$$

6. Compte tenu de la symétrie des densités de probabilité, on a  $\langle x \rangle = x_e$ ,  $\langle p \rangle = 0$ . La valeur moyenne de  $x^2$  est :

$$\langle x^2 \rangle = \int_{x_-}^{x_+} \frac{x^2}{\pi \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2} - (x - x_e)^2}} dx = x_e^2 + \frac{E}{m\omega^2}$$

celle de  $p^2$  est ( $p_0 = \sqrt{2mE}$ ) :

$$\langle p^2 \rangle = \int_{-p_0}^{+p_0} \frac{p^2}{\pi \omega \sqrt{2mE - p^2}} dp = mE$$

On en déduit les écarts-types, et leur produit :

$$\Delta x = \sqrt{\frac{E}{m\omega^2}} \quad \Delta p = \sqrt{mE} \quad \Delta x \Delta p = \frac{E}{\omega}$$

# 7.5 Oscillateur harmonique dans un champ constant et homogène

Une particule de masse  $m$  et de charge  $q$  est soumise au potentiel central  $V(r) = \frac{1}{2}kr^2$  (poser  $k = m\omega_0^2$ ) et à un champ électrique statique  $\vec{\mathcal{E}}$ , constant et homogène, pris le long de Oz.

1. Écrire le Hamiltonien  $H$  et les équations de Hamilton ; observer que les équations du mouvement suivant chaque direction de l'espace sont découplées les unes des autres et relier ce fait à une propriété de  $H$ .
2. Intégrer les équations du mouvement avec les conditions initiales :

$$\vec{r}(t = 0) = (a, a, 0) , \quad \vec{v}(t = 0) = \vec{0} , \quad (7.12)$$

où  $a$  est une longueur donnée. Les interpréter. Montrer qu'une manipulation simple sur  $H$  fournit immédiatement ces résultats.

3. Le champ électrique étant nul, on suppose que l'oscillateur est au repos à l'origine. À un certain instant, le champ est porté soudainement à la valeur constante  $\mathcal{E}$ . Décrire (sans calcul) le mouvement ultérieur ; trouver une analogie mécanique.

===== ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? =====

Le champ électrique brise la symétrie sphérique, et seule la composante  $J_z$  du moment cinétique est une constante du mouvement.

1.  $H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}kr^2 + q\phi(\vec{r})$ , avec  $\vec{\mathcal{E}} = -\vec{\nabla}\phi$ . Comme  $\vec{\mathcal{E}}$  est homogène, on peut prendre  $\phi(\vec{r}) = -\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{r}$ , d'où  $H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}kr^2 - q\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{r}$  et, avec Oz le long de  $\vec{\mathcal{E}}$  :

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}kr^2 - q\mathcal{E}z$$

- Les équations de Hamilton sont  $\dot{\vec{r}} = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}} = \frac{\vec{p}}{m}$ , et  $\dot{p}_u = -\frac{\partial H}{\partial u} = -ku$  avec  $u = x, y$ ,  $\dot{p}_z = -\frac{\partial H}{\partial z} = -kz + q\mathcal{E}$ . Les équations du mouvement suivant chaque direction de l'espace sont découplées les unes des autres parce que  $H$  est une somme de termes, chacun n'agissant que sur une seule variable.
2. Des équations de Hamilton on tire  $\ddot{x} = -\omega^2x$ ,  $\ddot{y} = -\omega^2y$  et  $\ddot{z} = -\omega^2z + \frac{q}{m}\mathcal{E}$ , avec  $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ , d'où :

$$x(t) = A_x \cos(\omega t + \alpha_x) , \quad y(t) = A_y \cos(\omega t + \alpha_y) , \quad z(t) = A_z \cos(\omega t + \alpha_z) + \frac{q\mathcal{E}}{m\omega^2} .$$

Avec les conditions initiales prescrites, le moment cinétique est nul : le mouvement est donc rectiligne. On trouve sans peine les 6 constantes d'intégration  $A_x, \alpha_x, \dots$  :

$$x(t) = y(t) = a \cos \omega t \quad , \quad z(t) = \frac{q\mathcal{E}}{m\omega^2}(1 - \cos \omega t)$$

Le mouvement se déroule sur la droite intersection des deux plans d'équations respectives  $x = y$  et  $z = \frac{q\mathcal{E}}{m\omega^2}(1 - \frac{x}{a})$  ; les deux points extrêmes de l'oscillation ont pour coordonnées respectives  $(a, a, 0)$  et  $(-a, -a, 2\frac{q\mathcal{E}}{m\omega^2})$

Le Hamiltonien est  $H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(\vec{r}^2 - \frac{2q}{m\omega^2}\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{r})$ . En complétant le carré,  $H$  s'écrit aussi  $\frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(\vec{r} - \frac{q}{m\omega^2}\vec{\mathcal{E}})^2 - \frac{q^2}{2m\omega^2}\vec{\mathcal{E}}^2$ . Il s'agit (à une constante additive près) du Hamiltonien d'un oscillateur *déplacé*, le point d'équilibre étant maintenant en  $(0, 0, z_e \stackrel{\text{d'af}}{=} \frac{q}{m\omega^2}\mathcal{E})$ , correspondant à l'égalité entre la force harmonique de rappel et la force électrique.

3. Juste après la montée instantanée du champ, l'oscillateur est encore à l'origine, alors que son point d'équilibre est maintenant en  $(0, 0, z_e)$  : il effectue donc une oscillation le long de Oz entre les deux points  $(0, 0, 0)$  et  $(0, 0, 2z_e)$ .

L'analogie mécanique est une bille suspendue à un ressort parfait dans le champ de pesanteur, initialement posée sur un support que l'on supprime soudainement.

## 7.6 Crochets de Poisson

1. Montrer que  $\{f, gh\} = \{f, g\}h + g\{f, h\}$ .
2. L'espace étant rapporté à un repère cartésien Oxyz :
  - (a) Trouver les crochets de Poisson des coordonnées entre elles, des moments conjugués entre eux et des coordonnées avec les moments conjugués.
  - (b) Trouver les crochets de Poisson des composantes du moment cinétique  $\vec{J}$  entre elles et ceux de  $J_u$ , ( $u = x, y, z$ ) avec  $\vec{J}^2$ .

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

1. En raisonnant avec un seul degré de liberté pour simplifier l'écriture, on a par définition du crochet de Poisson  $\{f, gh\} = \frac{\partial f}{\partial q} \frac{\partial(gh)}{\partial p} - \frac{\partial f}{\partial p} \frac{\partial(gh)}{\partial q}$ . En appliquant la règle  $(uv)' = u'v + uv'$  :

$$\{f, gh\} = \frac{\partial f}{\partial q} \left( \frac{\partial g}{\partial p} h + g \frac{\partial h}{\partial p} \right) - \frac{\partial f}{\partial p} \left( \frac{\partial g}{\partial q} h + g \frac{\partial h}{\partial q} \right)$$

En regroupant les premier et troisième termes, on reconstitue  $\{f, g\}h$ , les deuxième et quatrième donnent  $g\{f, h\}$ .

2. En notant  $u, v, w$  les coordonnées cartésiennes :

(a)  $\{u, v\} = \sum_{w=x,y,z} \frac{\partial u}{\partial w} \frac{\partial v}{\partial p_w} - \frac{\partial u}{\partial p_w} \frac{\partial v}{\partial w} = \sum_{w=x,y,z} (\delta_{wu} \times 0 - 0 \times \delta_{wv}) = 0$  et de même  $\{p_u, p_v\} = 0$ . En outre :

$$\{u, p_v\} = \sum_{w=x,y,z} \frac{\partial u}{\partial w} \frac{\partial p_v}{\partial p_w} - \frac{\partial u}{\partial p_w} \frac{\partial p_v}{\partial w} = \sum_{w=x,y,z} (\delta_{wu} \delta_{wv} - 0 \times 0) = \delta_{uv} .$$

(b) Les composantes  $J_u$  du moment cinétique sont  $J_u = \sum_{v,w} \varepsilon_{uvw} v p_w$  où  $\varepsilon_{uvw}$  vaut 1 si  $uvw$  se déduit de  $xyz$  par une permutation circulaire,  $-1$  si la permutation n'est pas circulaire, et vaut 0 si deux indices ou plus sont égaux<sup>5</sup>. Le crochet de Poisson  $\{J_u, J_v\}$  est :

$$\{J_u, J_v\} = \sum_{v', w'} \sum_{v'', w''} \varepsilon_{uv'w'} \varepsilon_{vv''w''} \{v' p_{w'}, v'' p_{w''}\} .$$

D'après ce qui précède,  $\{v' p_{w'}, v'' p_{w''}\} = \{v', v'' p_{w''}\} p_{w'} + v' \{p_{w'}, v'' p_{w''}\}$ , soit  $(\{v', v''\} p_{w''} + v'' \{v', p_{w''}\}) p_{w'} + v' (\{p_{w'}, v''\} p_{w''} + v'' \{p_{w'}, p_{w''}\})$ , c'est-à-dire  $v'' p_{w'} \delta_{v'w''} - v' p_{w''} \delta_{w'v''}$ . D'où :

$$\begin{aligned} \{J_u, J_v\} &= \sum_{v', w'} \varepsilon_{uv'w'} \sum_{v'', w''} \varepsilon_{vv''w''} (v'' p_{w'} \delta_{v'w''} - v' p_{w''} \delta_{w'v''}) = \\ &= \sum_{v', w', v''} \varepsilon_{uv'w'} \varepsilon_{vv''v''} v' p_{w'} - \sum_{v', w', w''} \varepsilon_{uv'w'} \varepsilon_{vv''w''} v' p_{w'} = \\ &= \sum_{v', w'} v' p_{w'} \sum_{u'} (\varepsilon_{uv'w'} \varepsilon_{vv'u'} - \varepsilon_{uv'u'} \varepsilon_{vv'w'}) . \end{aligned}$$

$u$  et  $v$  étant fixés (et supposés différents, autrement le crochet est sûrement nul), la somme sur  $u'$  ne produit à chaque fois qu'un seul terme non nul ; si on désigne par  $w$  la direction se déduisant de  $u, v$  par permutation circulaire, la somme sur  $u'$  donne  $\varepsilon_{uvw} \varepsilon_{vv'w} - \varepsilon_{uv'w} \varepsilon_{vv'w}$  ; l'examen de cette combinaison dans des cas précis (par exemple  $u = x, v = y$ , etc.) montre qu'elle vaut tout simplement  $\varepsilon_{vv'w}$ , d'où :

$$\boxed{\{J_u, J_v\} = J_w \quad (w \text{ se déduit de } u, v \text{ par permutation circulaire)}}$$

Trouvons maintenant les crochets de Poisson de  $J_u$ , ( $u = x, y, z$ ) avec  $\vec{J}^2$ . Par exemple,  $\{J_x, \vec{J}^2\} = 0 + \{J_x, J_y^2\} + \{J_x, J_z^2\}$ .

Le premier terme est  $\{J_x, J_y\} J_y + J_y \{J_x, J_y\} = 2J_y J_z$  ; le second terme est  $\{J_x, J_z\} J_z + J_z \{J_x, J_z\} = -2J_y J_z$ , d'où  $\boxed{\{J_u, \vec{J}^2\} = 0}$

<sup>5</sup> $\varepsilon_{uvw}$  est appelé *tenseur complètement antisymétrique* (ou *tenseur de Levi-Civita*) ; on le retrouvera par la suite, ... notamment à propos du moment cinétique traité en Mécanique quantique.



En calant  $\frac{\partial S_z}{\partial z}$  sur  $p_z = q\mathcal{E}t + mv_0$ , on trouve  $\tau = 0$  et  $K = -\frac{2mz_0}{q\mathcal{E}}$ , d'où l'expression de  $S_z$  à ce stade :

$$S_z(z, t; z_0, 0) = \frac{m}{2t}(z - z_0)^2 + \frac{q\mathcal{E}}{2}(z + z_0)t - \frac{q^2\mathcal{E}^2}{24m}t^3 - \frac{q^2\mathcal{E}^2}{8m}K'$$

Enfin, on voit que la constante  $K'$  est nulle puisque l'action doit tendre vers zéro quand  $z \rightarrow z_0$  et  $t \rightarrow 0$  le long de la trajectoire réelle. D'où l'action d'une particule de masse  $m$  et de charge  $q$  uniformément accélérée par un champ électrique  $\vec{\mathcal{E}}$  :

$$S(\vec{r}, t; \vec{r}_0, 0) = \frac{m}{2t}(\vec{r} - \vec{r}_0)^2 + \frac{q}{2}\vec{\mathcal{E}} \cdot (\vec{r} + \vec{r}_0)t - \frac{q^2\mathcal{E}^2}{24m}t^3$$

Si la particule part de  $\vec{r}_0 = 0$ , l'action au temps  $t$  est  $\frac{m}{2t}(x^2 + y^2 + z^2) + \frac{q}{2}\mathcal{E}zt - \frac{q^2\mathcal{E}^2}{24m}t^3$ ; la surface d'action constante et égale à  $S_0$  a donc pour équation :

$$x^2 + y^2 + (z + \frac{q\mathcal{E}}{2m}t^2)^2 = \frac{2t}{m}S_0 + \frac{1}{3}(\frac{q\mathcal{E}t^2}{m})^2 .$$

En particulier, la surface d'action nulle est la sphère centrée en  $(0, 0, -\frac{q\mathcal{E}}{2m}t^2)$ , de rayon  $\frac{q\mathcal{E}t^2}{\sqrt{3}m}$ .

## 7.8 Action d'un oscillateur harmonique

Reprendre la question du problème 7.7 pour un oscillateur harmonique.

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

L'action  $S(q, t)$  de l'oscillateur satisfait l'équation de Hamilton - Jacobi :

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -\frac{1}{2}m\omega^2 x^2 - \frac{1}{2m} \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 . \tag{7.17}$$

Par inspection de cette équation, on peut pressentir qu'il doit exister des solutions ayant la forme d'un polynôme du second degré en  $x$ , dont les coefficients sont des fonctions du temps (et paramétrés par  $x_0$ , point de départ au temps  $t = 0$ ). Par ailleurs, l'action étant homogène à  $ML^2T^{-1}$ , il est naturel d'introduire les échelles propres du problème, à savoir  $m, x_0^2$  et  $\omega$ . On en vient ainsi à poser :

$$S(x, t; x_0, 0) = m\omega[a(t)x^2 + 2b(t)x_0x + c(t)x_0^2] .$$

Le report dans (7.17) donne les trois équations pour les coefficients inconnus :

$$\dot{a} = -\frac{\omega}{2} - 2\omega a^2 , \quad \dot{b} = -2\omega ab , \quad \dot{c} = -2\omega b^2 .$$

En introduisant  $\tau \stackrel{\text{def}}{=} \omega t$ , et en posant  $\alpha(\tau) \stackrel{\text{def}}{=} a(t)$ ,  $\beta(\tau) \stackrel{\text{def}}{=} b(t)$ ,  $\gamma(\tau) \stackrel{\text{def}}{=} c(t)$ , on voit que, de façon assez remarquable, les équations différentielles prennent une forme *indépendante de  $\omega$*  :  $\dot{\alpha} = -\frac{1}{2} - 2\alpha^2$ ,  $\dot{\beta} = -2\alpha\beta$ ,  $\dot{\gamma} = -2\beta^2$ . Cette propriété va permettre de trouver les constantes d'intégration à venir par référence avec la particule libre ( $\omega = 0$ ).

L'équation pour  $\alpha$  est une équation de Riccati, qui se résout par la méthode standard. Il existe une solution évidente, qui est constante,  $\alpha_{\text{part}} = \frac{1}{2}$  ; on pose donc maintenant  $\alpha(\tau) = \alpha_{\text{part}} + \frac{1}{\phi(\tau)}$ , et on obtient l'équation linéaire pour la fonction  $\phi(\tau)$  :  $\dot{\phi} - 2i\phi - 2 = 0$ , d'où  $\phi = i(Ke^{2i\tau} + 1)$  et  $\alpha(\tau) = \frac{i}{2} \frac{Ke^{2i\tau} - 1}{Ke^{2i\tau} + 1}$ . On peut dès maintenant trouver la constante  $K$  en se calant sur la particule libre, ce qui impose  $\lim_{\omega \rightarrow 0}[m\omega a(t)] = \frac{m}{2t}$ , c'est-à-dire  $\lim_{\omega \rightarrow 0}[2m\omega\alpha(\omega t)] = \frac{m}{2t}$ , qui donne  $K = -1$  et  $a(t) = \frac{1}{2} \cot \omega t$ .

L'équation différentielle pour  $\beta(\tau)$  est maintenant  $\dot{\beta} = -\beta \cot \tau$  et a pour solution générale est  $\beta(\tau) = \frac{K'}{\sin \tau}$ . À nouveau, la constante d'intégration s'obtient en examinant la limite de la particule libre, où on doit avoir  $\lim_{\omega \rightarrow 0}[2m\omega b(t)x_0] = -\frac{2m x_0}{2t}$ , soit  $\lim_{\omega \rightarrow 0}[2m\omega\beta(\omega t)x_0] = -\frac{2m x_0}{2t}$ , qui donne  $K' = -\frac{1}{2}$ , et donc  $b(t) = -\frac{1}{2} \sin \omega t$ .

Enfin, l'équation différentielle pour  $\gamma(\tau)$  est  $\dot{\gamma} = -\frac{1}{2\sin^2 \tau}$ , d'où la solution générale  $\gamma(\tau) = \frac{1}{2} \cot \tau + K''$ . Ici, la condition sur la limite  $\omega \rightarrow 0$  ne permet pas de trouver la constante  $K''$ , qui est indéterminée. En fait, il faut  $K'' = 0$  pour assurer que l'action tend vers zéro quand  $t \rightarrow 0$  et  $x \rightarrow x_0$  en suivant la trajectoire réelle.

En rassemblant ces résultats, on obtient l'action de l'oscillateur harmonique :

$$S(x, t; x_0, 0) = \frac{m\omega}{2 \sin \omega t} [(x^2 + x_0^2) \cos \omega t - 2x_0 x]$$

Comme le mouvement se déroule sur  $\mathbb{R}$ , les surfaces d'équation sont des points, solutions de l'équation :

$$\frac{m\omega}{2 \sin \omega t} [(x^2 + x_0^2) \cos \omega t - 2x_0 x] = C^{\text{ste}},$$

soit  $(x^2 + x_0^2) \cos \omega t - 2x_0 x = 2a^2 \sin \omega t$ , où  $a$  est une longueur *a priori* arbitraire. La surface est donc un couple de deux points d'abscisses  $\frac{1}{\cos \omega t} [x_0 \pm \sqrt{x_0^2 + a^2 \sin 2\omega t}]$ . Les surfaces sont réelles : la longueur  $a$  ne peut donc être plus grande que  $x_0$ .

## 7.9 L'atome d'hydrogène selon Bohr - Wilson - Sommerfeld

Il s'agit d'étudier en détail les états liés de l'atome d'hydrogène d'après l'Ancienne Théorie des Quanta et d'obtenir en particulier l'énergie associée à une trajectoire donnée de l'électron (masse  $m$ ) autour du noyau (masse  $M$ ). On sait qu'une telle étude procède en deux temps :

1. détermination des trajectoires classiques (parties **A** et **B**) ;
2. application des règles de quantification (partie **C**).

La dernière partie, **D**, est une brève analyse des résultats.

**A Séparation du mouvement du centre de masse**

On désigne par  $\vec{r}_e$  et  $\vec{R}$  les rayons-vecteurs de l'électron et du noyau par rapport à un repère quelconque,  $\vec{v}_e$  et  $\vec{V}$  les vitesses correspondantes.

1. Écrire le Lagrangien  $\mathcal{L}$  en fonction de ces variables, soit  $\mathcal{L}(\vec{r}_e, \vec{R}, \vec{v}_e, \vec{V})$ .
2. On introduit le rayon-vecteur  $\vec{R}_G$  du centre de masse  $G$ , et  $\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{R}$ . Montrer que le Lagrangien peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$\mathcal{L}(\vec{r}_e, \vec{R}, \vec{v}_e, \vec{V}) = L_G(\vec{V}_G) + L(\vec{r}, \vec{v}) , \tag{7.18}$$

où  $\vec{v} = \dot{\vec{r}}$ . Quelle conclusion peut-on tirer de cette expression ?

3. Rappeler pourquoi le moment cinétique total du système par rapport au centre de masse,  $\vec{J}$ , est une constante du mouvement. Quelle conclusion en tire-t-on à propos de la trajectoire ?

Dans toute la suite, on examine exclusivement le mouvement interne décrit par  $L$ , représenté en coordonnées polaires  $(r, \theta)$  dans le plan perpendiculaire à  $\vec{J}$ .

**B Intégration des équations du mouvement**

1. Former le Hamiltonien  $H$  du mouvement interne et écrire les équations de Hamilton. Retrouver la conservation du moment cinétique et interpréter l'équation où ne figurent que  $\vec{r}$  et  $\dot{\vec{r}}$ .
2. Trouver la trajectoire, c'est obtenir la relation entre  $r$  et  $\theta$ . Pour ceci, éliminer le temps des équations obtenues ci-dessus et, changeant de fonction inconnue en posant  $u = \frac{1}{r}$ , montrer que l'équation pour la fonction  $u$  est :

$$u'' + u = K , \quad K = \frac{\mu e'^2}{J^2} . \tag{7.19}$$

3. En déduire finalement que la trajectoire est une conique dont l'équation peut toujours être mise sous la forme :

$$r(\theta) = \frac{p}{1 + \varepsilon \cos \theta} . \tag{7.20}$$

Donner l'expression de  $p$  (paramètre de la conique) et de  $\varepsilon$  (excentricité). Vérifier que la valeur de  $\varepsilon$  par rapport à 1 conditionne la nature de l'état correspondant (lié ou non-lié).

### C Quantification de Bohr - Wilson - Sommerfeld

Dans cette partie, ne considérant que les états liés<sup>6</sup> ( $E < 0$ ), on applique les règles de quantification de Bohr - Wilson - Sommerfeld afin de faire le tri parmi toutes les trajectoires classiquement envisageables. Ces règles portent sur les variables d'action  $J_\theta$  et  $J_r$  et s'écrivent :

$$J_\theta \equiv \oint p_\theta d\theta = n_\theta h, \quad J_r \equiv \oint p_r dr = n_r h. \quad (7.21)$$

1. Trouver les valeurs possibles du moment cinétique  $J$ , en conséquence de la quantification de  $J_\theta$ . Préciser les valeurs possibles de l'entier  $n_\theta$  correspondant.
2. Quantifier la variable  $J_r$  et en déduire la relation entre  $\varepsilon$  et les entiers  $n_r$  et  $n_\theta$ . On donne l'intégrale :

$$\int_0^\pi \frac{1}{1+a \cos \theta} d\theta = \frac{\pi}{\sqrt{1-a^2}} \quad (|a| < 1). \quad (7.22)$$

3. En déduire que l'énergie  $E$  est donnée par :

$$E_n = -\frac{\mu e'^4}{2n^2 \hbar^2}, \quad (7.23)$$

où  $n \in \mathbb{N}^*$  est simplement relié à  $n_r$  et  $n_\theta$ .

### D Analyse des résultats

1. Tracer, dans les plans  $(n_\theta, n)$  et  $(J, E)$ , les points représentatifs des états possibles. Quelle est la dégénérescence de l'état d'énergie  $E_n$  ?
2. Le théorème du Viriel prend ici la forme<sup>7</sup> :

$$2\overline{E}_{\text{cin}} + \overline{E}_{\text{pot}} = 0, \quad (7.24)$$

où la barre représente la moyenne dans le temps sur une période  $T$ . En déduire la vitesse quadratique moyenne dans l'état  $n$  en fonction de la vitesse de la lumière,  $c$ , et de la constante de structure fine,  $\alpha$ .

3. Soit  $\Sigma$  la surface de la trajectoire ; écrire la loi des aires et en déduire une relation entre  $\Sigma$ , le moment cinétique  $J$  et la période  $T$ . Combien vaut le produit  $|E_n| T_n$  ?
4. Soit  $\langle r \rangle$  la moyenne de  $r$  sur l'angle  $\theta$ , sur une période  $2\pi$ . Établir une relation générale<sup>8</sup> entre  $\overline{r^m}$  et  $\langle r^{m+2} \rangle$ . En déduire, sans calcul, la moyenne  $\langle r \rangle$  dans l'état  $(n_r, n_\theta)$ .
5. Comment se généralisent ces différents résultats au cas d'un atome hydrogénoïde de numéro atomique  $Z$  ?

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

<sup>6</sup>Pourquoi l'énergie d'un état lié est-elle négative ?

<sup>7</sup>cas du champ Coulombien ; plus généralement, pour un potentiel de la forme  $V(r) = Ar^k$ , le théorème du Viriel s'écrit  $2\overline{E}_{\text{cin}} = k\overline{E}_{\text{pot}}$ .

<sup>8</sup>Cette relation fait intervenir la surface  $\Sigma$ .

**A Séparation du mouvement du centre de masse**

$$1. \mathcal{L}(\vec{r}_e, \vec{R}, \vec{v}_e, \vec{V}) = \frac{1}{2}M\vec{V}^2 + \frac{1}{2}m\vec{v}_e^2 - \frac{e'^2}{\|\vec{r}_e - \vec{R}\|} .$$

2. De  $\vec{R}_G = \frac{m\vec{r}_e + M\vec{R}}{m+M}$  et  $\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{R}$ , on tire  $\vec{r}_e = \vec{R}_G + \frac{M}{M+m}\vec{r}$ ,  $\vec{R} = \vec{R}_G - \frac{m}{M+m}\vec{r}$ . En insérant les vitesses correspondantes dans l'énergie cinétique de  $\mathcal{L}$ , on voit que les termes croisés se compensent et il reste  $\frac{1}{2}(m+M)\vec{V}_G^2 + \frac{1}{2}\mu\vec{r}^2$ ,  $\mu = \frac{mM}{m+M}$ , d'où le Lagrangien exprimé à l'aide des nouvelles variables :

$$\mathcal{L}(\vec{r}_e, \vec{R}, \vec{v}_e, \vec{V}) = \frac{1}{2}(m+M)\vec{V}_G^2 + \frac{1}{2}\mu\vec{v}^2 - \frac{e'^2}{r} \equiv L_G(\vec{V}_G) + L(\vec{r}, \vec{v})$$

Le Lagrangien apparaît maintenant sous la forme d'une somme de deux termes, l'un n'impliquant que le centre de gravité, l'autre les variables  $\vec{r}$  et  $\vec{v}$  du mouvement relatif. Il en résulte que le mouvement du centre de gravité (qui est uniforme) est découplé du mouvement relatif – ce n'est rien d'autre qu'un avatar de la Relativité galiléenne.

3. Le moment cinétique total du système par rapport à une origine O quelconque est  $\vec{J}_{/O} = m\vec{r}_e \times \vec{v}_e + M\vec{R} \times \vec{V}$ . En exprimant  $\vec{r}$ ,  $\vec{v}$ ,  $\vec{R}$  et  $\vec{V}$  en fonction des variables  $\vec{r}$ ,  $\vec{v}$ ,  $\vec{R}_G$  et  $\vec{V}_G$ , on trouve  $\vec{J}_{/O} = \vec{J}_{/G} + \mu\vec{r} \times \vec{v}$ . Comme les forces exercées par le proton sur l'électron et sur le proton par l'électron sont centrales et opposées, le moment cinétique  $\vec{J}_{/G}$  est une constante ; par ailleurs  $\vec{R}_G \times \vec{V}_G$  est aussi constant. Il en résulte que la trajectoire est plane, située dans le plan perpendiculaire à la valeur initiale du vecteur  $\vec{J}$ .

**B Intégration des équations du mouvement**

1. L'expression de l'énergie cinétique en coordonnées polaires de  $\mathbb{R}^2$  est  $\frac{1}{2}\mu(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2)$  ; le Lagrangien est  $L = \frac{1}{2}\mu(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2) - \frac{e'^2}{r}$ , et les équations de Lagrange sont :

$$\frac{d}{dt}(\mu\dot{r}) - (\mu r\dot{\theta}^2 - \frac{e'^2}{r^2}) = 0 , \quad \frac{d}{dt}(\mu r^2\dot{\theta}) = 0 ;$$

les moments conjugués en découlent :  $p_r \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\partial L}{\partial \dot{r}} = \mu\dot{r}$  et  $p_\theta \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} = \mu r^2\dot{\theta}$ .

Le Hamiltonien est  $H \stackrel{\text{déf}}{=} p_r\dot{r} + p_\theta\dot{\theta} - L$  ; on trouve sans peine  $H = \frac{1}{2\mu}(p_r^2 + \frac{1}{r^2}p_\theta^2) - \frac{e'^2}{r}$ , d'où résultent les équations de Hamilton  $\dot{r} = \frac{\partial H}{\partial p_r} = \frac{p_r}{\mu}$ ,  $\dot{p}_r = -\frac{\partial H}{\partial r} = \frac{p_\theta^2}{\mu r^3} - \frac{e'^2}{r^2}$ ,  $\dot{\theta} = \frac{\partial H}{\partial p_\theta} = \frac{p_\theta}{\mu r^2}$ ,  $\dot{p}_\theta = -\frac{\partial H}{\partial \theta} = 0$ .

$p_\theta$  est une constante du mouvement ( $\theta$  est une variable cyclique) ; en conséquence, la quantité  $p_\theta \equiv \mu r^2\dot{\theta}$  est une constante : c'est le moment cinétique,  $J$ , fixé une fois

pour toutes par les conditions initiales. En effet,  $\vec{J} = \mu \vec{r} \times \dot{\vec{r}} = \mu r \vec{u}_\theta \times (\dot{r} \vec{u}_\theta + r \dot{\vec{u}}_\theta)$ , mais  $\dot{\vec{u}}_\theta = \dot{\theta} \vec{u}_{\theta+\frac{\pi}{2}}$ , d'où  $J = \mu r^2 \dot{\theta} \equiv p_\theta$ , et l'intégrale première :

$$\boxed{\mu r^2 \dot{\theta} = J}$$

En dérivant en temps  $\mu \dot{r} = p_r$  et en y substituant  $\dot{p}_r = \frac{p_\theta^2}{\mu r^3} - \frac{e'^2}{r^2}$ , on trouve l'équation fermée en  $r$  :

$$\boxed{\mu \ddot{r} = \frac{J^2}{\mu r^3} - \frac{e'^2}{r^2}} \quad (7.25)$$

Le premier terme au second membre est la force centrifuge, puisque s'écrivant  $\mu \frac{(r\dot{\theta})^2}{r}$ , il est de la forme  $m \frac{v^2}{r}$  dans des notations générales ; le second terme est la force attractive de Coulomb. Notons également l'intégrale première de l'énergie :

$$\boxed{\frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{J^2}{2\mu r^2} - \frac{e'^2}{r} = E}$$

2. Pour éliminer le temps, on dérive comme d'habitude la fonction composée  $r(\theta(t))$  ; on note  $r'(\theta)$ ,  $r''(\theta)$  les dérivées  $\frac{dr}{d\theta}$  et  $\frac{d^2r}{d\theta^2}$  :

$$\dot{r} = r'\dot{\theta}, \quad \ddot{r} = \frac{d}{dt}(r'\dot{\theta}) = \left(\frac{d}{dt}r'\right)\dot{\theta} + r'\frac{d}{dt}\dot{\theta} = \left(\frac{d}{d\theta}r'\right)\frac{d\theta}{dt}\dot{\theta} + r'\ddot{\theta} = r''\dot{\theta}^2 + r'\ddot{\theta}.$$

Afin d'obtenir une équation fermée pour la fonction  $r(\theta)$ , il suffit de remplacer les dérivées temporelles de  $\theta$  en utilisant  $\mu r^2 \dot{\theta} = J$ , d'où l'on tire  $\dot{\theta} = \frac{J}{\mu r^2}$  et  $\ddot{\theta} = \frac{d}{dt} \frac{J}{\mu r^2} = -\frac{2J}{\mu r^3} \dot{r} = -\frac{2J}{\mu r^3} r'\dot{\theta} = -\frac{2J}{\mu r^3} r' \frac{J}{\mu r^2}$ . Le report dans (7.25) donne :

$$\frac{r''}{r^4} - 2 \frac{r'^2}{r^5} = \frac{1}{r^3} - \frac{\mu e'^2}{J^2 r^2}.$$

En posant  $u = \frac{1}{r}$ , on a  $u' = -\frac{r'}{r^2}$ ,  $u'' = -\frac{r''}{r^2} + \frac{2r'^2}{r^3}$  et on trouve alors l'équation très simple pour la fonction  $u(\theta)$  :

$$\boxed{u'' + u = \frac{\mu e'^2}{J^2}}$$

Ce calcul un peu lourd peut s'effectuer de façon plus élégante ; on a  $\dot{r} = r'\dot{\theta} = r' \frac{J}{\mu r^2}$ , d'où  $\ddot{r} = \frac{J}{\mu} \frac{d}{dt} \frac{r'}{r^2} = \frac{J}{\mu} \left[ \frac{d}{d\theta} \frac{r'}{r^2} \right] \dot{\theta} \equiv \frac{J}{\mu} \left[ \frac{d}{d\theta} \frac{d}{d\theta} \frac{-1}{r} \right] \frac{J}{\mu r^2} = -\frac{J^2}{\mu^2 r^2} \frac{d^2}{d\theta^2} \frac{1}{r}$ . Le report dans (7.25) donne immédiatement  $-\frac{J^2}{\mu} \frac{d^2}{d\theta^2} \frac{1}{r} = \frac{J^2}{\mu r} - e'^2$ , soit  $\left(\frac{1}{r}\right)'' + \frac{1}{r} = \frac{\mu e'^2}{J^2}$ .

3. L'équation en  $u$  a la solution générale  $A \cos(\theta + \phi) + \frac{\mu e'^2}{J^2}$ , d'où  $r(\theta) = \frac{p}{1 + \varepsilon \cos(\theta + \phi)}$ , avec :

$$\boxed{p = \frac{J^2}{\mu e'^2}}$$

et  $\varepsilon = Ap$ . Pour la commodité, il est toujours loisible de choisir l'axe polaire astucieusement, par exemple de sorte que la fonction  $r(\theta)$  soit extrémale en  $\theta = 0$  et  $\pi$ , ce qui donne  $\phi = 0$  et :

$$r(\theta) = \frac{p}{1 + \varepsilon \cos \theta} \tag{7.26}$$

De façon équivalente, ceci revient à choisir l'axe pour que la vitesse soit initialement purement tangentielle. La constante  $A$  (ou  $\varepsilon$ ) est déterminée par calage sur une autre condition initiale, ou en utilisant l'intégrale première énergie. On sait que  $\frac{1}{2}\mu\vec{v}^2 - \frac{e'^2}{r}$  prend la même valeur  $E$  en tout point de la trajectoire ; en écrivant  $\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2 = (r'^2 + r^2)\dot{\theta}^2$ , on peut exprimer cette combinaison en fonction de  $\theta$  grâce à l'expression (7.26) (et grâce à  $\mu r^2\dot{\theta} = J$ ). La calculant en  $\theta = 0$  pour simplifier ( $E$  prend la même valeur partout), on trouve  $E = \frac{\mu e'^4}{2J^2}(\varepsilon^2 - 1)$ , d'où à l'envers :

$$\varepsilon = \sqrt{1 + \frac{2EJ^2}{\mu e'^4}} \tag{7.27}$$

L'expression (7.26) définit une famille de courbes appelées coniques (intersections d'un cône avec un plan), où l'on distingue trois sous-familles : ellipse (cercle comme cas particulier), parabole et hyperbole. La nature de la conique est fixée par la position de  $\varepsilon$  par rapport à 1 ;  $\varepsilon$  s'appelle *excentricité*.

Si  $\varepsilon$  est supérieur à 1, le dénominateur dans (7.26) peut s'annuler, et le fait pour l'angle  $\theta_\infty = \text{Arccos} \frac{-1}{\varepsilon}$  ; en pareil cas, la trajectoire a des points à l'infini, avec une asymptote rectiligne : c'est une branche d'hyperbole. Ceci correspond au cas où l'énergie  $E$  est *positive* (cas d'une particule venant de l'infini avec une vitesse initiale non nulle).

Si  $\varepsilon < 1$ , la fonction  $r(\theta)$  est bornée et tous les points de la trajectoire sont à distance finie : il s'agit d'une ellipse (et d'un cercle dans le cas particulier  $\varepsilon = 0$  : le cercle est une ellipse d'excentricité nulle). Ce cas correspond à  $E < 0$  et décrit un mouvement lié, et périodique. Dans ces deux cas, l'origine est l'un des deux foyers de la conique.

Le cas intermédiaire  $E = 0$ , soit  $\varepsilon = 1$ , joue le rôle de *séparatrice* entre les mouvements liés et non liés. Alors,  $r(\theta) = \frac{p}{2 \cos^2 \frac{\theta}{2}}$ , et la trajectoire est une parabole dont le sommet est au point d'abscisse  $\frac{p}{2}$  sur l'axe polaire.

### C Quantification de Bohr - Wilson - Sommerfeld

Dans cette partie, on ne considère que les états liés  $E < 0$ .

1. La condition de quantification sur l'angle  $\theta$  est immédiate puisque  $p_\theta = J$  est une constante du mouvement :  $J_\theta = \int_0^{2\pi} J d\theta = 2\pi J$ , d'où  $J = n_\theta \frac{h}{2\pi} \equiv n_\theta \hbar$ .  $n_\theta$  ne peut

être nul, puisque ceci donnerait une trajectoire rectiligne traversant périodiquement le noyau. En définitive :

$$J = n_\theta \hbar \quad (n_\theta \in \mathbb{N}^*)$$

2. On a  $p_r dr = \mu \dot{r} dr = \mu r'(\theta) \dot{\theta} dr = \mu r'(\theta) \frac{J}{\mu r^2} dr = J \frac{r'}{r^2} dr = J \frac{r'}{r^2} d\theta$ . La condition de quantification s'écrit, compte tenu de (7.26) :

$$J \varepsilon^2 \int_0^{2\pi} \frac{\sin^2 \theta}{(1 + \varepsilon \cos \theta)^2} d\theta = n_r \hbar .$$

L'intégrale vaut  $2 \int_0^\pi \frac{\sin^2 \theta}{(1 + \varepsilon \cos \theta)^2} d\theta$  ; une intégration par parties la transforme en  $-\frac{2}{\varepsilon} \int_0^\pi \frac{\cos \theta}{1 + \varepsilon \cos \theta} d\theta = \frac{2}{\varepsilon^2} \int_0^\pi \left( \frac{1}{1 + \varepsilon \cos \theta} - 1 \right) d\theta = \frac{2}{\varepsilon^2} \left( \frac{\pi}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} - \pi \right)$ . La condition de quantification est donc :  $2\pi J \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} - 1 \right) = n_r \hbar$  ; comme  $2\pi J = n_\theta \hbar$ , elle s'écrit aussi  $n_\theta \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} - 1 \right) = n_r$ , qui peut se mettre sous la forme :

$$1 - \varepsilon^2 = \frac{1}{\left(1 + \frac{n_r}{n_\theta}\right)^2} ; \quad (7.28)$$

l'entier  $n_r$  peut être nul, et correspond à  $\dot{p}_r = 0$  (trajectoires circulaires).

3. Selon (7.27),  $1 - \varepsilon^2 = -\frac{2EJ^2}{\mu e'^4} = -\frac{2En_\theta^2 \hbar^2}{\mu e'^4}$ , d'où finalement  $E = -\frac{\mu e'^4}{2(n_r + n_\theta)^2 \hbar^2}$ . En posant  $n = n_r + n_\theta \in \mathbb{N}^*$ , les valeurs possibles de l'énergie sont :

$$E \in \{E_n\} \quad E_n = -\frac{\mu e'^4}{2n^2 \hbar^2} \quad (n \in \mathbb{N}^*) \quad (7.29)$$

Dans ces notations  $\varepsilon = \sqrt{1 - \frac{n_\theta^2}{n^2}}$ . Pour  $n$  donné, l'ellipse de plus grande excentricité correspond à  $n_\theta = 1$  ( $\varepsilon_{\max} = \sqrt{1 - \frac{1}{n^2}}$ ) ; le cercle ( $\varepsilon = 0$ ) correspond à  $n_\theta = n$ .

## D Analyse des résultats

1. Chaque état est caractérisé par un couple de deux nombres quantiques  $(n_\theta, n)$ . Pour une valeur de l'énergie, soit pour  $n$  fixé, l'entier  $n_\theta$  peut prendre les valeurs  $1, 2, 3, \dots, n$  : il y a donc  $n$  valeurs possibles pour  $n_\theta$  ; la dégénérescence est d'ordre  $n$  puisqu'à une valeur de l'énergie correspondent  $n$  états distincts. On peut aussi, conventionnellement, introduire plutôt l'entier<sup>9</sup>  $l \stackrel{\text{d'éf}}{=} n - n_\theta$  ; alors chaque état est caractérisé par le couple  $(n, l)$  où  $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ . L'état  $l = 0$  correspond au cercle (symétrie "sphérique"), l'état  $l = n - 1$  est le plus "elliptique".

<sup>9</sup>Cette définition anticipe les notations reprises dans le Tome II à propos du traitement quantique de l'atome d'hydrogène (ch. 19). Au stade actuel, l'introduction de  $l$  au détriment de  $n_\theta$  est assez artificielle.

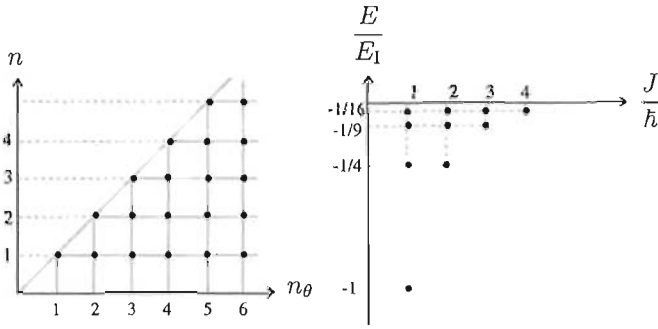


Figure 7.1: Représentation des états possibles dans les plans  $(n_\theta, n)$  et  $(J, E)$ .  $E_1$  est l'énergie d'ionisation à partir de l'état fondamental,  $E_1 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\mu e'^4}{2\hbar^2} \simeq 13,6 \text{ eV}$ , telle que  $E_n = -\frac{1}{n^2} E_1$ .

2. Par le théorème du Viriel,  $E_n = -\overline{E}_{\text{cin}}$ , soit  $\frac{1}{2}\mu\overline{v^2} = \frac{\mu e'^4}{2n^2\hbar^2}$ , d'où :

$$\boxed{\sqrt{\overline{v^2}} = \frac{\alpha}{n} c}$$

3. La surface du petit secteur balayée par le rayon-vecteur entre  $\theta$  et  $\theta + d\theta$  est  $d\Sigma = \frac{1}{2}r \times r d\theta = \frac{1}{2}r^2 d\theta \equiv \frac{J}{2\mu} dt$ . Si  $T$  est donc le temps nécessaire pour faire un tour d'ellipse (c'est la *période* du mouvement), on a :

$$\boxed{\Sigma = \frac{JT}{2\mu}} \tag{7.30}$$

La période vaut  $T = \int_0^T dt = \int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{\frac{d\theta}{dt}} = \int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{J/(\mu r^2)} = \frac{\mu p^2}{J} \int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{(1+\varepsilon \cos \theta)^2}$ . L'intégrale peut se calculer en la prenant comme  $\left[ \frac{\partial}{\partial \lambda} \int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{\lambda + \varepsilon \cos \theta} \right]_{\lambda=1}$  et vaut  $\frac{2\pi}{(1-\varepsilon^2)^{3/2}}$ , d'où la période  $T_n$  dans l'état  $n$  :  $T_n = \frac{2\pi\mu p^2}{J(1-\varepsilon^2)^{3/2}} = 2\pi \frac{J^3}{\mu e'^4} \frac{1}{(1-\varepsilon^2)^{3/2}} = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\mu e'^4}{|E_n|^{3/2}}}$  ; compte tenu de (7.29), il vient :

$$\boxed{|E_n| T_n = n\pi\hbar}$$

Quant à la surface de l'ellipse, elle vaut  $\Sigma = \frac{\pi p^2}{(1-\varepsilon^2)^{3/2}} = \pi n^3 n_\theta a_0^2$  (pour  $n_\theta = n$ , l'ellipse est un cercle de rayon  $R_n = n^2 a_0$ ).

4.  $\overline{r^m} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{T} \int_0^T r^m dt$ . En utilisant  $dt = \frac{\mu}{J} r^2 d\theta$ , on a  $\overline{r^m} = \frac{\mu}{JT} \int_0^{2\pi} r^{m+2} d\theta$  ; cette intégrale est  $2\pi \langle r^{m+2} \rangle$ , d'où, utilisant (7.30), la relation demandée :

$$\boxed{\overline{r^m} = \frac{\pi}{\Sigma} \langle r^{m+2} \rangle}$$



1. Le graphe de la coordonnée  $x(t)$  de la particule en fonction du temps est une fonction en dents de scie de pente  $\pm v_0$ .
2. La période  $T$  du mouvement est  $T = \frac{2L}{v_0}$ .
3.  $p = mv_0$ .
4.  $\int_0^L mv_0 dx + \int_L^0 m(-v_0) dx = nh$ , soit  $2 \int_0^L mv_0^2 dt = nh$ , d'où  $2mv_0L = nh$ .
5.  $E_n = \frac{1}{2}mv_0^2 = \frac{1}{2}m \left(\frac{nh}{2mL}\right)^2$  soit  $E_n = n^2\pi^2 \frac{\hbar^2}{2mL^2}$ . Ceci est très exactement ce que donnera le traitement quantique complet du puits infini : il arrive ainsi que la quantification "ancienne", légitimée dans la limite des très grands nombres quantiques, donne en fait le résultat *exact* à tout nombre quantique<sup>10</sup>.
6. La période  $T_n$  du mouvement classique d'une particule d'énergie  $E_n$  est :

$$T_n = \frac{2L}{nh/(2m)} = \frac{4mL^2}{nh}$$

7.  $\omega_{n+1n} = \frac{1}{\hbar}(E_{n+1} - E_n) = [(n+1)^2 - n^2] \frac{\hbar\pi^2}{2mL^2} = \frac{\hbar\pi^2}{2mL^2} (2n+1)$ , d'où  $T_{n+1n} = \frac{4mL^2}{\pi\hbar(2n+1)}$ .
8. Si  $n \gg 1$ ,  $T_{n+1n} \simeq \frac{4mL^2}{nh} = T_n$  : la période de Bohr tend vers la période classique.

## 7.11 Quantification d'une particule dans une boîte carrée

Une particule de masse  $m$  est confinée dans une boîte carrée à deux dimensions. La particule n'est soumise par ailleurs à aucune force et rebondit élastiquement sur les murs de la boîte. On désigne par  $E > 0$  l'énergie de la particule, par  $x$  et  $y$  ses coordonnées ( $0 \leq x \leq L$ ,  $0 \leq y \leq L$ ), par  $v_x$  et  $v_y$  les composantes de sa vitesse et par  $p_x$  et  $p_y$  celles de sa quantité de mouvement.

1. Représenter graphiquement  $x$  et  $y$  en fonction du temps  $t$  ( $x = 0$ ,  $y = 0$  en  $t = 0$ ). Quelle sont les (plus petites) périodes  $T_x$  et  $T_y$  des fonctions  $x(t)$  et  $y(t)$  ? À quelle condition sur  $v_x$  et  $v_y$  le mouvement est-il globalement périodique ?
2. Pour chaque direction, procéder à la quantification suivant la prescription de Bohr - Wilson - Sommerfeld en désignant par  $n_x$  et  $n_y$  les entiers correspondants. Donner les valeurs possibles de l'énergie,  $E_{n_x, n_y}$ .
3. Étudier la dégénérescence des niveaux d'énergie. Trouver une différence qualitative entre les mouvements qui sont visiblement dégénérés et ceux qui ne le sont pas. Représenter dans le plan le mouvement dans l'état  $n_x = 3$ ,  $n_y = 1$ .

<sup>10</sup>Il en va de même pour l'atome d'hydrogène, dans la version non-relativiste.

4. Soit deux états de la forme  $(n_x + 1, n_y = 0)$  et  $(n_x, n_y = 0)$  ; donner l'expression de leur différence d'énergie. Quelle serait, selon Bohr, la fréquence  $\nu$  associée à la transition entre ces deux états ? Comment se compare-t-elle avec la fréquence  $\nu_{cl}$  du mouvement à l'énergie  $E_{n_x, n_y=0}$  dans la limite des très grands nombres quantiques ?

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

1. La vitesse est constante en module, égale à  $\sqrt{\frac{2E}{m}}$  ; ses composantes, fixées par les conditions initiales, valent  $\pm v_{x0}$  et  $\pm v_{y0}$  et changent de signe (rebond) à chaque fois que la particule atteint un des murs de la boîte.  $x(t)$  et  $y(t)$  sont des fonctions en dent de scie, de pentes  $\pm v_{x0}$  et  $\pm v_{y0}$ . Les (plus petites) périodes sont  $T_x = \frac{2L}{v_{x0}}$  et  $T_y = \frac{2L}{v_{y0}}$ . Le mouvement est globalement périodique s'il existe deux entiers  $r$  et  $s$  tels que  $rT_x = sT_y$ , c'est-à-dire si le rapport  $\frac{T_y}{T_x}$  est un rationnel. Classiquement, rien ne contraint ce rapport à être dans  $\mathbb{Q}$ .

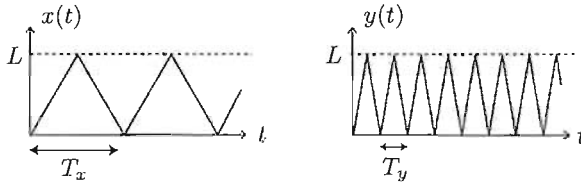


Figure 7.2: Variation en fonction du temps des coordonnées de la particule confinée dans la boîte carrée.

2. La condition sur le degré de liberté  $x$  est  $\oint p_x dx = n_x h$ , soit :

$$\int_0^{T_x/2} m v_{x0} v_{x0} dt + \int_{T_x/2}^{T_x} m(-v_{x0})(-v_{x0} dt) = n_x h$$

soit  $m v_{x0}^2 \frac{2L}{v_{x0}} = n_x h$ , et de même pour la direction  $y$ . Les conditions de quantification sont donc :

$$\boxed{2m v_{x0} L = n_x h \quad 2m v_{y0} L = n_y h}$$

Les valeurs possibles de l'énergie,  $E_{n_x, n_y}$  sont :

$$E_{n_x n_y} = \frac{1}{2} m (v_{x0}^2 + v_{y0}^2) = \frac{m}{2} \left( \frac{h}{2mL} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2) ,$$

d'où :

$$\boxed{E_{n_x n_y} = (n_x^2 + n_y^2) \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}}$$

Remarquons une nouvelle fois que les conditions de quantification éliminent la nécessité de connaître les *conditions initiales*, et que, une fois encore, cette manière

de quantifier donne l'expression *exacte* pour l'énergie quels que soient les nombres quantiques (pas nécessairement grands), laquelle coïncide avec le résultat obtenu par un traitement quantique en bonne et due forme.

- Deux états où les nombres quantiques sont échangés ont la même énergie : la dégénérescence est donc au moins égale à 2 pour tous les couples où les deux nombres quantiques sont différents. Il s'agit d'une propriété de *symétrie* : les deux mouvements  $(n_x, n_y)$  et  $(n_y, n_x)$  donnent deux trajectoires qui s'échangent par symétrie par rapport à la première bissectrice. Si  $n_x = n_y$ , la trajectoire est invariante (pas de dégénérescence), ce qui est évident puisqu'alors le mouvement se fait suivant la diagonale du carré partant de l'origine.

En fait, il y a aussi des cas de *dégénérescence accidentelle* : deux états  $(n_x, n_y)$  et  $(n'_x, n'_y)$  ont la même énergie si  $n_x^2 + n_y^2 = n'^2_x + n'^2_y$ . Par exemple, les couples (7, 4) et (8, 1) sont dégénérés d'où une *dégénérescence totale* d'ordre 4 pour la valeur  $65 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$ . De même, les trois couples (15, 10), (17, 6) et (18, 1) donnent tous la même énergie  $325 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$ , d'où un niveau six fois dégénéré.

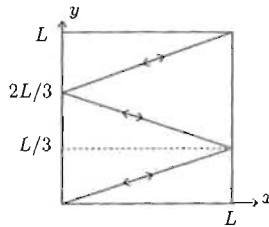


Figure 7.3: Mouvement de la particule confinée dans la boîte carrée ( $n_x = 3, n_y = 1$ ).

Il est intéressant de noter que la quantification élimine les mouvements non périodiques, possibles classiquement ; en effet, le rapport des périodes est égal au rapport des vitesses suivant les deux directions, qui est maintenant forcément rationnel :  $\frac{T_x}{T_y} = \frac{v_y}{v_x} = \frac{n_y}{n_x}$ . Dans l'état  $n_x = 3, n_y = 1$ , on a  $v_x = 3v_y$  d'où la trajectoire dans le plan, dessinée sur la fig. 7.3.

- $E_{n_x+1,0} - E_{n_x,0} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (2n_x + 1)$ , d'où la fréquence de Bohr  $\nu = \frac{h}{4mL^2} (n_x + \frac{1}{2})$  associée à la transition entre ces deux états. La période du mouvement classique de même énergie  $(n_x, 0)$  est  $\frac{2L}{v_x} = \frac{2L}{n_x \hbar / (2mL)} = \frac{4mL^2}{n_x \hbar}$ , d'où  $\nu_{cl} = \frac{n_x \hbar}{4mL^2}$ . Ainsi, pour  $n_x \gg 1$ ,  $\nu = \frac{h}{4mL^2} (n_x + \frac{1}{2}) \simeq \frac{n_x \hbar}{4mL^2} \equiv \nu_{cl}$ .

## 7.12 Quantification d'un modèle atomique

Dans un modèle d'atome semblable à celui de J.J. Thomson, l'électron (charge  $e$ , masse  $m$ ) est strictement confiné à l'intérieur d'une boule de rayon  $R$ , uniformément chargée positive-

ment et de charge totale  $|e|$ . On prend l'origine de l'espace au centre O de cette sphère et  $\vec{r}$  est le vecteur donnant la position de l'électron ( $\|\vec{r}\| = r$ ).

A Cette partie rappelle quelques éléments de la dynamique de l'atome à la Thomson.

1. Pour  $r < R$ , utiliser le théorème de Gauss pour trouver le module  $F$  de la force agissant sur l'électron ; en déduire l'énergie potentielle  $V(r)$  de celui-ci, en choisissant  $V(r = 0) = 0$  et montrer qu'elle peut se mettre sous la forme :

$$V(r) = \frac{1}{2} m \omega^2 r^2 \quad \forall r < R . \quad (7.32)$$

Dans toute la suite, on désigne par  $V_0$  la valeur de  $V$  pour  $r = R$ .

2. On traduit le confinement strict<sup>11</sup> de l'électron à l'intérieur de la boule positive en posant  $V(r) = +\infty \forall r > R$ . Un tel atome est-il ionisable ?

B Dans cette partie, on procède à la quantification de Bohr - Wilson - Sommerfeld pour les états d'énergie  $E$  inférieure à  $V_0$ . Pour le mouvement classique de l'électron, on prend comme conditions initiales  $\vec{r}(t = 0) = \vec{0}$ ,  $\vec{v}(t = 0) = \vec{v}_0$ .

1. Sans faire de calculs, décrire le mouvement de l'électron ; celui-ci peut-il atteindre les "murs" de la boule où il est confiné ? Combien vaut le moment cinétique ?
2. On désigne par  $x$  l'abscisse de l'électron le long de l'axe orienté défini par  $\vec{v}_0$ . Trouver l'expression de  $x(t)$ .
3. Appliquer la prescription de quantification de Bohr - Wilson - Sommerfeld et en déduire l'énergie  $E_n$  de l'électron. Quelles sont les valeurs possibles de l'entier  $n$  ?
4. En choisissant les bons ordres de grandeur, préciser s'il existe peu ou beaucoup d'états d'énergie inférieure à  $V_0$  (on pourra introduire le rayon classique de l'électron  $r_e \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{e'^2}{mc^2}$  et la constante de structure fine  $\alpha \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{e'^2}{\hbar c}$ ).
5. Dessiner l'allure du spectre émis par l'atome pour toutes les transitions n'impliquant que les états d'énergie inférieure à  $V_0$ .

C On examine maintenant les états d'énergie supérieure à  $V_0$ .

1. Décrire précisément ce qui se passe lorsque l'électron atteint la frontière de la boule de rayon  $R$ . En considérant le mouvement d'un oscillateur non confiné de même énergie (et de même pulsation  $\omega$ ), montrer à l'aide d'un graphique comment on peut construire géométriquement la solution  $x(t)$  correspondant à  $E > V_0$ .

<sup>11</sup>On adopte l'hypothèse d'un confinement strict afin de simplifier les calculs pour la quantification des états d'énergie supérieure à  $V_0$ .

- Soit  $t_1$  l'instant où l'électron arrive pour la première fois à la frontière de la boule. Exprimer la période  $T$  du mouvement en fonction de  $t_1$ . Donner l'expression de  $x(t)$  pour  $0 \leq t < t_1$  avec  $x(0) = 0$  et  $\dot{x}(0) = v_0$ .
- Appliquer la règle de quantification et en déduire l'équation à résoudre pour trouver les valeurs de l'énergie dans l'intervalle  $E > V_0$ .
- Montrer que cette dernière équation peut se mettre sous la forme :

$$\frac{2}{\pi} [\varepsilon \operatorname{Arccsin} \varepsilon^{-1/2} + \sqrt{\varepsilon - 1}] = n \frac{\hbar \omega}{V_0} \quad \left( \varepsilon = \frac{E}{V_0} \right), \quad (7.33)$$

et en déduire que, pour  $\varepsilon \gg 1$ , les énergies croissent comme  $n^2$ . Comparer au cas d'une particule libre confinée entre deux murs.

===== ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? =====

**A** On rappelle ici pourquoi, dans le modèle du globule de J.J. Thomson, le mouvement de l'électron est une oscillation harmonique.

- En raison de la symétrie sphérique, le champ électrique est radial ; il est manifestement dirigé vers l'extérieur de la boule. Soit  $E(r)$  le module du champ en un point situé à la distance  $r$  du centre ; le théorème de Gauss permet d'écrire, pour  $r < R$ ,  $4\pi r^2 E(r) = \frac{Q(r)}{\varepsilon_0}$ ,  $Q(r)$  étant la charge (positive) contenue à l'intérieur de la sphère de rayon  $r$ . En raison de l'uniformité de la distribution de charge,  $Q(r) = \left(\frac{r}{R}\right)^3 |e|$ , d'où  $E(r) = \frac{|e|r}{4\pi\varepsilon_0 R^3}$ , soit :

$$\vec{E}(r) = \frac{|e|\vec{r}}{4\pi\varepsilon_0 R^3} \quad (r \leq R)$$

$\vec{F}(\vec{r}) = e\vec{E}(r)$  est la force agissant sur l'électron, dirigée vers le centre (attractive), de module proportionnel à la distance au centre (attraction harmonique). L'énergie potentielle s'obtient par intégration ; en prenant l'origine en  $r = 0$ ,  $V(r) = \frac{e^2 r^2}{8\pi\varepsilon_0 R^3}$  ;  $V(r)$  est ainsi de la forme :

$$V(r) = \frac{1}{2} m \omega^2 r^2 \quad \omega^2 = \frac{e'^2}{m R^3} \quad (r < R)$$

- Un tel atome n'est pas ionisable puisqu'il faudrait une énergie infinie pour sortir l'électron de sa boîte sphérique. On note que  $V_0 \stackrel{\text{d'f}}{=} V(R) = \frac{e'^2}{2R}$ .

**B** On examine d'abord les états d'énergie inférieure à  $V_0 \stackrel{\text{déf}}{=} V(r = R)$ .

1. Le mouvement de l'électron est celui d'un oscillateur harmonique le long du segment dont la vitesse initiale  $\vec{v}_0$  fixe la direction. L'abscisse extrême d'oscillation,  $r_{\max}$  est telle que  $0 + \frac{1}{2}m\omega^2 r_{\max}^2 = \frac{1}{2}mv_0^2 + 0$ . Comme  $E = \frac{1}{2}mv_0^2 < V_0$ ,  $r_{\max} < R$ , l'électron ne peut atteindre la surface de la boîte, et ne voit que la partie parabolique du potentiel.

Le moment cinétique est une constante du mouvement (champ central). Il est nul au départ, donc nul à tout instant (ce qui assure que le mouvement est rectiligne).

2. On a immédiatement  $x(t) = \frac{v_0}{\omega} \sin \omega t$ .
3. La prescription de quantification de Wilson - Sommerfeld est  $\oint m \dot{x} dx = nh$  ( $n$  entier), soit  $\int_0^T m v \frac{dx}{dt} dt = nh$ .

L'intégrale vaut  $m \int_0^T v_0^2 \cos^2 \omega t dt = mv_0^2 \frac{T}{2} = mv_0^2 \frac{\pi}{\omega}$ , d'où  $E = n\hbar\omega$ . Pour que ce traitement soit valide, les valeurs possibles de l'entier  $n$  doivent satisfaire  $n\hbar\omega < V_0$ , soit  $n < n_{\max} \stackrel{\text{déf}}{=} E[\frac{e'^2}{2Rh\omega}]$ , où  $E[\#]$  est la partie entière de  $\#$ .

4. La valeur de  $n_{\max}$  est conditionnée par celle de  $\frac{e'^2}{2Rh\omega} = \frac{e'^2}{2R\hbar} \sqrt{\frac{mR^3}{e'^2}} = \frac{\alpha}{2} \sqrt{\frac{R}{r_e}}$ . Comme  $r_e \simeq 2,8 \times 10^{-15}$  m, avec  $R = 5 \text{ \AA}$ , la valeur numérique de cette quantité est  $\sim \frac{1}{2 \times 137} \sqrt{2 \times 10^5} \simeq 1,6$  : il y a donc très peu d'états liés, sauf à augmenter considérablement la taille du globule de Thomson ( $n_{\max}$  varie comme  $\sqrt{R}$ ). Le modèle atomique de Thomson, une fois quantifié, donne donc un très petit nombre de raies et, toutes autres raisons mises à part (les expériences de Rutherford par exemple), est loin d'être satisfaisant.
5. Pour les quelques états d'énergie inférieure à  $V_0$ , on a une suite de raies équidistantes ( $n_{\max}$  au total), équidistantes et séparées de  $\hbar\omega$  les unes des autres. La transition la plus énergétique correspond à  $n_{\max} \rightarrow n = 0$ , avec  $\Delta E = n_{\max} \hbar\omega$

**C** Puisque  $E > V_0$ , l'électron peut maintenant atteindre l'intérieur de la surface délimitant le globule.

1. En arrivant à la distance  $r = R$  du centre, l'électron rebondit élastiquement, la vitesse changeant de signe instantanément : l'électron repart dans son mouvement harmonique avec comme condition initiale l'élongation  $\pm R$  et une vitesse inversée. On peut tracer graphiquement le graphe de  $x(t)$  en raisonnant comme suit. On part de la sinusoïde représentant le mouvement *non confiné* ayant la même condition initiale en  $t = 0$  (courbe en tiretés sur la fig. 7.4). Arrivé au point A, l'électron confiné repart avec la vitesse inversée, qui est égale à celle du mouvement non confiné en A'. De même, juste après le premier rebond en  $-R$  (point B), il repart avec la vitesse en B'' du mouvement non confiné, et ainsi de suite. Le graphe de

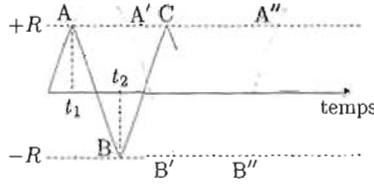


Figure 7.4: Mouvement de l'électron rebondissant sur la surface intérieure du globe de Thomson. L'arc AB est le translaté de l'arc A'B', l'arc BC est le translaté de B''A'', etc.

$x(t)$  s'en déduit : l'arc AB est le translaté de l'arc A'B' de la sinusoïde non confinée, l'arc BC est l'image translatée de l'arc B''A'' non confiné, etc.

2. La période  $T$  du mouvement est visiblement égale à  $4t_1$ . Pour  $0 \leq t < t_1$ , et avec  $x(0) = 0$ ,  $x(t) = \frac{v_0}{\omega} \sin \omega t$ ;  $t_1 = \frac{1}{\omega} \text{Arccsin} \frac{R\omega}{v_0}$
3. En raison des symétries de  $x(t)$  d'une fraction de période à l'autre, la règle de quantification  $\oint p dq = nh$  s'écrit visiblement  $4 \int_0^{T/4} m \frac{v_0^2}{\omega} \cos^2 \omega t dt = nh$ . L'intégrale vaut  $\frac{mv_0^2}{\omega} (\frac{T}{4} + \frac{1}{2\omega} \sin \frac{\omega T}{2})$ , d'où la condition ( $E = \frac{1}{2}mv_0^2$ ) :

$$\boxed{\frac{4E}{\omega} (\omega t_1 + \sin \omega t_1 \cos \omega t_1) = nh}$$

4. En utilisant  $t_1 = \frac{v_0}{\omega} \sin \omega t_1$ , on exprime  $\sin \omega t_1 = \frac{R\omega}{\sqrt{2E/m}} = \frac{\sqrt{2V_0/m}}{\sqrt{2E/m}} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\sqrt{\epsilon}}$ , d'où  $\frac{4E}{\omega} (\text{Arccsin} \frac{1}{\sqrt{\epsilon}} + \frac{1}{\sqrt{\epsilon}} \sqrt{1 - \frac{1}{\epsilon}}) = nh$ , soit :

$$\boxed{\frac{2}{\pi} (\epsilon \text{Arccsin} \frac{1}{\sqrt{\epsilon}} + \sqrt{\epsilon - 1}) = n \frac{\hbar \omega}{V_0}}$$

Si  $\epsilon \gg 1$ , le premier membre est  $\simeq \frac{2}{\pi} (\epsilon \frac{1}{\sqrt{\epsilon}} + \sqrt{\epsilon}) = \frac{4}{\pi} \sqrt{\epsilon}$ , d'où  $\sqrt{\epsilon} \simeq \frac{n\pi \hbar \omega}{4V_0}$  et :

$$\boxed{E_n \simeq \frac{n^2 \pi^2 (\hbar \omega)^2}{16V_0} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{8mR^2} \quad (\epsilon \gg 1)}$$

Les énergies croissent bien  $\propto n^2$ .

Pour une particule libre d'énergie  $E = \frac{1}{2}mv_0^2$  et confinée entre deux murs d'abscisses  $\pm R$ , la période du mouvement est  $T = \frac{4R}{v_0}$ . La condition de quantification est  $\int_0^T mv_0^2 dt = nh$ , soit  $mv_0^2 T = nh$ , ou encore  $4mv_0 R = nh$ . En introduisant l'énergie  $E$ , ceci est  $4R\sqrt{2mE} = nh$ , soit  $E = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{8mR^2}$ . C'est exactement ce que donne le calcul ci-dessus avec  $\epsilon \gg 1$ , et c'est bien normal : dans ce cas, le potentiel harmonique est à peine visible pour la particule et tout se passe à peu près comme si elle n'était soumise qu'au potentiel de confinement en  $\pm R$ .



l'expression de  $\ddot{r}$  :  $\ddot{r} = \frac{J^2}{(m\gamma)^3} \frac{e'^2}{c^2} \left(\frac{d}{d\theta} \frac{1}{r}\right)^2 - \frac{J^2}{(m\gamma)^2 r^2} \frac{d^2}{d\theta^2} \frac{1}{r}$ . On reporte ceci dans la première équation de Lagrange et, après simplification (deux termes se compensent), on trouve  $-\frac{d^2}{d\theta^2} \frac{1}{r} = \frac{1}{r} - \frac{m\gamma e'^2}{J^2}$ . Utilisant la conservation de l'énergie pour exprimer  $\gamma$ , on obtient finalement l'équation très simple pour la fonction  $\frac{1}{r}$  :

$$\boxed{\left(\frac{1}{r}\right)'' + \left(1 - \frac{e'^4}{J^2 c^2}\right) \left(\frac{1}{r}\right) = \frac{e'^2 W}{J^2 c^2}}$$

En posant  $\varpi^2 = 1 - \frac{e'^4}{J^2 c^2}$ ,  $p' = \frac{J^2 c^2 \varpi^2}{e'^2 W}$ , et en choisissant l'axe polaire de sorte que  $\dot{r}(t = 0) = 0$  en  $\theta = 0$ , on obtient :

$$\boxed{r(\theta) = \frac{p'}{1 + \varepsilon' \cos \varpi \theta}} \tag{7.35}$$

où  $\varepsilon'$  est une constante que l'on va exprimer en fonction de  $W$  et  $J$ . L'expression (7.35) montre que la trajectoire n'est pas périodique : quand  $\theta$  augmente de  $2\pi$ ,  $r$  ne reprend pas la même valeur en raison du facteur  $\varpi$  ; la trajectoire est une *rosette*, ressemblant à une ellipse en précession (*avance du périhélie*).



Figure 7.5: Trajectoire en rosette ( $\varepsilon' = 0,7$ ,  $\varpi = 0,99$ ).

Pour trouver l'expression de  $\varepsilon'$ , on utilise la conservation de l'énergie en évaluant la combinaison au premier membre de (7.34) en un point où elle prend une forme simple, par exemple en  $\theta = 0$  ; alors  $\dot{r} = 0$ , donc  $p^2$  se réduit à  $\frac{J^2}{(r(0))^2}$ . En faisant passer  $\frac{e'^2}{r}$  à droite dans (7.34), et en élevant au carré :

$$\frac{J^2 c^2}{(r(0))^2} + m^2 c^4 = \left(W + \frac{e'^2}{r(0)}\right)^2 ;$$

utilisant l'expression (7.35), on obtient :

$$\left(\frac{J^2 c^2}{p'^2} - \frac{e'^4}{p'^2}\right)(1 + \varepsilon')^2 - 2W \frac{e'^2}{p'}(1 + \varepsilon') + m^2 c^4 - W^2 = 0 .$$

Compte tenu de l'expression de  $p'$  ceci se simplifie et donne finalement :

$$\boxed{\epsilon' = \sqrt{\frac{J^2 c^2}{e'^4} \left[ 1 - \left( \frac{mc^2}{W} \right)^2 \right] + \left( \frac{mc^2}{W} \right)^2}} \quad (7.36)$$

Pour la comparaison avec le calcul non relativiste, il est utile d'introduire  $E = W - mc^2$ . Un calcul un peu laborieux, mais sans difficulté, donne une autre expression pour  $\epsilon'$  :

$$\epsilon' = \frac{1}{1 + \frac{E}{mc^2}} \sqrt{1 + \left( 1 + \frac{E}{2mc^2} \right) \frac{2EJ^2}{me'^4}}.$$

On vérifie que la limite  $c \rightarrow +\infty$  redonne les expressions trouvées dans le problème 7.9.

Ces éléments étant acquis, il est possible de procéder à la quantification selon Bohr - Wilson - Sommerfeld. Comme pour le cas non relativiste, la quantification sur l'angle est immédiate, puisque  $p_\theta$  est une constante du mouvement (égale à  $J$ ), d'où  $\int_0^{2\pi} J d\theta = n_\theta h$ , soit :

$$\boxed{J = n_\theta \hbar}$$

En ce qui concerne la variable radiale, la condition s'écrit  $\oint_0^{T_r} p_r dr = n_r h$ , où  $T_r$  est la période pour  $r$ . Une fois  $r$  exprimé en fonction de l'angle  $\theta$  selon (7.35), on voit que pour couvrir exactement une période pour  $r$ ,  $\theta$  doit varier de 0 à  $\frac{2\pi}{\varpi} > 2\pi$ . La quantification radiale s'écrit donc :

$$\int_0^{\frac{2\pi}{\varpi}} m\gamma r' \frac{J}{m\gamma r^2} r' d\theta = n_r h \quad \Leftrightarrow \quad \int_0^{\frac{2\pi}{\varpi}} \frac{r'^2}{r^2} d\theta = 2\pi \frac{n_r}{n_\theta}.$$

Après une intégration par parties, l'intégrale à droite est égale à  $\int_0^{2\pi/\varpi} r \left(\frac{1}{r}\right)'' d\theta$ , et vaut  $2\pi\varpi \left( \frac{1}{\sqrt{1-\epsilon'^2}} - 1 \right)$  : la condition de quantification sur  $r$  peut ainsi se mettre sous la forme  $1 - \epsilon'^2 = \frac{1}{\left(1 + \frac{n_r}{\varpi n_\theta}\right)^2}$  (comparer avec l'équation (7.28)).

D'un autre côté, d'après (7.36), on a aussi  $1 - \epsilon'^2 = \frac{\varpi^2}{1 - \varpi^2} \left( \frac{m^2 c^4}{W^2} - 1 \right)$  ; par ailleurs, en introduisant la constante de structure fine  $\alpha \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{e'^2}{\hbar c}$ , on a  $\varpi = \sqrt{1 - \frac{\alpha^2}{n_\theta^2}}$ .

Égalant maintenant les deux expressions de  $1 - \epsilon'^2$ , il vient :

$$\frac{m^2 c^4}{W^2} = 1 + \frac{\alpha^2}{(n_r + \sqrt{n_\theta^2 - \alpha^2})^2},$$

c'est-à-dire pour  $E = W - mc^2$  avec  $n \stackrel{\text{déf}}{=} n_r + n_\theta$  :

$$\boxed{E_{n, n_\theta} = \frac{mc^2}{\sqrt{1 + \frac{\alpha^2}{(n - n_\theta + \sqrt{n_\theta^2 - \alpha^2})^2}}} - mc^2}$$

En introduisant finalement  $l \stackrel{\text{def}}{=} n - n_\theta$  ( $l = 0, 1, \dots, n - 1$ ), l'énergie s'écrit :

$$E_{n,l} = \frac{mc^2}{\sqrt{1 + \frac{\alpha^2}{(l + \sqrt{(n-l)^2 - \alpha^2})^2}}} - mc^2$$

Chaque niveau d'énergie  $E_n$  de la théorie non relativiste se scinde en  $n$  niveaux très rapprochés ; les corrections relatives  $\frac{\delta E}{E}$  sont  $\mathcal{O}(\alpha^2) \simeq 5 \times 10^{-5}$ , soit  $\delta E \sim 10^{-4}$  eV, tous décalés vers le bas et dont l'énergie augmente avec  $n_\theta$  (diminue avec  $l$ ).

# Structure du noyau atomique

## 8.1 Puissance X émise par *Bremsstrahlung*

Une anticathode de molybdène est bombardée par un faisceau d'électrons accélérés par une ddp  $U = 10 \text{ kV}$ .

1. Quelle est la longueur d'onde-seuil  $\lambda_0$  du spectre continu ?
2. Sachant que seulement 1% de l'énergie de chaque électron est converti en rayonnement de freinage, et que chaque électron est stoppé sur une distance  $l$  de l'ordre de  $20 \text{ \AA}$ , quelle est l'ordre de grandeur de la puissance rayonnée par un électron ?
3. Le courant électronique a une intensité  $I = 10 \text{ nA}$  ; quelle est la puissance X émise ?

===== ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? =====

1. La longueur d'onde-seuil  $\lambda_0$  du spectre continu correspond aux photons les plus énergétiques, ceux qui ont l'énergie égale à celle acquise par les électrons accélérés par la ddp. Partant de  $E_{eV} \simeq \frac{12400}{\lambda_{\text{Å}}}$ , on a  $\lambda_{\text{Å}} = \frac{12400}{10^4} = 1,24 \text{ \AA}$ .
2. D'après la formule de Larmor, la puissance rayonnée est  $\mathcal{P} = \frac{2e'^2 v^2}{3c^3}$ . La vitesse acquise par les électrons est  $v = \sqrt{\frac{2|e|U}{m}}$ , et le temps de freinage est  $\Delta t \sim \frac{l}{v}$ . La décélération est donc d'ordre  $\frac{v}{\Delta t} = \frac{v^2}{l}$ . D'où  $\mathcal{P} \sim \frac{2e'^2 (v^2/l)^2}{3c^3} = \frac{2e'^2 (2|e|U)^2}{3m^2 l^2 c^3}$ . En introduisant  $a_0 \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\hbar^2}{me'^2} \simeq 0,53 \text{ \AA}$  on a  $l \simeq 40 a_0$  et :

$$\mathcal{P} \sim \frac{1}{6} 10^{-2} \frac{\alpha^3}{\hbar} (|e|U)^2 \simeq 1,6 \times 10^{-5} \text{ W}$$



2. En éliminant la fréquence :  $M_i c^2 = \gamma M_f c^2 + \gamma M_f v c$ , d'où  $\frac{M_i}{M_f} = \gamma(1 + \beta)$ , soit :

$$\boxed{\frac{M_i}{M_f} = \sqrt{\frac{1 + \beta}{1 - \beta}}} \quad (8.1)$$

Pour une transition atomique,  $h\nu$  est de l'ordre de quelques eV, alors que pour l'atome le plus léger,  $M c^2$  est déjà de l'ordre du GeV. Le rapport  $\frac{M_i}{M_f}$  est donc très voisin de 1, et  $\Delta M \stackrel{\text{déf}}{=} M_i - M_f \simeq \beta M_i$ . Plus précisément, pour une transition de 10 eV pour l'hydrogène,  $\frac{\Delta M}{M} \simeq 10^{-9} \simeq \beta$ , correspondant à une vitesse de 30 cm/s, très petite devant la vitesse thermique moyenne à l'ambiante (de l'ordre de 1 km/s). Pour une transition nucléaire, la variation de masse est de l'ordre de la dizaine de MeV.

3. Par exemple, pour le  $^{210}\text{Po}$ , en prenant  $E_i - E_f = 10$  MeV, on a :

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{10}{210 \times 940} \simeq 5 \times 10^{-5} \simeq \beta,$$

valeur associée à une vitesse de l'ordre de 15 km/s, plutôt grande par rapport à une vitesse thermique à l'ambiante.

4. Selon (8.1), la vitesse finale du noyau après émission est  $\frac{M_i^2 - M_f^2}{M_i^2 + M_f^2} c$ .
5. Posant  $h\nu_0 \stackrel{\text{déf}}{=} (M_i - M_f)c^2$ , et compte tenu de la conservation de l'énergie, on a  $\nu_0 - \nu = (\gamma - 1)h^{-1}M_f c^2$ . D'après (8.1),  $1 - \beta^2 = \frac{4M_i^2 M_f^2}{(M_i^2 - M_f^2)^2}$ , d'où  $\gamma - 1 = \frac{(M_i - M_f)^2}{2M_i M_f}$ , et l'écart relatif de fréquence :

$$\boxed{\frac{\nu_0 - \nu}{\nu_0} = \frac{h\nu_0}{2M_i c^2}}$$

Pour la transition du  $^{210}\text{Po}$ ,  $\frac{\nu_0 - \nu}{\nu_0} = \frac{10}{2 \times 210 \times 940} \simeq 2,5 \times 10^{-5}$  ; par ailleurs, la fréquence de la transition est  $\nu_0 = \frac{10^7 \times 1,6 \times 10^{-19}}{6,6 \times 10^{-34}} \simeq 2,4 \times 10^{21}$ , d'où  $\nu_0 - \nu \simeq 6 \times 10^{16}$  Hz : le décalage en fréquence dû au recul est très grand devant la largeur naturelle  $\Delta\nu_{\text{nat}} = \frac{1}{10^{-12}} = 10^{12}$  Hz : la résonance  $\gamma$  en phase gazeuse est impossible – mais elle est possible en phase condensée (effet Mössbauer, ou le *canon sans recul*).

6. Pour la raie  $H_\alpha$  de la série de Balmer  $\frac{\nu_0 - \nu}{\nu_0} = \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9}\right) \frac{E_1}{M c^2} \simeq 2 \times 10^{-9}$ . La fréquence de cette transition est environ  $4,6 \times 10^{14}$  Hz, d'où  $\nu_0 - \nu \simeq 9,2 \times 10^5$  Hz, qui est très petit devant la largeur naturelle : la résonance est possible.

### 8.3 Facteur de forme d'un noyau

1. Trouver le facteur de forme d'une distribution sphérique uniforme de charge de rayon  $r_0$  pour un transfert de moment  $\vec{q}$ .



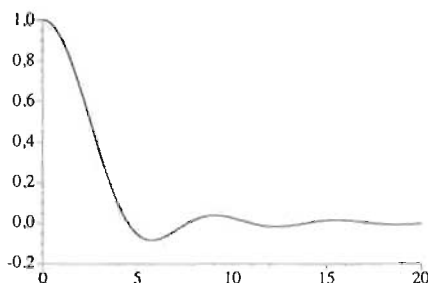


Figure 8.1: Variation du facteur de forme d'une distribution uniforme.

## 8.4 Désintégration du bismuth

La désintégration  $\alpha$  du  $^{212}\text{Bi}$  s'écrit :



et s'effectue principalement suivant deux canaux  $a$  et  $b$  produisant des particules  $\alpha$  d'énergies cinétiques  $E_a$  et  $E_b$  très voisines (environ 6 MeV), mettant ainsi en évidence un doublet de structure fine<sup>1</sup> de l'état fondamental du noyau. Ces particules sont analysées par un spectromètre magnétique dont le champ constant  $\vec{B}$ , est perpendiculaire au faisceau des  $\alpha$ . Cet appareil permet de mesurer très précisément l'énergie des  $\alpha$  et donc d'obtenir l'écart entre les deux niveaux nucléaires.

1. Ces particules  $\alpha$  peuvent-elles être considérées comme non-relativistes ?
2. Quelle est l'expression du rayon  $R$  de la trajectoire décrite par une  $\alpha$  en fonction de sa masse  $M_\alpha$ , de sa charge  $q_\alpha$ , de son énergie  $E_\alpha$  et de  $B$  ?
3. Après avoir décrit un demi-cercle, les  $\alpha$  émises produisent deux impacts situés aux distances  $d_a$  et  $d_b$  de la fente d'entrée dans le champ magnétique, supposée ponctuelle. Sachant que  $B = 0,1 \text{ T}$  et que  $M_\alpha c^2 = 3727 \text{ MeV}$ , expliciter la formule :

$$E_{\text{MeV}} = C^{\text{ste}} d^2 , \quad (8.3)$$

et trouver les énergies  $E_a$  et  $E_b$  sachant que  $d_a = 7,08 \text{ m}$  et  $d_b = 7,10 \text{ m}$ .

4. Montrer que la structure fine  $\delta E$  du fondamental est donnée à une bonne approximation par :

$$\delta E = \frac{212}{208} (E_b - E_a) , \quad (8.4)$$

et calculer  $\delta E$ .

<sup>1</sup>On reprend la même terminologie que pour un atome, mais les ordres de grandeurs sont évidemment très différents.

5. Le canal  $a$  représente environ 70 % des désintégrations et sa constante de temps est  $\lambda_a = 4,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Trouver  $\lambda_b$  et la période radioactive  $T$  du processus global.

===== ?  $\lambda$  ?  $\lambda$  ?  $\lambda$  ?  $\lambda$  ?  $\lambda$  ?  $\lambda$  ?  $\lambda$  ?  $\lambda$  ?  $\lambda$  ?  $\lambda$  ? =====

La réaction examinée est la transmutation du bismuth ( $Z = 83$ ) en thallium ( $Z = 81$ ), avec émission d'une particule  $\alpha$  :  $^{212}\text{Bi} \rightarrow ^{208}\text{Tl} + \alpha$ .

1. Comme  $E_a \simeq E_b \sim 6 \text{ MeV} \ll M_\alpha c^2 = 3727 \text{ MeV}$ , les particules  $\alpha$  peuvent être considérées comme non-relativistes. Plus précisément,  $\beta \simeq \sqrt{\frac{2 \times 6}{3727}} \simeq 6 \times 10^{-2}$ .
2.  $M_\alpha \frac{V_\alpha^2}{R} = qV_\alpha \mathcal{B}$  donne  $R = \frac{\sqrt{2M_\alpha E_\alpha}}{q\mathcal{B}}$ .
3. La distance  $d$  à la fente d'entrée est égale à  $2R$  ; comme  $q = 2|e|$ ,  $d = \frac{\sqrt{2M_\alpha E_\alpha}}{|e|\mathcal{B}}$ , d'où  $E_{\alpha \text{ MeV}} = \frac{|e|^2 \mathcal{B}^2 c^2}{2 \times 3727 \times 10^6 e^2 \times 10^6} d^2$ , soit :

$E_{\alpha \text{ MeV}} \simeq 0,1206 d_m^2$

d'où  $E_a = 6,044 \text{ MeV}$  et  $E_b = 6,078 \text{ MeV}$ ,  $E_b - E_a = 34 \text{ keV}$ .

4. On a  $M_{\text{Bi}} c^2 = (M_{\text{Tl}} + M_\alpha) c^2 + \frac{1}{2} M_{\text{Tl}} V_{\text{Tl}}^2 + \frac{1}{2} M_\alpha V_\alpha^2$  et  $M_{\text{Tl}} V_{\text{Tl}} + M_\alpha V_\alpha = 0$ , d'où
 
$$\Delta E \stackrel{\text{dét}}{=} (M_{\text{Bi}} - M_{\text{Tl}} - M_\alpha) c^2 = \frac{1}{2} M_\alpha \left(1 + \frac{M_\alpha}{M_{\text{Tl}}}\right) V_\alpha^2 \equiv \left(1 + \frac{M_\alpha}{M_{\text{Tl}}}\right) E_\alpha .$$

Selon le niveau d'arrivée,  $E_\alpha = E_a$  ou  $E_b$ , d'où :

$$\delta E = \left(1 + \frac{4}{208}\right)(E_b - E_a) = \frac{212}{208} \times 35 \simeq 36 \text{ keV}$$

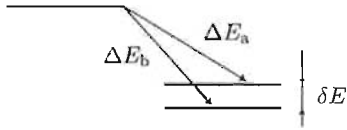


Figure 8.2: Schéma de la structure fine du fondamental du noyau de thallium ; l'écart entre les deux composantes du doublet est fortement exagéré.

5.  $a$  et  $b$  désignant les deux niveaux d'arrivée, leurs populations obéissent aux équations  $\frac{dN_i}{dt} = \lambda_i N_i$  ( $i = a, b$ ), où  $N$  est la population de l'état excité ; la somme des populations est telle que  $\frac{d}{dt}(N_a + N_b) = (\lambda_a + \lambda_b)N$ .  $\frac{dN_i}{dt}$  est proportionnel au taux de comptage suivant le canal  $i$ , et on sait que 70% des désexcitations se font suivant le canal  $a$ , d'où  $\frac{\lambda_a}{\lambda_a + \lambda_b} = 0,7$ , soit  $\lambda_b = \frac{3}{7}\lambda_a \simeq 1,9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . La période  $T$  du processus global est  $T = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{\ln 2}{6,4} \times 10^5 \simeq 1,1 \times 10^4 \text{ s} \simeq 3 \text{ heures}$ .

## ◆ Remarque

Compte tenu de la précision requise sur la longueur  $d$ , il est utile de vérifier que le calcul non relativiste est valide. La seule modification à prendre en compte est d'écrire  $\gamma M_\alpha \frac{V_\alpha^2}{R} = qV_\alpha \mathcal{B}$ , d'où  $R = \frac{\gamma M_\alpha V_\alpha}{q\mathcal{B}}$ , d'où  $\frac{\delta R}{R} = \gamma \simeq \frac{1}{2}\beta^2 \sim 10^{-3}$ . Cette incertitude est très petite devant la différence  $d_b - d$ , de sorte que le calcul non relativiste est tout à fait justifié. ◆

## 8.5 Barrière coulombienne pour deux noyaux de deutérium

Deux noyaux, portant chacun une charge positive, ont tendance à se repousser tant que leur distance est grande devant la taille nucléaire typique. D'un autre côté, à très courte distance ( $\sim 5\text{ F}$ ), l'interaction forte (attractive) reprend ses droits. Au total, l'énergie d'interaction entre les deux noyaux augmente quand leur distance  $R$  décroît à partir de grandes valeurs, passe par un maximum pour  $R \sim 5\text{ F}$ , puis décroît très vite pour  $R \lesssim 1\text{ F}$ . Pour fusionner deux noyaux légers, il faut donc franchir une barrière d'énergie dite *coulombienne*,  $E_0$ ; pour le deutérium,  $E_0 \simeq 0,15\text{ MeV}$ .

1. En admettant que dans un gaz de deutérium à très haute température la statistique de Maxwell - Boltzmann est valide, trouver la température à laquelle l'énergie cinétique moyenne est comparable à la barrière coulombienne.
2. Inversement, pour un tel gaz à température ordinaire, les vitesses sont distribuées, théoriquement de 0 à  $+\infty$ . On peut donc imaginer que, en allant pêcher très loin des particules de grande énergie, celles-ci soient capables de surmonter la barrière et fusionner sous l'effet de l'agitation thermique.
  - (a) Donner l'expression de la fraction d'atomes  $\eta_0$  ayant une vitesse supérieure à une vitesse  $v_0$  donnée.
  - (b) Compte tenu des ordres de grandeur en jeu, trouver une borne supérieure pour  $\eta_0$ , et la calculer explicitement.
  - (c) Que pensez-vous de la "fusion froide" ?

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

1. On veut  $\frac{3}{2}k_B T = 0,15\text{ MeV}$ , soit  $T \simeq \frac{2}{3} \times \frac{0,15 \times 10^6}{25 \times 10^{-3}} \times 300 = 1,2 \times 10^9\text{ K}$ .
2. En admettant que la distribution des vitesses est celle de Boltzmann, on prend  $f(\vec{v}) = C e^{-\frac{1}{2}\beta M v^2}$ , avec  $C = \left(\frac{M}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}$ .

- (a) La fraction d'atomes  $\eta_0$  ayant une vitesse supérieure à une vitesse  $v_0$  est donnée par l'égalité  $\eta_0 = \int_{v_0}^{+\infty} 4\pi v^2 C e^{-\frac{1}{2}\beta M v^2} dv$ . En posant  $v = \sqrt{\frac{2k_B T}{M}} x$ , on a :

$$\eta_0 = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{x_0}^{+\infty} e^{-x^2} x^2 dx, \quad x_0 = \sqrt{\frac{M}{2k_B T}} v_0.$$

- (b) En faisant une intégration par parties, l'intégrale est  $\frac{x_0}{2} e^{-x_0^2} + \frac{1}{2} \int_{x_0}^{+\infty} e^{-x^2} dx$ . Quand  $x > x_0$ ,  $e^{-x^2} < e^{-x_0 x}$  d'où :

$$\eta_0 < \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{x_0}{2} e^{-x_0^2} + \int_{x_0}^{+\infty} e^{-x_0 x} dx \right] = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( x_0 + \frac{1}{x_0} \right) e^{-x_0^2} \simeq \frac{2}{\sqrt{\pi}} x_0 e^{-x_0^2}.$$

- (c) Les atomes de très haute énergie  $\frac{1}{2} m v^2 \gtrsim E_0$  sont *a priori* capables de franchir la barrière coulombienne. À  $T = 300$  K, et avec  $E_0 = 0,15$  MeV, on a  $x_0 = \frac{0,15 \times 10^6}{25 \times 10^{-3}} = 6 \times 10^6$ , ce qui donne la borne supérieure de la fraction d'atomes susceptibles de franchir la barrière coulombienne :

$$\eta_0 \lesssim \frac{2}{\sqrt{\pi}} 6 \times 10^6 e^{-(6 \times 10^6)^2} \sim 10^{-36\,000\,000\,000\,000} \dots$$

À titre de comparaison : on estime à  $10^{80}$  le nombre total de noyaux dans l'univers<sup>2</sup>...

---

<sup>2</sup>Selon Arthur S. Eddington (1882-1944) :

"I believe there are 15 747 724 136 275 002 577 605 653 961 181 555 468 044 717 914 527 116 709 366 231 425 076 185 631 031 296 protons in the universe and the same number of electrons."

*The Philosophy of Physical Science* (Cambridge, 1939)

# L'avènement de la Mécanique quantique

## 9.1 Horizon de Planck

On note  $L$ ,  $M$  et  $T$  les dimensions longueur, masse et temps.  $c \simeq 3 \times 10^8$  m/s désigne la vitesse de la lumière dans le vide. On rappelle que  $h \simeq 6,6 \times 10^{-34}$  SI.

1. Quelles sont les dimensions de la constante de Planck,  $h$ , et de la constante de gravitation,  $G \simeq 6,7 \times 10^{-11}$  SI ?
2. En déduire l'existence d'un temps fondamental  $\tau$  et d'une longueur fondamentale  $l$ , ne dépendant que de  $h$ ,  $G$  et  $c$ , et l'énergie  $E$  correspondante.
3.  $\tau$  et  $l$  s'expriment par des formules où  $h$  et  $G$  jouent des rôles également importants, et constituent donc des échelles caractéristiques où les effets quantiques et les effets gravitationnels sont comparables. Comme on ne connaît pas à l'heure actuelle une théorie englobant Mécanique quantique et Gravitation,  $\tau$  et  $l$  constituent l'*horizon* de la Physique d'aujourd'hui (*horizon de Planck*). Calculer numériquement  $\tau$ ,  $l$  et  $E$ .

===== ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? =====

1.  $[h] = ML^2T^{-1}$ , Force =  $[G]M^2L^{-2}$ , d'où  $[G] = M^{-1}L^3T^{-2}$ .
2. On élimine la masse :  $[h][G] = L^5T^{-3}$  ; comme  $[c] = LT^{-1}$ , le rapport  $\frac{hG}{c^3}$  a pour dimension  $T^2$ , d'où le temps de Planck  $\tau_{\text{Planck}}$ , puis la longueur de Planck

$$l_{\text{Planck}} \stackrel{\text{déf}}{=} c\tau_{\text{Planck}} \text{ et l'énergie de Planck } E_{\text{Planck}} \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{h}{\tau_{\text{Planck}}} :$$

$\tau_{\text{Planck}} = \sqrt{\frac{hG}{c^5}}$	$l_{\text{Planck}} = \sqrt{\frac{hG}{c^3}}$	$E_{\text{Planck}} = \sqrt{\frac{hc^5}{G}}$
--	---	---

3.  $\tau_{\text{Planck}} \sim 1,3 \times 10^{-43}$  s,  $l_{\text{Planck}} \sim 4,1 \times 10^{-35}$  m,  $E_{\text{Planck}} \sim 4,9 \times 10^9$  J  $\sim 3,6 \times 10^{32}$  K.

## 9.2 Conséquences de l'incertitude sur les conditions initiales sur la prédiction d'un mouvement classique

L'analyse suivante<sup>1</sup> constitue une mise à l'épreuve des vertus prédictives de la Mécanique classique, dont l'une des hypothèses fondamentales est l'existence d'une trajectoire – concept nié d'emblée par la théorie quantique (se souvenir de la *renonciation* initiale de Heisenberg). Plus précisément, il s'agit ici, sans remettre en cause les principes classiques, d'examiner les conséquences d'une petite indétermination dans la connaissance de l'état initial – inévitable en pratique<sup>2</sup> – sur la prévision à long terme du mouvement. On va voir que, *en pratique*, toute incertitude initiale ne peut que s'aggraver au cours du temps – d'où le titre interrogateur de l'article de Born [11].

On considère un grand nombre de particules identiques de masse  $m$  en l'absence de toute force extérieure ; pour simplifier, on se place à une dimension d'espace. À l'instant initial ( $t = 0$ ), ces particules ont des positions  $q_{i0}$  et des vitesses  $v_{i0} = \frac{1}{m}p_{i0}$  légèrement différentes les unes des autres ; l'information sur l'état initial de cet ensemble de particules est tout entière contenue dans la donnée d'une fonction  $\rho_0(q, p)$  représentant, dans l'espace des phases, la (densité de) probabilité pour qu'une particule ait, à cet instant initial, une position  $q$  et une impulsion  $p$ . En conséquence, l'information sur le mouvement à un instant ultérieur sera décrite par une fonction  $\rho(q, p, t)$  donnant à l'instant  $t$  la (densité de) probabilité pour qu'une particule ait, à cet instant  $t > 0$ , une position  $q$  et une impulsion  $p$ .

1. En raisonnant comme en Électricité quand on écrit la conservation de la charge électrique, montrer, en utilisant les équations de Hamilton, que la conservation du nombre de particules se traduit par l'équation<sup>3</sup> :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{p}{m} \frac{\partial \rho}{\partial q} = 0 \quad (9.1)$$

<sup>1</sup>Cette question a été analysée par Born [11].

<sup>2</sup>D'où l'impossibilité de prévoir à long terme le comportement des systèmes qui possèdent une sensibilité critique vis-à-vis des conditions initiales (systèmes généralement appelés *chaotiques*).

<sup>3</sup>Cette équation est un avatar de l'équation dite de Liouville, prenant ici une forme très simple parce qu'il n'y a pas de force extérieure : comment se généralise-t-elle en présence d'une force ?



1. La charge totale est conservée, ce qui signifie que si une charge se déplace et apparaît en un endroit, c'est parce qu'elle a disparu ailleurs. En d'autres termes, et comme il n'y a rien de magique ici, l'apparition en un point résulte d'un *mouvement*, autrement dit exige l'apparition d'un *courant*. Il y a donc un lien étroit entre variation locale de la densité de charge  $\rho$  et existence d'un courant de charge  $\vec{j}$ . Ce courant donne le nombre de charges traversant l'unité de surface par unité de temps, c'est donc le produit densité  $\times$  vitesse, soit  $\vec{j} = \rho \vec{v}$ .

À une dimension d'espace, ce lien étroit se traduit par l'équation  $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial j}{\partial x} = 0$ , qui est une équation de *bilan* (tout ce qui rentre dans un petit volume moins tout ce qui en sort est égal à la variation de charge dans ce volume). La généralisation à  $\mathbb{R}^3$  s'écrit  $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{u=x,y,z} \frac{\partial j_u}{\partial u} = 0$ , ou en introduisant la divergence  $\vec{\nabla} \cdot \vec{j}$  d'un vecteur :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0$$

La description statistique du problème examiné ici consiste à dire que chaque point matériel de coordonnée  $q$  et de moment conjugué  $p$  dans l'espace physique est représenté par un certain point dans un espace abstrait où on porte en abscisse la coordonnée  $q$  et en ordonnée le moment conjugué  $p$  (espace des phases). Si on considère un ensemble statistique de  $N$  répliques de ces points matériels, l'ensemble est représenté par  $N$  points dans l'espace des phases. Si  $N$  est assez grand, on peut se convaincre de la possibilité de définir<sup>6</sup> une *densité de probabilité*  $\rho(q, p, t)$  :  $\rho(q, p, t) \Delta q \Delta p$  est la probabilité élémentaire de trouver un système de l'ensemble statistique dans le petit "volume"  $\Delta q \Delta p$  entourant le point de coordonnées  $(q, p)$  à l'instant  $t$ . Le nombre de points étant fixé par définition, on peut dire que chacun d'entre eux joue le même rôle qu'une charge élémentaire en Électricité, la charge totale étant conservée.

Il en résulte que le même argument de conservation de la charge, qui produit l'équation locale de conservation ci-dessus, peut être recopié à l'identique afin de traduire le fait que le nombre de points,  $N$ , est conservé au cours du mouvement du nuage de points. Il suffit juste de faire le dictionnaire des paramètres pour écrire l'équation cherchée.

Dans l'espace des phases, les "coordonnées" sont  $q$  et  $p$ , la "vitesse"  $\vec{v}$  a donc pour composantes  $v_q = \dot{q}$  et  $v_p = \dot{p}$ . Le recopiage de la divergence donne donc l'expression  $\frac{\partial(\rho v_q)}{\partial q} + \frac{\partial(\rho v_p)}{\partial p}$ , qui s'explicite en :

$$\frac{\partial(\rho v_q)}{\partial q} + \frac{\partial(\rho v_p)}{\partial p} = v_q \frac{\partial \rho}{\partial q} + \rho \frac{\partial v_q}{\partial q} + v_p \frac{\partial \rho}{\partial p} + \rho \frac{\partial v_p}{\partial p} ,$$

soit :

$$\frac{\partial(\rho v_q)}{\partial q} + \frac{\partial(\rho v_p)}{\partial p} = \dot{q} \frac{\partial \rho}{\partial q} + \rho \frac{\partial \dot{q}}{\partial q} + \dot{p} \frac{\partial \rho}{\partial p} + \rho \frac{\partial \dot{p}}{\partial p} .$$

---

<sup>6</sup>À condition de considérer des petits volumes  $\Delta q \Delta p$ , élémentaires au sens *aussi petits que l'on veut*, mais *finis*. L'extrapolation à des domaines infiniment petits ("points") ferait surgir l'habituel et classique problème de la description des variables aléatoires continues. En Physique, cette difficulté est toujours un *faux problème*.

Comme chacun des points suit son mouvement dynamique (la trajectoire suivie est la trajectoire *réelle*), les équations de Hamilton sont satisfaites à tout instant :

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} \quad , \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} \quad ,$$

d'où :

$$\frac{\partial(\rho v_q)}{\partial q} + \frac{\partial(\rho v_p)}{\partial p} = \frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial \rho}{\partial q} + \rho \frac{\partial}{\partial q} \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial \rho}{\partial p} - \rho \frac{\partial}{\partial p} \frac{\partial H}{\partial q} \quad ;$$

on admet bien sûr que la fonction  $H(q, p)$  satisfait le théorème de Fubini, d'où l'égalité des deux dérivées croisées et la compensation entre eux des deuxième et quatrième termes. Au total, le recopiage de l'équation électrique donne :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial \rho}{\partial q} - \frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial \rho}{\partial p} = 0 \quad ,$$

soit en introduisant le crochet de Poisson :

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\}}$$

c'est l'équation de Liouville.

Comme  $\dot{q} = \frac{p}{m}$  et que en présence de la force  $F$  la deuxième équation de Hamilton donne  $\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} = F$ , l'équation de conservation de la densité (de probabilité)  $\rho$  s'écrit :

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{p}{m} \frac{\partial \rho}{\partial q} + F \frac{\partial \rho}{\partial p} = 0} \quad (9.4)$$

Cette équation est du premier ordre par rapport à toutes ses variables : elle décrit donc une évolution réversible par renversement du temps, ce qui n'est guère surprenant puisqu'elle provient d'un formalisme hamiltonien purement mécanique.

Ici, la particule est supposée *libre*,  $F = 0$ , d'où :

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{p}{m} \frac{\partial \rho}{\partial q} = 0} \quad (9.5)$$

Pour trouver l'unique solution correspondant à un problème physique bien posé, il faut se donner en plus une certaine condition, par exemple une condition initiale, en disant ce que vaut la fonction  $\rho(q, p, t)$  à un certain instant, en posant (et en exploitant) la condition  $\rho(q, p, t = 0) = \rho_0(q, p)$  où  $\rho_0(q, p)$  est une fonction *donnée*.

2. Par inspection de l'équation (9.5), on voit que n'importe quelle fonction  $f$  de la forme  $f(Q \stackrel{\text{def}}{=} q - \frac{p}{m}t, p)$  est solution ; en effet  $\frac{\partial}{\partial t} f(Q, p) = -\frac{p}{m} \frac{\partial f}{\partial Q}$ , qui reconstitue (9.5), au nom des variables près. Pour l'instant, la fonction  $f$  est quelconque ; on la trouve en écrivant que  $f(q - \frac{p}{m}t, p)|_{t=0}$  coïncide avec l'état initial prescrit  $\rho_0(q, p)$ , soit  $f(q, p) = \rho_0(q, p)$ , d'où  $f(q - \frac{p}{m}t, p) = \rho_0(q - \frac{p}{m}t, p)$ , soit finalement :

$$\boxed{\rho(q, p, t) = \rho_0(q - \frac{p}{m}t, p)} \quad (9.6)$$

3. La distribution initiale considérée décrit un nuage de points initialement situés en moyenne à l'origine  $q = 0$  avec une incertitude gaussienne  $\delta q$  sur leur position réelle, et avec une vitesse  $\frac{p_0}{m}$ , à une erreur (gaussienne)  $\delta p$  près.

L'argument précédent permet d'écrire :

$$\rho(q, p, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\delta q} e^{-\frac{(q - \frac{p_0 t}{m})^2}{2\delta q^2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\delta p} e^{-\frac{(p - p_0)^2}{2\delta p^2}} \quad (9.7)$$

4. Pour avoir la densité de probabilité *marginale*  $Q(q, t)$ , il suffit de dire que la particule peut être au point  $q$  à l'instant  $t$  avec l'impulsion  $p_1$  ou avec l'impulsion  $p_2$  ou... Le *ou* se traduit par l'addition des probabilités de tous ces événements exclusifs, c'est-à-dire par la sommation sur toutes les valeurs possibles de  $p$ , autrement dit en *intégrant* sur toutes les valeurs de  $p$  :

$$Q(q, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(q, p, t) dp ;$$

explicitement :

$$Q(q, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\delta q} e^{-\frac{(q - \frac{p}{m}t)^2}{2\delta q^2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\delta p} e^{-\frac{(p - p_0)^2}{2\delta p^2}} dp .$$

Cette intégrale gaussienne peut se calculer directement, mais le calcul est un peu pénible ; il est préférable de remarquer que  $Q(t)$  est une convolution de deux gaussiennes ; en effet, posant  $p' = p - p_0$  et effectuant quelques réarrangements,  $Q(q, t)$  se met sous la forme :

$$Q(q, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\delta q} e^{-\frac{1}{2\delta p^2} [p - (\varpi - p_0)]^2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\delta p} e^{-\frac{p'^2}{2\delta p^2}} dp$$

avec  $\varpi \stackrel{\text{def}}{=} \frac{mq}{t}$ ,  $\tilde{\delta}p^2 \stackrel{\text{def}}{=} (\frac{m\delta q}{t})^2$ . L'énoncé rappelle que la convolution de deux gaussiennes de moyennes  $m_1$  et  $m_2$  et d'écart-types  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  est une gaussienne de moyenne  $m = m_1 + m_2$  et d'écart-type  $\sigma = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$ .  $Q(q, t)dq$  est donc une probabilité gaussienne élémentaire  $G(\varpi)d\varpi$  de moyenne  $p_0$  et d'écart-type  $[\tilde{\delta}p^2 + \delta p^2]^{1/2}$ , soit  $Q(q, t) = \frac{m}{t} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sqrt{\tilde{\delta}p^2 + \delta p^2}} \exp\left(-\frac{(\varpi - p_0)^2}{2\sqrt{\tilde{\delta}p^2 + \delta p^2}}\right)$ , c'est-à-dire :

$$Q(q, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sqrt{\delta q^2 + (\frac{t\delta p}{m})^2}} \exp\left[-\frac{(q - \frac{p_0 t}{m})^2}{2[\delta q^2 + (\frac{t\delta p}{m})^2]}\right]$$

5. Au vu de  $Q(q, t)$ , il apparaît que la moyenne de  $q$  est  $\frac{p_0 t}{m}$  : en moyenne, les particules sont à l'instant  $t$  au point d'abscisse  $v_0 t$  où elles seraient *toutes* en l'absence d'incertitude initiale sur la position *et* si elles avaient toutes la même vitesse initiale.

L'incertitude quadratique moyenne sur la position d'une particule de l'ensemble est  $\Delta q^2(t) = \delta q^2 + (\frac{t\delta p}{m})^2$  : elle augmente au fur et à mesure que le temps s'écoule (dans

l'espace des coordonnées, le nuage de points *s'étale*) : toute incertitude initiale finie, en position et en vitesse, rend la prévision de plus en plus incertaine au cours du temps.

Noter que l'élément déterminant est l'incertitude sur la *vitesse* initiale ; au fond, rien ne serait changé si la position était connue avec une précision arbitrairement grande. Ceci se comprend bien : c'est l'incertitude sur la vitesse qui entraîne que certaines particules vont plus vite que d'autres, et c'est bien cette incertitude qui provoque la *dispersion* des trajectoires, avec  $\Delta q^2 \sim t^2$  aux grands temps (élargissement *balistique*), contrastant avec  $\Delta q^2 \sim t$  pour un élargissement *diffusif* (voir par exemple problème 1.2 p. 4).

Par ailleurs un fait très important mérite d'être souligné : la distribution marginale en position,  $Q(q, t)$ , a une évolution *irréversible* (elle s'étale indéfiniment), alors que l'équation de départ (9.4) pour  $\rho(q, p, t)$  est au contraire *invariante par renversement du temps*, puisqu'elle résulte d'un formalisme hamiltonien. Cette transition réversible  $\rightarrow$  irréversible est l'exemple le plus simple du scénario classique dans lequel la sommation sur certains degrés de liberté (ici, un seul, le moment  $p$ ) produit une *perte d'information* se traduisant par l'apparition de la flèche du temps.

6. La distribution marginale des impulsions,  $P(p, t)$  s'obtient en intégrant  $\rho(q, p, t)$  sur toutes les valeurs de  $q$  :

$$P(p, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\delta q} e^{-\frac{(q - \frac{p}{m}t)^2}{2\delta q^2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\delta p} e^{-\frac{(p-p_0)^2}{2\delta p^2}} dq$$

Cette fois, l'intégration est immédiate, puisque la variable  $q$  apparaît seulement dans le premier facteur ; en posant  $q' = q - \frac{p_0 t}{m}$ , on obtient l'intégrale d'une gaussienne normalisée, qui vaut donc 1. Ainsi :

$$P(p, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\delta p} e^{-\frac{(p-p_0)^2}{2\delta p^2}} \equiv P(p, t=0)$$

Ce résultat se comprend bien : comme il n'y a pas de force appliquée, l'impulsion de toute particule ne peut pas varier et même si on ne la connaît pas avec une précision infinie, elle garde la valeur qu'elle avait au départ. L'incertitude initiale en impulsion reste donc ce qu'elle est au cours du temps, ce que traduit l'invariance en temps de la distribution de  $p$ .

7. Supposer que  $\delta q \ll a$  est une hypothèse assez physique : elle signifie que la position est initialement entachée d'une erreur très petite devant la taille d'une particule. Par définition, le temps  $t_1$  est tel que  $\Delta q^2(t_1) \sim a^2$  ; dans l'hypothèse  $\delta q \ll a$  :

$$t_1 \sim \frac{ma}{\delta p}$$

Avec les valeurs numériques proposées,  $t_1 \sim \frac{10^{-2}}{10^{-8}} = 10^4$  s, soit environ 2 h 40 mn : alors, l'incertitude, initialement microscopique comparée à la taille d'une particule, est devenue aussi grande que celle-ci !

Pour une particule brownienne, la situation est nettement plus catastrophique : on a alors  $a \sim 1 \mu\text{m}$  ; par ailleurs, sa vitesse thermique à la température ambiante est  $\sim \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \sim \sqrt{\frac{9k_B T}{4\pi a^3 \rho}} \sim 2 \text{ mm/s}$  pour une particule de densité  $\sim 1$  (elle flotte !). Alors  $t_1 \sim \frac{10^{-6}}{2 \times 10^{-3}} \sim 0,6 \text{ ms}$ ... Citons à ce propos un exemple fameux dû à Émile Borel [13] : le déplacement sur 1 cm d'une masse de 1 g sur Sirius produit une variation du champ de gravitation terrestre de l'ordre de  $10^{-100}$ , ce qui interdit la prévision du mouvement d'un atome de gaz au-delà d'environ... un millionième de seconde ! Sur ces questions, il faut citer l'analyse pénétrante de Brillouin [14], à laquelle il est vivement conseillé de se reporter.

8. L'analyse précédente se transpose pour un ensemble de points matériels en mouvement circulaire uniforme :  $q \rightarrow \theta$ ,  $p \rightarrow p_\theta$ , dont le mouvement déterministe est  $\theta = \omega t$ ,  $p_\theta = mR^2\omega = C^{\text{ste}}$ .

Une petite nuance est à apporter par rapport au cas précédent, puisque la variable  $\theta$  est comprise *modulo*  $2\pi$ . En prenant au départ des incertitudes très petites, et notamment  $\delta\theta \ll 2\pi$ , il est légitime de modéliser la distribution initiale par une gaussienne très étroite, dont les ailes sont tronquées à partir de valeurs où, de toute façon, la distribution prend des valeurs exponentiellement petites. Comme noté ci-dessus, ce n'est pas l'incertitude en position qui compte et, après tout, on peut même, sans dénaturer le problème, analyser le cas limite où il n'existe pas d'incertitude sur la position, ce qui revient à prendre une gaussienne infiniment étroite, c'est-à-dire une fonction de Dirac  $\delta(\theta)$ , convenant de choisir l'origine des angles au point où toutes les particules sont initialement condensées.

Sans faire de calcul, on imagine facilement que les conclusions sont les mêmes que précédemment, le paquet donnant la distribution marginale de l'angle  $\theta$  s'étalant au cours du temps, pour devenir uniforme et égal à  $\frac{1}{2\pi}$  à temps infini.

Si l'incertitude initiale sur le moment angulaire  $p_\theta$  est écrite sous la forme  $mR^2\delta\omega$ , on peut être d'avance convaincu (ne serait-ce que sur des considérations dimensionnelles, et sur l'expérience de l'analyse précédente) que, au début du mouvement, l'incertitude sur l'angle ne peut être que du genre  $\sqrt{\delta\theta^2 + (t\delta\omega)^2}$ , avant de saturer à une valeur constante ; le passage d'un régime à l'autre se fait pour un temps  $t_1$  tel que  $\delta\theta^2 \sim (t_1\delta\omega)^2$  : au bout d'un temps fini  $t_1 \sim \frac{2\pi}{\delta\omega}$ , l'incertitude sur l'angle est de l'ordre de  $2\pi$ , ce qui signifie que la prévision sur la position est dénuée de toute signification.

Le calcul détaillé procède comme suit. L'analyse hamiltonienne conduit au même type d'équation pour la densité de probabilité  $\rho(\theta, p_\theta, t)$ , fonction de l'angle  $\theta$  fixant la position sur le cercle, et de son moment conjugué  $p_\theta$ , qui est une constante du mouvement (c'est le moment cinétique) :  $p_\theta = mR^2\dot{\theta} = C^{\text{ste}}$ , que l'on note plus simplement  $J$ . On trouve maintenant :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{J}{mR^2} \frac{\partial \rho}{\partial \theta} = 0 . \tag{9.8}$$

Comme  $\rho$  est une fonction  $2\pi$ -périodique, on peut la représenter en série de Fourier :

$$\rho(\theta, J, t) = \sum_{k \in \mathbb{Z}} c_k(t, J) e^{ik\theta} ,$$

et se borner à l'étudier sur l'intervalle  $[-\pi, +\pi]$ . Le report dans (9.8) donne la relation  $\dot{c}_k + ik\omega c_k = 0$  entre les coefficients ( $\omega = \frac{J}{mR^2}$ ), d'où  $c_k(t, J) = e^{-ik\omega t} c_k(0, J)$  et l'expression non achevée de la densité :

$$\rho(\theta, J, t) = \sum_{k \in \mathbb{Z}} e^{-ik\omega t} c_k(0, J) e^{ik\theta} .$$

Les coefficients  $c_k(0, J)$  s'obtiennent maintenant par calage sur la condition initiale  $\rho_0(\theta, J)$  :

$$\rho(\theta, J, t = 0) = \sum_{k \in \mathbb{Z}} c_k(0, J) e^{ik\theta} = \rho_0(\theta, J) ,$$

d'où l'on déduit  $c_k(0, J) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} e^{-ik\theta'} \rho_0(\theta', J) d\theta'$  puis :

$$\rho(\theta, J, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta' \rho_0(\theta', J) \sum_{k \in \mathbb{Z}} e^{-ik\omega t} e^{-ik\theta'} e^{ik\theta} .$$

La somme sur  $k$  reproduit le peigne de Dirac  $2\pi \sum_{n \in \mathbb{Z}} \delta(\theta - \theta' - k\omega t - n2\pi)$ . Effectuant alors l'intégration en  $\theta'$ , on trouve la solution à l'instant  $t$  issue de  $\rho_0(\theta, J)$  au départ :

$$\boxed{\rho(\theta, J, t) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \rho_0\left(\theta - \frac{J}{mR^2}t - n2\pi, J\right)} \quad (9.9)$$

La somme sur  $n$  exprime que tout ce qui arrive en  $\theta = +\pi_-$  réapparaît en  $\theta = -\pi_+$ . Si à  $t$  fixé on intègre membre à membre sur  $[-\pi, +\pi]$ , le premier membre vaut 1 par définition. Le second aussi : on récupère juste ce qu'il faut pour que les "queues" des fonctions translatées (représentant les particules qui ont fait plusieurs tours) s'additionnent pour donner une intégrale sur  $[-\pi, +\pi]$  tout juste égale à 1.

Pour simplifier, supposons qu'il n'existe pas d'incertitude sur la position initiale des particules, toutes situées en  $\theta = 0$  avec probabilité 1, et que la distribution du moment  $J$  ( $\equiv p_\theta$ ) est encore gaussienne :

$$\rho_0(\theta, J) = \delta(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi} \delta J} e^{-\frac{(J-J_0)^2}{2\delta J^2}}$$

Dans ces conditions, et selon (9.9), la densité de probabilité marginale pour l'angle,  $A(\theta, t)$ , a pour expression :

$$A(\theta, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dJ \sum_{n \in \mathbb{Z}} \delta\left(\theta - \frac{J}{mR^2}t - n2\pi\right) \frac{1}{\sqrt{2\pi} \delta J} e^{-\frac{(J-J_0)^2}{2\delta J^2}}$$

et vaut donc :

$$\boxed{A(\theta, t) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{mR^2}{\sqrt{2\pi} \delta J t} e^{-\frac{m^2 R^4}{2\delta J^2 t^2} \left(\theta - n2\pi - \frac{J_0 t}{mR^2}\right)^2}} \quad (\theta \in [0, 2\pi]) \quad (9.10)$$

$A(\theta, t)$  est donc une somme de gaussiennes translátées les unes des autres de  $2n\pi$ , centrées aux points  $\frac{J_0 t}{mR^2}$  (donc dérivant à la vitesse  $\frac{J_0}{mR^2}$ ), et s'élargissant toutes de la même façon, avec un écart-type  $\delta\theta(t) = \frac{\delta J t}{mR^2}$  à variation balistique. L'allure de la distribution est pilotée par le paramètre  $\eta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta J}{J_0}$ .

Si  $\eta \ll 1$ , les gaussiennes dérivent vite et s'élargissent lentement. Un observateur installé devant la fenêtre  $[-\pi, +\pi]$  voit donc passer un train de gaussiennes équidistantes s'élargissant peu à peu ; c'est une réminiscence du mouvement en l'absence d'incertitude, où toutes les particules restent groupées et où on voit passer périodiquement un pic de Dirac se déplaçant à la vitesse angulaire  $\frac{J_0}{mR^2} \equiv \omega$ .

Si au contraire  $\eta \gg 1$ , les gaussiennes défilent lentement et s'élargissent vite. En pareil cas, le profil s'élargit en faisant quasiment du sur-place ; tout élément évoquant une pseudo-périodicité est maintenant absent.

L'évolution temporelle de  $A(\theta, t)$  sur  $[-\pi, +\pi]$  se visualise aisément en raisonnant géométriquement à l'aide de ces éléments. Par exemple, au début du mouvement, seule la gaussienne  $n = 0$  compte réellement : le paquet d'ondes se déplace vers la borne<sup>7</sup>  $\theta_{\text{max}} = +\pi$ , tout en s'élargissant. Au bout d'un certain temps, la gaussienne  $n = -1$  (initialement centrée en  $-2\pi$ , et qui suit le même mouvement), commence à pénétrer dans l'intervalle  $[-\pi, +\pi]$  pour contribuer sensiblement à la densité  $A(\theta, t)$  dans cet intervalle ; arrivant elle-même en bout de course, la gaussienne  $n = -2$  prend le relais et ainsi de suite. Les gaussiennes qui dérivent et s'élargissent s'additionnent toutes dans l'intervalle  $[-\pi, +\pi]$  pour reconstituer  $A(\theta, t)$ . À temps infini, la somme de toutes ces gaussiennes vaut exactement  $\frac{1}{2\pi}$ , reproduisant comme il se doit une distribution uniforme où  $\langle \theta \rangle = 0$  et  $\Delta\theta^2 = \frac{\pi^2}{3}$ .

Cette description intuitive se vérifie en effectuant les calculs détaillés (et aussi des petits calculs numériques qui sont vivement recommandés).

La pertinence du paramètre  $\eta$  saute aux yeux si on récrit l'expression (9.10) sous forme adimensionnée. Posant  $\tau \stackrel{\text{def}}{=} \frac{J_0}{mR^2} t$ , il vient :

$$A(\theta, t) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{1}{\sqrt{2\pi} \eta \tau} e^{-\frac{1}{\eta^2 \tau^2} (\theta - n2\pi - \tau)^2} \quad (\theta \in [0, 2\pi]) \quad (9.11)$$

Par ailleurs, il est également utile de disposer de l'expression de  $A(\theta, t)$  en série de Fourier, qui se prête bien au calcul des valeurs moyennes de  $\theta$ . En écrivant  $A(\theta, t) = \sum_{k \in \mathbb{Z}} a_k(t) e^{ik\theta}$ , on a :

$$a_k(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} e^{-ik\theta} \frac{1}{\sqrt{2\pi} \eta \tau} \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{-\frac{1}{\eta^2 \tau^2} (\theta - n2\pi - \tau)^2} d\theta .$$

Dans chaque terme de la série en  $n$ , le changement de variable  $\theta' = \theta - 2n\pi$  donne l'intégrale  $\int_{-(2n+1)\pi}^{-(2n-1)\pi} d\theta'$  ; la somme reconstitue l'intégrale entre  $\pm\infty$ , de sorte que (noter que  $e^{ikn2\pi}$  vaut toujours 1 puisque  $k$  et  $n$  sont entiers) :

$$a_k(t) = \frac{1}{2\pi \sqrt{2\pi} \eta \tau} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ik\theta'} e^{-\frac{1}{\eta^2 \tau^2} (\theta' - \tau)^2} d\theta' = \frac{1}{2\pi} e^{-ik\tau} e^{-\frac{k^2}{4} (\eta \tau)^2} ,$$

<sup>7</sup>On suppose  $J_0 > 0$ .

d'où une autre expression de  $A(\theta, t)$ , très commode pour calculer les valeurs moyennes de l'angle :

$$A(\theta, t) = \frac{1}{2\pi} \sum_{k \in \mathbb{Z}} e^{-\frac{1}{4}\eta^2 \tau^2 k^2} e^{ik(\theta - \tau)} \quad (9.12)$$

L'expression (9.12) montre clairement que  $A(\theta, t)$  est normalisée à l'unité sur l'intervalle  $[-\pi, +\pi]$  ; il n'est pas difficile de vérifier qu'il en est également bien ainsi avec la forme (9.11).

Cette vérification étant faite, les valeurs moyennes se calculent en effectuant des intégrations sur  $[-\pi, +\pi]$ . La moyenne de  $\theta$  est  $\langle \theta \rangle(t) = \int_{-\pi}^{+\pi} \theta A(\theta, t) d\theta$ , soit, en utilisant la forme (9.12) :

$$\langle \theta \rangle(t) = 2 \sum_{k \in \mathbb{N}^*} \frac{(-1)^{k-1}}{k} e^{-\frac{1}{4}\eta^2 \tau^2 k^2} \sin k\tau .$$

De la même façon :

$$\langle \theta^2 \rangle(t) = \frac{\pi^2}{3} + 4 \sum_{k \in \mathbb{N}^*} \frac{(-1)^k}{k^2} e^{-\frac{1}{4}\eta^2 \tau^2 k^2} \cos k\tau .$$

Ces expressions montrent à nouveau clairement le rôle du paramètre  $\eta$  : si  $\eta \ll 1$ , le terme d'amortissement  $e^{-\frac{1}{4}\eta^2 \tau^2 k^2}$  est peu efficace, et le début du développement reconstitue presque une série de Fourier, exhibant la quasi-périodicité attendue : sans grande surprise, la position angulaire moyenne est réminiscente de celle qu'auraient *toutes* les particules si elles avaient toutes strictement la même vitesse angulaire  $\frac{J_0}{mR^2}$ . Au contraire, si  $\eta \gg 1$ , seuls les tout premiers termes comptent réellement, et le mouvement est suramorti, le nuage de points s'uniformisant sans avoir eu le temps de faire plusieurs tours.

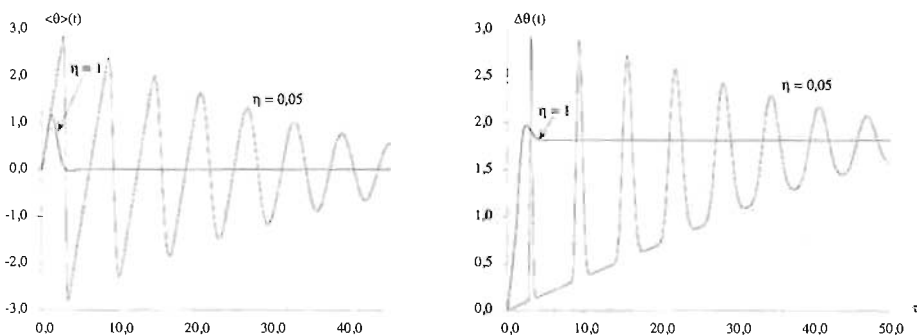


Figure 9.1: Variation en fonction de  $\tau = \frac{J_0}{mR^2} t$  de la position angulaire et de l'écart pour deux valeurs de  $\eta \stackrel{\text{d'f}}{=} \frac{\delta J}{J_0}$ .

### 9.3 Particule confinée sur un segment

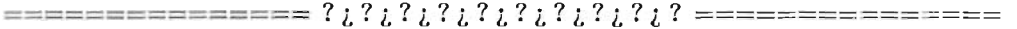
Il s'agit de traiter le problème d'une particule "libre" de masse  $m$ , confinée entre les abscisses  $x = 0$  et  $x = L$  de l'axe réel<sup>8</sup> (voir aussi problème 7.10 p. 131). On désigne par  $v$  le module de la vitesse de la particule quand elle a l'énergie  $E$ .

1. Quelle est la période  $T$  du mouvement ?
2. Exprimer la pulsation correspondante  $\omega$  en fonction de la vitesse  $v$ , puis en fonction de l'énergie  $E$ .
3. Représenter graphiquement l'abscisse  $q(t)$  de la particule.
4. On écrit la série de Fourier de  $q(t)$  sous la forme :

$$q(t) = \sum_{k \in \mathbb{Z}} q_k e^{ik\omega t} ; \tag{9.13}$$

trouver les coefficients de Fourier  $q_k$  (distinguer les deux cas  $k = 0$  et  $k \neq 0$ ).

5. Appliquer la condition de Bohr - Wilson - Sommerfeld  $\oint p dq = n h$  pour obtenir les énergies quantifiées  $E_n$ .
6. En déduire dans ce cas les quantités  $\omega(n, k)$  et  $q(n, k)$  définies en (I-9.4) et (I-9.6).



Il s'agit de traiter le problème d'une particule "libre" de masse  $m$ , confinée entre les abscisses  $x = 0$  et  $x = L$  de l'axe réel (voir aussi problème 7.10). On désigne par  $v$  le module de la vitesse de la particule quand elle a l'énergie  $E$ .

1.  $T = \frac{2L}{v} = \sqrt{\frac{2mL^2}{E}}$ .
2.  $\omega = \frac{2\pi}{T} = \frac{\pi L}{v} = \frac{\pi}{L} \sqrt{\frac{2E}{m}}$ .
3. Le graphe de  $q(t)$  est une courbe en dents de scie, confinée entre les ordonnées 0 et  $L$ , de pente  $\pm v$  ; l'expression de  $q(t)$  sur une période est :

$$0 \leq t \leq \frac{T}{2} : q(t) = vt , \quad \frac{T}{2} \leq t \leq T : q(t) = 2L - vt ,$$

et est prolongée périodiquement sur tout l'axe réel.

---

<sup>8</sup>Ce problème sera repris dans le chapitre 15 (puits infini à une dimension).

4. La série de Fourier de  $q(t)$  est  $q(t) = \sum_{k \in \mathbb{Z}} q_k e^{ik\omega t}$ . Les coefficients de Fourier sont donnés par  $q_k = \frac{1}{T} \int_0^T q(t) e^{-ik\omega t} dt$  ; on trouve sans difficulté :

$$q_0 = \frac{L}{2} , \quad q_{k \neq 0} = \frac{L}{(\pi k)^2} [(-1)^k - 1]$$

5.  $\int_0^{\frac{T}{2}} mv v dt + \int_{\frac{T}{2}}^T (-mv) (-v dt) = nh$ , d'où  $mv^2 T = nh$  soit  $E_n = \frac{\pi^2 n^2 \hbar^2}{2mL^2}$ .
6. Les quantités  $\omega(n, k)$  sont les fréquences harmoniques du développement de Fourier après quantification, soit  $\omega(n, k) = k \frac{\pi^2 n^2 \hbar}{2mL^2}$ . Les  $q(n, k)$  sont les coefficients de Fourier de  $q(t)$  après quantification ; comme les  $q_k$  ne dépendent pas de l'énergie  $E$ , les  $q(n, k)$  ne dépendent pas de  $n$  et on a simplement  $q(n, k) = q_k$ .

## 9.4 Analyse de Fourier du problème de Kepler

Il s'agit d'effectuer l'analyse de Fourier de mouvement lié dans le champ de forces en  $r^{-2}$  (l'électron dans l'atome d'hydrogène) ; la détermination des trajectoires a été esquissée dans le chapitre 7, sous-section 7.3.2, et accomplie en détails dans le problème 7.9 p.123. Les trajectoires sont des ellipses, d'équation polaire  $r(\theta)$  donnée en (I-7.121), caractérisées par les quantités  $p$  (*paramètre*) et  $\varepsilon$  (*excentricité*) définies en (I-7.122). Dans cette représentation, l'origine est en l'un des foyers F de l'ellipse, situé à la distance<sup>9</sup>  $OF = a\varepsilon$  du centre O de l'ellipse. La période  $T$  du mouvement lié est :

$$T = \frac{2\pi\mu p^2}{J(1-\varepsilon^2)^{3/2}} , \quad (9.14)$$

$J$  étant le moment cinétique et  $\mu$  la masse réduite électron - proton ; d'autres détails du mouvement ont été donnés dans le problème (7.9).

Chaque ellipse est aussi définie géométriquement par ses demi-axes  $a$  et  $b$ , module des abscisses et ordonnées extrêmes de la trajectoire. Ces longueurs sont :

$$a = \frac{p}{1-\varepsilon^2} , \quad b = \frac{p}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} . \quad (9.15)$$

En termes des demi-axes, l'équation cartésienne d'une ellipse est, dans le repère  $xOy$  :

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1 . \quad (9.16)$$

Le repère  $xOy$  est choisi de telle sorte que les relations de passage sont :

$$x = a\varepsilon + r \cos \theta , \quad y = r \sin \theta . \quad (9.17)$$

<sup>9</sup>En théorie des coniques,  $OF$  s'appelle *distance focale* et est souvent notée  $c$ .

Il s'agit donc de trouver les deux développements (séries de Fourier) :

$$x(t) = \sum_{k \in \mathbb{Z}} x_k e^{ik\omega t} , \quad y(t) = \sum_{k \in \mathbb{Z}} y_k e^{ik\omega t} , \quad (9.18)$$

où  $x(t)$  et  $y(t)$  sont les coordonnées cartésiennes de l'électron, dépendant du temps  $t$  selon :

$$x(t) = a\varepsilon + r(\theta(t)) \cos \theta(t) , \quad y(t) = r(\theta(t)) \sin \theta(t) . \quad (9.19)$$

$\omega$  est la pulsation du mouvement lié :  $\omega = \frac{2\pi}{T}$ .

1. La conservation du moment cinétique s'exprime par :

$$\mu r^2 \dot{\theta} = J \iff dt = \frac{\mu}{J} r^2 d\theta ; \quad (9.20)$$

en déduire par intégration que :

$$t = \frac{1}{\omega} (\alpha - \varepsilon \sin \alpha) , \quad (9.21)$$

où :

$$\alpha = 2 \operatorname{Arctan} X , \quad X = \sqrt{\frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}} \tan \frac{\theta}{2} , \quad (9.22)$$

2. Les composantes de Fourier  $x_k$  sont données par :

$$x_k = \frac{\omega}{2\pi} \int_{-T/2}^{+T/2} [a\varepsilon + r(\theta(t))] \cos \theta(t) e^{-ik\omega t} dt . \quad (9.23)$$

Montrer que :

$$\frac{\cos \theta}{1 + \varepsilon \cos \theta} = \frac{1}{1 - \varepsilon^2} (\cos \alpha - \varepsilon) . \quad (9.24)$$

3. On donne le développement :

$$e^{iu \sin \phi} = \sum_{n \in \mathbb{Z}} J_n(u) e^{in\phi} ; \quad (9.25)$$

en déduire une représentation intégrale des fonctions  $J_n(u)$  (fonctions de Bessel d'indice entier).

4. Établir l'expression suivante des composantes  $x_k$  :

$$x_0 = -\frac{a\varepsilon}{2} , \quad x_k = \frac{a}{2k} [J_{k-1}(k\varepsilon) - J_{k+1}(k\varepsilon)] \quad (k \neq 0) . \quad (9.26)$$

5. Effectuer le même travail pour les composantes de Fourier de  $y(t)$ , et montrer que :

$$y_0 = 0 , \quad y_k = \frac{b}{2ik} [J_{k-1}(k\varepsilon) + J_{k+1}(k\varepsilon)] \quad (k \neq 0) . \quad (9.27)$$

6. Exprimer  $x(t)$  et  $y(t)$  en série de cosinus et sinus respectivement. Vérifier ces résultats en faisant  $\varepsilon = 0$  (trajectoire circulaire, excentricité nulle).

Notes :

1. Quelques propriétés des  $J_k(z)$  :

$$J_{-k}(z) = (-1)^k J_k(z) , \quad J_k(-z) = (-1)^k J_k(z) , \quad (9.28)$$

$$2 \frac{k}{z} J_k(z) = J_{k-1}(z) + J_{k+1}(z) , \quad 2 J'_k(z) = J_{k-1}(z) - J_{k+1}(z) , \quad (9.29)$$

2. Une fois appliquées les conditions  $\oint p dq = nh$ , on trouve les relations (I-7.116), (I-7.129) et (I-7.132). Ainsi, les composantes de Fourier impliquent les quantités  $J_{k \pm 1}(k\varepsilon n, n\theta)$ , qui dépendent bien des deux indices  $k$  (ordre de la composante de Fourier) et  $n$  (fixant l'énergie  $E_n$ ).
3. Les séries de fonctions de Bessel, où l'argument  $z$  des  $J_k(z)$  est en relation simple avec leur indice  $k$ , ont des propriétés remarquables et s'appellent généralement *séries de Kapteyn* (pour en savoir plus : voir le monumental traité de Watson [16]).

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

Il s'agit d'effectuer l'analyse de Fourier de mouvement lié ( $E < 0$  en prenant à l'infini l'origine du potentiel coulombien) dans le champ de forces en  $\frac{1}{r^2}$  ; la détermination des trajectoires a été accomplie en détails dans le problème 7.9. Les trajectoires sont des ellipses<sup>10</sup>, d'équation polaire  $r(\theta) = \frac{p}{1 + \varepsilon \cos \theta}$ , caractérisées par la longueur  $p$  (*paramètre*) et  $\varepsilon$  (*excentricité*) définies dans le Tome I (voir par exemple éq. (I-7.122)). Dans cette représentation, l'origine est en l'un des foyers F de l'ellipse, situé à la distance OF =  $a\varepsilon$  du centre O de l'ellipse. La période  $T$  du mouvement lié est donnée par l'expression (9.14),  $J$  étant le moment cinétique et  $\mu$  la masse réduite électron - proton ; d'autres détails du mouvement ont été trouvés dans le problème 7.9 p. 123.

Chaque ellipse est aussi définie géométriquement par ses demi-axes  $a$  et  $b$ , module des abscisses et ordonnées extrêmes de la trajectoire. Ces longueurs s'expriment à l'aide de  $p$  et  $\varepsilon$  suivant  $a = \frac{p}{1 - \varepsilon^2}$  et  $b = \frac{p}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}}$ . En termes des demi-axes, l'équation cartésienne d'une ellipse dans le repère  $xOy$  est  $\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1$ . Le repère  $xOy$  est choisi de telle sorte que les relations de passage sont  $x = a\varepsilon + r \cos \theta$  et  $y = r \sin \theta$ .

Il s'agit donc de trouver les deux développements (séries de Fourier) :

$$x(t) = \sum_{k \in \mathbb{Z}} x_k e^{ik\omega t} , \quad y(t) = \sum_{k \in \mathbb{Z}} y_k e^{ik\omega t} ,$$

<sup>10</sup>Un théorème dû à Bertrand permet d'affirmer d'avance que le problème de Kepler non-relativiste possède des trajectoires fermées – voir Tome II, p. 826 et [15].

où  $x(t)$  et  $y(t)$  sont les coordonnées cartésiennes de l'électron, données en fonction du temps  $t$  par  $x(t) = a\varepsilon + r(\theta(t)) \cos \theta(t)$  et  $y(t) = r(\theta(t)) \sin \theta(t)$ .  $\omega$  est la pulsation du mouvement lié :  $\omega = \frac{2\pi}{T}$ . Les coefficients de Fourier s'expriment *a priori* par des intégrales sur le temps. Comme on connaît  $r$  en fonction de  $\theta$  et qu'il existe une relation entre  $\dot{\theta}$  et  $r$ , il convient d'éliminer l'angle  $\theta$  afin de pouvoir effectuer les intégrations.

1. De la conservation du moment cinétique, on tire  $dt = \frac{\mu}{J} r^2 d\theta$ . Par intégration formelle, il vient  $t = \int_0^\theta \frac{\mu r^2}{J} \frac{1}{(1+\varepsilon \cos \theta')^2} d\theta'$ . Il faut donc calculer la primitive  $F(\theta)$  de  $\frac{1}{(1+\varepsilon \cos \theta)^2} = \frac{1}{1+\varepsilon \cos \theta} - \varepsilon \frac{\cos \theta}{(1+\varepsilon \cos \theta)^2}$ .  $F(\theta)$  s'exprime comme  $F(\theta) = I(\theta) + \varepsilon \frac{\partial I}{\partial \varepsilon}$  où  $I \stackrel{\text{déf}}{=} \int_0^\theta \frac{1}{1+\varepsilon \cos \theta'} d\theta'$ ; cette intégrale s'obtient en introduisant  $r \stackrel{\text{déf}}{=} \tan \frac{\theta}{2}$ , et on trouve  $I(\theta) = \frac{2}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} \text{Arctan}(\sqrt{\frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}} \tan \frac{\theta}{2})$ , avec  $\theta \in [0, \pi]$ . Revenant à  $F(\theta)$ , on en déduit :

$$t = \frac{1}{\pi} T \left[ \text{Arctan} \left( \sqrt{\frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}} \tan \frac{\theta}{2} \right) - \frac{\varepsilon \sqrt{1-\varepsilon^2} \tan \frac{\theta}{2}}{1+\varepsilon + (1-\varepsilon) \tan^2 \frac{\theta}{2}} \right].$$

En posant  $X = \sqrt{\frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}} \tan \frac{\theta}{2}$  et  $\alpha = 2\text{Arctan } X$ , on obtient  $\boxed{\omega t = \alpha - \varepsilon \sin \alpha}$

2. Pour établir l'égalité  $\frac{\cos \theta}{1+\varepsilon \cos \theta} = \frac{1}{1-\varepsilon^2} (\cos \alpha - \varepsilon)$ , il suffit d'exprimer  $\cos \theta$  en fonction de  $\tan \frac{\theta}{2}$ , puis d'utiliser les relations de définition de  $X$  et de  $\alpha$  en les écrivant sous la forme  $\tan \frac{\theta}{2} = \sqrt{\frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon}} \tan \frac{\alpha}{2}$ .
3. Le développement  $e^{iu \sin \phi} = \sum_{n \in \mathbb{Z}} J_n(u) e^{in\phi}$  montre que les fonctions<sup>11</sup>  $J_n(u)$  ne sont rien d'autre que les coefficients de Fourier de  $e^{iu \sin \phi}$ , d'où :

$$\boxed{J_n(u) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} e^{-in\phi} e^{iu \sin \phi} d\phi}$$

4. Les composantes de Fourier  $x_k$  sont données par :

$$x_k = \frac{1}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{+\frac{T}{2}} [a\varepsilon + r(\theta(t)) \cos \theta(t)] e^{-ik\omega t} dt \equiv a\varepsilon \delta_{k0} + \rho_k .$$

En substituant  $\omega t = \alpha - \varepsilon \sin \alpha$ , l'intégrale  $\rho_k$  est :

$$\rho_k = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} (\cos \alpha - \varepsilon) e^{-ik(\alpha - \varepsilon \sin \alpha)} d(\alpha - \varepsilon \sin \alpha) .$$

Si  $k = 0$ ,  $\rho_0 = -\frac{3}{2}a\varepsilon$ . Si  $k \neq 0$ , une intégration par parties donne

$$\rho_{k \neq 0} = \frac{a}{2\pi} \left[ 0 + \frac{1}{ik} \int_{-\pi}^{+\pi} (-\sin \alpha) e^{-ik(\alpha - \varepsilon \sin \alpha)} d\alpha \right] ,$$

<sup>11</sup>La notation  $J_n$  est la notation traditionnelle pour ces fonctions de Bessel ; ne pas confondre avec un moment cinétique !

soit, en reconnaissant la représentation intégrale des fonctions de Bessel trouvée plus haut,  $\rho_k = \frac{a}{2k} [J_{k-1}(k\varepsilon) - J_{k+1}(k\varepsilon)]$ , d'où :

$$x_0 = -\frac{a\varepsilon}{2}, \quad x_{k \neq 0} = \frac{a}{2k} [J_{k-1}(k\varepsilon) - J_{k+1}(k\varepsilon)] \quad (k \neq 0),$$

soit :

$$x(t) = -\frac{a\varepsilon}{2} + a \sum_{k \in \mathbb{Z}^*} \frac{1}{2} [J_{k-1}(k\varepsilon) - J_{k+1}(k\varepsilon)]$$

5. Pour l'ordonnée  $y(t)$ , il faut trouver le développement de Fourier de  $r(\theta(t) \sin \theta(t))$  :

$$y(t) = \sum_{k \in \mathbb{Z}} y_k e^{ik\omega t}, \quad y_k = \frac{1}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{+\frac{T}{2}} \frac{p \sin \theta}{1 + \varepsilon \cos \theta} e^{-ik\omega t} dt$$

Le cheminement est le même que précédemment : tout d'abord, on écrit rationnellement  $\sin \theta$  en fonction de  $\tan \frac{\theta}{2}$ , que l'on exprime en fonction de  $\alpha$ , ce qui donne  $\frac{\sin \theta}{1 + \varepsilon \cos \theta} = \frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} \sin \alpha$  ; le changement de variable  $\omega t = \alpha - \varepsilon \sin \alpha$  conduit à des intégrales où l'on reconnaît les fonctions de Bessel. On trouve cette fois  $y_0 = 0$ ,  $y_{k \neq 0} = \frac{b}{2ik} [J_{k-1}(k\varepsilon) + J_{k+1}(k\varepsilon)]$ .

6. En utilisant l'une ou l'autre des relations données dans l'énoncé, on peut aussi mettre  $x(t)$  et  $y(t)$  sous la forme :

$$x(t) = -\frac{a\varepsilon}{2} + 2a \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{1}{k} J'_k(k\varepsilon) \cos k\omega t \quad y(t) = \frac{2b}{\varepsilon} \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{1}{k} J_k(k\varepsilon) \sin k\omega t$$

Pour étudier le cas particulier  $\varepsilon = 0$ , il faut savoir comment se comporte  $J_k(k\varepsilon)$  quand  $\varepsilon \rightarrow 0$ . En revenant à la représentation  $J_k(z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} e^{-ik\phi} e^{iz \sin \phi} d\phi$ , en développant  $e^{iz \sin \phi}$  en série entière, et en utilisant  $\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} e^{-ik\phi} d\phi = \delta_{k0}$ , on voit que, pour  $|z| \ll 1$ ,  $J_k(z) = \delta_{k0} + \frac{z}{2}(\delta_{k-1} + \delta_{k+1}) + \mathcal{O}(z^2)$  ; ceci montre notamment que seule la dérivée  $J'_k(z)$  est non nulle à l'origine, et vaut  $\frac{1}{2}$  : pour  $x(t)$ , seul le terme  $k = 1$  survit à la limite  $\varepsilon = 0$ , et il vaut  $2 \left( \frac{p}{1 - \varepsilon^2} \right)_{\varepsilon=0} \frac{1}{2} \cos \omega t = p \cos \omega t$ . Pour  $y(t)$ , il en va de même, et il ne reste que  $y(t) = (2b)_{\varepsilon=0} \frac{1}{2} \sin \omega t = p \sin \omega t$ . Au total, on retrouve bien que l'orbite d'excentricité nulle est un cercle (de rayon  $p$ ), parcouru à la vitesse angulaire constante  $\omega$ .

#### ◆ Remarque

Une fois appliquées les conditions  $\oint p dq = nh$  - qui conduisent à la quantification de l'énergie  $E = -\frac{me'^4}{2n^2 \hbar^2}$  et du moment cinétique<sup>12</sup>  $J = n_\theta \hbar$  -, les composantes de Fourier impliquent les quantités  $J_k(k\varepsilon_n, n_\theta)$ , qui dépendent bien des deux indices  $k$  (ordre de la composante de Fourier) et  $n$  (fixant l'énergie  $E_n$ ), conformément aux prémisses de la théorie de Heisenberg - voir notamment le problème 9.5 p. 168. ◆

<sup>12</sup>Voir note 11 p. 166.

## 9.5 Sur la Mécanique des Matrices

Dans toute la suite, on considère un système mécanique à un degré de liberté dont le Hamiltonien (classique) est noté  $H(q, p)$ . Après quantification à la Bohr - Wilson - Sommerfeld produisant les énergies quantifiées  $E_n$ , les développements de Fourier classiques sont :

$$q_n(t) = \sum_k q(n, k) e^{i\omega(n, k)t} , \quad p_n(t) = \sum_k p(n, k) e^{i\omega(n, k)t} . \quad (9.30)$$

Le point de départ de la théorie de Heisenberg est l'association à  $q$  et  $p$  de deux matrices d'éléments :

$$q_{nn'} e^{i\omega_{nn'}t} , \quad p_{nn'} e^{i\omega_{nn'}t} . \quad (9.31)$$

Les  $q_{nn'}$  et les  $p_{nn'}$  tendent vers les composantes de Fourier classiques à la limite des grands nombres quantiques (une façon d'exprimer le *Principe de correspondance*) ; très précisément, on admet les relations :

$$q_{nn-k} \rightarrow q(n, k) , \quad p_{nn-k} \rightarrow p(n, k) \quad (n \gg 1, k \ll n) . \quad (9.32)$$

Les pulsations  $\omega_{nn'}$  sont reliées aux énergies par la règle de Bohr :

$$\omega_{nn'} = \hbar^{-1}(E_n - E_{n'}) , \quad (9.33)$$

et tendent elles aussi vers les pulsations classiques dans la même limite.

Par ailleurs, les équations de Hamilton se transposent formellement à l'identique ; ainsi, en termes de matrices, on a :

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} , \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} . \quad (9.34)$$

### 1. Relations générales de la Mécanique des Matrices

(a) En utilisant explicitement les développements de Fourier et la relation :

$$\int_0^{2\pi} e^{inx} dx = 2\pi \delta_{n,0} \quad (n \in \mathbb{Z}) , \quad (9.35)$$

montrer que la condition de quantification de l'Ancienne Théorie des Quanta peut s'écrire sous la forme :

$$\sum_k k q^*(n, k) p(n, k) = i\hbar . \quad (9.36)$$

(b) Écrire la relation précédente pour  $n$  et  $n + 1$  et, en introduisant des "dérivées discrètes", en déduire que :

$$\sum_k k \frac{\partial}{\partial n} [q^*(n, k) p(n, k)] = i\hbar . \quad (9.37)$$

- (c) Étant donné une fonction quelconque  $\phi(n, k)$ , il est légitime d'écrire dans la limite des très grands nombres quantiques :

$$k \frac{\partial}{\partial n} \phi(n, k) \simeq \phi(n+k, k) - \phi(n, k) . \quad (9.38)$$

Utiliser cette relation pour transformer la relation de quantification (9.37).

- (d) Les éléments de matrice des grandeurs dynamiques étant toujours représentés selon (9.31), écrire la règle de quantification à l'aide des  $q_{nn'}$  et des  $p_{nn'}$  ; en déduire que les éléments *diagonaux* du commutateur fondamental  $[q, p]$  sont tous égaux à  $i\hbar$ .
- (e) À l'aide des équations de Hamilton, montrer que la dérivée par rapport au temps du commutateur fondamental est la matrice identiquement nulle.
- (f) Calculer explicitement l'élément de matrice  $([q, p])_{nn'}$ ,  $n \neq n'$ , en fonction des  $q_{rs}$  et des  $p_{uv}$  et en déduire que tous les éléments non-diagonaux de  $[q, p]$  sont nuls – ce qui achève la démonstration de  $[q, p] = i\hbar \mathbf{1}$ .
- (g) Établir les relations :

$$[q, p^m] = i\hbar m p^{m-1} , \quad [p, q^m] = -i\hbar m q^{m-1} \quad (m \in \mathbb{N}^*) . \quad (9.39)$$

- (h) Soit  $f(q, p)$  une fonction développable en série entière :

$$f(q, p) = \sum_{(r,s) \in \mathbb{N}^2} f_{rs} q^r p^s . \quad (9.40)$$

Montrer que :

$$[q, f(q, p)] = i\hbar \frac{\partial f}{\partial p} , \quad [p, f(q, p)] = -i\hbar \frac{\partial f}{\partial q} , \quad (9.41)$$

et en déduire que :

- i. les équations du mouvement (dites *de Heisenberg* – voir Tome I, chapitre 14, section 14.1.2) sont :

$$i\hbar \frac{dq}{dt} = [q, H] , \quad i\hbar \frac{dp}{dt} = [p, H] . \quad (9.42)$$

- ii. la dérivée  $\frac{dH}{dt}$  est nulle ;
- iii. finalement, il faut et suffit de postuler  $[q, p] = i\hbar \mathbf{1}$  pour en déduire :

$$\frac{dq_{nn'}}{dt} = i\omega_{nn'} q_{nn'} , \quad (9.43)$$

où les éléments diagonaux de  $H$  sont les  $E_n \equiv \hbar\omega_n$ . Retrouver ainsi la règle de Bohr sur les fréquences des transitions.

## 2. Oscillateur harmonique

Pour un oscillateur harmonique à une dimension, le Hamiltonien est :

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 q^2 . \quad (9.44)$$

- (a) Écrire l'équation du mouvement pour la matrice  $q(t)$  représentant la coordonnée et montrer que  $(\omega_{nn'}^2 - \omega^2)q_{nn'} = 0, \forall n, n'$ .
- (b) On numérote conventionnellement les états d'énergie  $E_n$  à partir de  $n = 0$ . En reprenant l'idée de Planck suivant laquelle il existe un *quantum* d'énergie, on adopte l'hypothèse suivant laquelle la différence d'énergie entre deux états quelconques est bornée inférieurement par  $\hbar\omega$ 
  - i. Montrer qu'alors  $E_n = E + n\hbar\omega$  (états en fait équidistants) et trouver la structure précise de la matrice  $q$  représentant la coordonnée.
  - ii. En déduire celle de la matrice  $p$  représentant le moment conjugué.
- (c) Exprimer les éléments de la matrice de  $H$  à l'aide des seuls  $q_{nn'}$ ; les simplifier en remarquant que  $q_{nn'}$  et  $q_{n'n}$  sont complexes conjugués l'un de l'autre.
- (d) En utilisant le commutateur fondamental  $[q, p] = i\hbar 1$ , montrer que :

$$|q_{nn+1}|^2 = (n + 1) \frac{\hbar}{2m\omega} \quad , \quad (9.45)$$

et en déduire l'expression de l'énergie :

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad . \quad (9.46)$$

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

Les développements de Fourier classiques sont :

$$q_n(t) = \sum_k q(n, k) e^{i\omega(n, k)t} \quad , \quad p_n(t) = \sum_k p(n, k) e^{i\omega(n, k)t} \quad ,$$

$q_n$  et  $p_n$  étant les coordonnée et moment conjugué après quantification.

1. Relations générales de la Mécanique des Matrices

- (a) La condition de quantification de l'ATQ est  $\oint p_n dq_n = nh$  ; en écrivant le premier membre sous la forme  $\int_0^T p_n \dot{q}_n dt = nh$  et en reportant les développements de Fourier, elle prend la forme :

$$\sum_{k, k'} p(n, k) q(n, k') i\omega(n, k') \int_0^T e^{i[\omega(n, k) + \omega(n, k')]t} dt = nh \quad .$$

Comme  $\omega(n, k) = k\omega(n, 1) \equiv k\omega_n$ , l'intégrale est  $\int_0^T e^{i(k+k')\omega_n t} dt$  et vaut  $\frac{2\pi}{\omega_n} \delta_{k, -k'}$ , d'où  $\sum_k p(n, k) q(n, -k) (-ik) = n\hbar$ .  $q$  est une quantité réelle, donc  $q(n, -k) = q^*(n, k)$ , de sorte que la relation précédente s'écrit :

$$\sum_k k q^*(n, k) p(n, k) = in\hbar$$

- (b) On écrit la relation précédente pour  $n + 1$  et  $n$  et on fait la différence membre à membre pour obtenir :

$$\sum_k k [q^*(n + 1, k)p(n + 1, k) - q^*(n, k)p(n, k)] = i\hbar .$$

Considérant maintenant le produit  $qp$  (ou  $pq$ ) comme une certaine fonction  $\phi(x, k)$  où l'on prend  $x$  entier après coup<sup>13</sup>, il vient :

$$\sum_k k \frac{\partial}{\partial n} [q^*(n + 1, k)p(n + 1, k) - q^*(n, k)p(n, k)] = i\hbar$$

- (c) En suivant la suggestion de l'énoncé, on peut se débarrasser du facteur  $k$  en considérant l'accroissement de  $n$  à  $n + k$ , d'où une autre forme de la relation de quantification :

$$\sum_k [q^*(n + k, k)p(n + k, k) - q^*(n, k)p(n, k)] = i\hbar$$

- (d) À l'aide des éléments de matrice des grandeurs dynamiques définis selon la prescription de Heisenberg, la règle de quantification se réécrit comme :

$$\sum_k (q_{n+k, n+k-k}^* p_{n+k, n+k-k} - q_{n, n-k}^* p_{n, n-k}) = i\hbar$$

On sait que  $q(n, k) = q^*(n, -k)$ , qui donne  $q_{n, n-k} = q_{n, n+k}^*$ . Cette relation, peu symétrique, peut à nouveau être *bricolée* dans la limite des grands nombres quantiques, et remplacée par  $q_{n+k, n} = q_{n, n+k}^*$ . Cela étant fait, la condition de quantification devient  $\sum_k (q_{n+k, n+k} p_{n+k, n} - q_{n, n-k} p_{n, n-k}) = i\hbar$ . Toutes les quantités sont des *nombres*, pour lesquels l'ordre des facteurs est sans importance ; la dernière relation s'écrit donc tout autant :

$$\sum_k (q_{n, n+k} p_{n+k, n} - p_{n, n-k} q_{n, n-k}) = i\hbar .$$

Faisant un changement d'indice muet de sommation pour le deuxième terme, et utilisant la règle de multiplication des matrices  $(AB)_{nn} = \sum_k A_{nk} B_{kn}$ , il vient  $(qp)_{nn} - (pq)_{nn} = i\hbar$ , ou encore :

$$[q, p]_{nn} = i\hbar$$

- (e)  $\frac{d}{dt}(qp - pq)_{nn'} = (\dot{q}p + q\dot{p} - \dot{p}q - p\dot{q})_{nn'}$  ; en reportant  $\dot{q} = \frac{p}{m}$ , ceci se simplifie en  $\frac{d}{dt}(qp - pq)_{nn'} = (q\dot{p} - \dot{p}q)_{nn'} = (-q \frac{\partial H}{\partial q} + \frac{\partial H}{\partial q} q)_{nn'} = (-q \frac{\partial V}{\partial q} + \frac{\partial V}{\partial q} q)_{nn'}$  ; ce dernier terme est de toute évidence nul pour toute fonction  $V$  (s'en convaincre en considérant par exemple le cas d'une fonction  $V(q)$  développable en série entière). En conséquence,  $\frac{d}{dt}(qp - pq)_{nn'} = 0 \forall n, n'$  ; tous les éléments de la matrice  $(qp - pq)$  sont des constantes.

<sup>13</sup>  $\phi(x + 1, k) - \phi(x, k) = (x + 1 - x) \frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{\partial \phi}{\partial x}$ , puis  $x = n$ .

(f) L'élément de matrice  $([q, p])_{nn'}$  est :

$$\sum_{n''} (q_{nn''} p_{n''n'} e^{i\omega_{nn''}t} e^{i\omega_{n''n'}t} - p_{nn''} q_{n''n'} e^{i\omega_{nn''}t} e^{i\omega_{n''n'}t}) = \left( \sum_{n''} (q_{nn''} p_{n''n'} - p_{nn''} q_{n''n'}) \right) e^{i\omega_{nn'}t} ,$$

puisque  $\omega_{nn''} + \omega_{n''n'} = \omega_{nn'}$ . On vient de voir que  $[q, p]$  est une matrice constante ; avec  $n \neq n'$ ,  $\omega_{nn'} \neq 0$  : l'élément de matrice ne peut être constant que si  $\sum_{n''} (q_{nn''} p_{n''n'} - p_{nn''} q_{n''n'}) = 0 \forall n, n'$ . Si  $n = n'$ , on a vu en 1d que l'élément de matrice vaut  $i\hbar$ . D'où au total,  $\mathbf{1}$  désignant l'opérateur identité :

$$\boxed{[q, p] = i\hbar \mathbf{1}}$$

(g) On a  $C_m \stackrel{\text{déf}}{=} [q, p^m] = qp^m - p^m q = qp p^{m-1} - p q p^{m-1} + p q p^{m-1} - p p^{m-1} q$ , soit  $C_m = [q, p] p^{m-1} + p [q, p^{m-1}] = i\hbar p^{m-1} + p C_{m-1}$ . Comme  $C_1 = i\hbar \mathbf{1}$ ,  $C_2$  vaut  $i\hbar p + p i\hbar \mathbf{1} = 2i\hbar p$ ,  $C_3 = 3i\hbar p^2$ , ...  $C_m = mi\hbar p^{m-1}$ . On fait de même avec  $[p, q^m]$ , et au total :

$$\boxed{[q, p^m] = i\hbar m p^{m-1} \quad [p, q^m] = -i\hbar m q^{m-1} \quad (m \in \mathbb{N}^*)}$$

(h) On a  $[q, f(q, p)] = \sum_{(r,s) \in \mathbb{N}^2} f_{rs} [q, q^r p^s]$  ; en utilisant l'identité évidente  $[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]$ , on a  $[q, q^r p^s] = 0 \times p^s + q^r [q, p^s] = q^r i\hbar s p^{s-1}$ , d'après ci-dessus. En reportant ceci dans le développement en série entière, on obtient l'égalité demandée, et de même pour  $[p, f(q, p)]$  :

$$\boxed{[q, f(q, p)] = i\hbar \frac{\partial f}{\partial p} \quad [p, f(q, p)] = -i\hbar \frac{\partial f}{\partial q}}$$

i. On sait que  $\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}$ , d'une part ; d'autre part,  $H(q, p)$  est une certaine fonction de  $q$  et  $p$ , pour laquelle on vient de voir que  $[q, H(q, p)] = i\hbar \frac{\partial H}{\partial p}$ , d'où à l'envers  $\frac{\partial H}{\partial p} = \frac{1}{i\hbar} [q, H]$  et donc l'équation de Heisenberg pour  $q$  ; le raisonnement est le même pour l'autre équation :

$$\boxed{i\hbar \frac{dq}{dt} = [q, H] \quad i\hbar \frac{dp}{dt} = [p, H]}$$

ii. la dérivée  $\frac{dH}{dt}$  est  $\frac{\partial H}{\partial t} \dot{q} + \frac{\partial H}{\partial p} \dot{p}$ , soit  $(-\dot{p})\dot{q} + (\dot{q})\dot{p} = 0$ . Comme la dépendance en temps apparaît dans les éléments non diagonaux (par les exponentielles  $e^{i\omega_{nn'}t}$ ), une matrice constante est une matrice *diagonale* ; celle de  $H$  l'est donc.

iii. Postulant  $[q, p] = i\hbar \mathbf{1}$ , on en déduit  $i\hbar \dot{q} = [q, H]$  soit, prenant les éléments de matrice des deux membres  $i\hbar \frac{dq_{nn'}}{dt} = (qH - Hq)_{nn'}$  ; comme  $H$  est une matrice diagonale, le second membre est simplement  $q_{nn'} H_{n'n'} - H_{nn} q_{nn'}$ . Notant  $H_{nn} \stackrel{\text{déf}}{=} h\omega_{nn}$ , il vient  $i\hbar \frac{dq_{nn'}}{dt} = h(\omega_{nn'} - \omega_{nn}) q_{nn'} \equiv \hbar \omega_{n'n} q_{nn'}$ . Comme  $\omega_{nn'} = -\omega_{n'n}$ , il vient  $\dot{q}_{nn'} = i\omega_{nn'} q_{nn'}$ , retrouvant ainsi la règle de Bohr sur les fréquences des transitions.

## 2. Oscillateur harmonique

(a)  $\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m}$ ,  $\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} = -m\omega^2 q$ , d'où  $m\ddot{q} = -m\omega^2 q$ , soit en prenant les éléments de matrice  $(\ddot{q} + \omega^2 q)_{nn'} = 0$ .

Par ailleurs  $(\ddot{q})_{nn'} = q_{nn'}(i\omega_{nn'})^2 e^{i\omega_{nn'}t}$ , d'où  $[(i\omega_{nn'})^2 + \omega^2]e^{i\omega_{nn'}t} = 0 \forall n, n'$ , ce qui donne :

$$\boxed{(\omega_{nn'}^2 - \omega^2)q_{nn'} = 0}$$

(b) On numérote conventionnellement les états d'énergie  $E_n$  à partir de  $n = 0$  (état fondamental) :  $n = 0 \rightarrow E_0$ ,  $n = 1 \rightarrow E_1 = E_0 + ???$ , soit à l'envers  $??? = E_1 - E_0 = \hbar\omega_{10}$  suivant la correspondance de Bohr.

Il faut maintenant choisir  $\omega_{10}$ . Par l'équation du mouvement, on a  $\omega_{10} = \omega$  (cas (i)) ou  $\omega_{10} \neq \omega$  (cas (ii)) ; c'est (i) qu'il faut retenir, comme le montre l'argument suivant fondé sur l'hypothèse de Planck : il existe un *quantum* d'énergie fini.

Admettons donc que la différence d'énergie entre deux états est bornée par  $\hbar\omega$  ; ceci revient à admettre :

$$\forall n : E_{n+1} - E_n \geq \hbar\omega \iff \omega_{n+1n} \geq \omega \quad (\text{H})$$

L'équation du mouvement produit alors l'alternative :

- i. ou bien  $\omega_{nn+1} = \omega$  et  $q_{n+1n} \neq 0$  *a priori*,
- ii. ou bien  $\omega_{nn+1} \neq \omega$  et  $q_{n+1n} = 0$ .

Montrons maintenant que le choix (ii) conduit à une absurdité. Ce choix étant fait, considérons le couple  $(n, n+2)$  ; à nouveau se produit l'alternative :

- (a) ou bien  $\omega_{nn+2} = \omega$  et  $q_{n+2n} \neq 0$  *a priori*,
- (b) ou bien  $\omega_{nn+2} \neq \omega$  et  $q_{n+2n} = 0$ .

(a) est manifestement contradictoire avec l'hypothèse (H) ci-dessus puisque celle-ci entraîne  $\omega = \omega_{nn+2} = \omega_{n+2n+1} + \omega_{n+1n} \geq 2\omega$ . Le choix (ii) étant fait, la seule possibilité est donc (b). En itérant, on voit que seuls les choix de type (b) sont compatibles avec (H) et donnent donc  $q_{n+p n} = 0$  ; comme de surcroît si  $n = n'$  l'équation du mouvement donne  $(0 - \omega^2)q_{nn} = 0$ , soit  $q_{nn} = 0$ , on voit que finalement le choix initial (ii) donne pour  $q$  une matrice identiquement nulle – ce qui n'est évidemment pas acceptable.

Seul reste possible le choix (i), c'est-à-dire :

$$\boxed{\omega_{n+1n} = \omega}$$

soit  $E_{n+1} - E_n = \hbar\omega$ , ou encore :

$$\boxed{E_n = E_0 + n\hbar\omega \quad (n \in \mathbb{N})}$$

Les niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique sont donc *équidistants*.

D'autre part, l'équation du mouvement  $(\omega^2 - \omega_{nn'}^2)q_{nn'} = 0$  complétée par l'information acquise  $\omega_{nn'} = \omega(\delta_{nn'+1} - \delta_{nn'-1})$  montre que tous les éléments

de matrice  $q_{nn'}$  de  $q$  sont nuls si  $|n - n'| \neq 1$  : la matrice de  $q$  ne peut avoir d'éléments non nuls que juste au-dessus ou juste au-dessous de la diagonale principale :

$$q \rightarrow \begin{bmatrix} 0 & q_{01} & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots \\ q_{10} & 0 & q_{12} & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & 0 & q_{nn+1} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & q_{n+1n} & 0 & q_{n+1n+2} & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix} .$$

La matrice  $p$  représentant le moment conjugué se déduit de ce qui précède en partant de  $\dot{p} = -m\omega^2 q$ , soit  $\frac{d}{dt}(p_{nn'} e^{i\omega_{nn'} t}) = -m\omega^2 q_{nn'} e^{i\omega_{nn'} t}$ , ou encore  $p_{nn'} = -m \frac{\omega^2}{i\omega_{nn'}} q_{nn'}$ . Comme  $\omega^2 q_{nn'} = \omega_{nn'}^2 q_{nn'}$  dans tous les cas, il vient simplement  $p_{nn'} = im\omega_{nn'} q_{nn'}$ . La matrice de  $p$  a donc la même structure que celle de  $q$  ; plus précisément :

$$p_{nn-1} = i\omega_{nn-1} q_{nn-1} = im\omega q_{nn-1} ,$$

$$p_{nn+1} = i\omega_{nn+1} q_{nn+1} = im(-\omega) q_{nn+1}$$

et  $p_{nn'} = 0$  si  $|n - n'| \neq 1$ . D'où :

$$p \rightarrow im\omega \begin{bmatrix} 0 & -q_{01} & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots \\ +q_{10} & 0 & -q_{12} & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & 0 & -q_{nn+1} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & +q_{n+1n} & 0 & -q_{n+1n+2} & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix} .$$

- (c) Pour trouver les éléments de la matrice de  $H$  à l'aide des seuls  $q_{nn'}$ , il suffit de calculer les carrés des matrices  $q^2$  et  $p^2$ , puis de former la combinaison reconstituant  $H$ , à savoir  $\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2$  :

$$q^2 \rightarrow \begin{bmatrix} q_{01}q_{10} & 0 & q_{01}q_{12} & 0 & \dots \\ 0 & q_{10}q_{01} + q_{12}q_{21} & 0 & 0 & \dots \\ q_{10}q_{21} & 0 & q_{12}q_{21} + q_{23}q_{32} & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix} ,$$

$$p^2 \rightarrow -(m\omega)^2 \begin{bmatrix} -q_{01}q_{10} & 0 & +q_{01}q_{12} & 0 & \dots \\ 0 & -q_{10}q_{01} - q_{12}q_{21} & 0 & 0 & \dots \\ q_{10}q_{21} & 0 & -q_{12}q_{21} - q_{23}q_{32} & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix} ,$$

d'où  $H_{nn} = m\omega^2(q_{nn-1}q_{n-1n} + q_{nn+1}q_{n+1n})$  et  $H_{nn'} = 0$  si  $n \neq n'$  ( $H$  est bien une matrice diagonale). Comme  $q_{nn'} = q_{n'n}^*$ ,  $H_{nn} = m\omega^2(|q_{nn-1}|^2 + |q_{nn+1}|^2)$ ,

$n \in \mathbb{N}$ , soit explicitement :

$$H \rightarrow m\omega^2 \begin{bmatrix} |q_{01}|^2 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & |q_{01}|^2 + |q_{12}|^2 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & |q_{12}|^2 + |q_{23}|^2 & 0 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix}.$$

(d) En effectuant le produit des matrices de  $q$  et  $p$ , on trouve que le commutateur fondamental est représenté par la matrice :

$$[q, p] \rightarrow 2im\omega \begin{bmatrix} q_{01}q_{10} & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & q_{12}q_{21} - q_{10}q_{01} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & q_{23}q_{32} - q_{12}q_{21} & 0 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix}.$$

Cette matrice doit être égale à la matrice :

$$i\hbar \mathbf{1} \rightarrow i\hbar \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix},$$

d'où  $|q_{01}|^2 = \frac{\hbar}{2m\omega}$ , puis  $|q_{12}|^2 - \frac{\hbar}{2m\omega} = \frac{\hbar}{2m\omega}$ , soit  $|q_{12}|^2 = 2\frac{\hbar}{2m\omega}$  et ainsi de suite :

$$\boxed{|q_{nn+1}|^2 = (n+1)\frac{\hbar}{2m\omega} \quad (n \in \mathbb{N})}$$

En reportant ce résultat dans les éléments diagonaux de  $H$ , on obtient

$$\boxed{E_n \equiv H_{nn} = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega}$$

et les matrices de  $q$  et  $p$  :

$$q \rightarrow \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix},$$

$$p \rightarrow \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} \begin{bmatrix} 0 & -i\sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ i\sqrt{1} & 0 & -i\sqrt{2} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & i\sqrt{2} & 0 & -i\sqrt{3} & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix}.$$

Tous ces résultats, obtenus par la méthode algébrique de Heisenberg, sont retrouvés dans le chapitre 16 en résolvant l'équation aux valeurs propres de Schrödinger, ou en manipulant les opérateurs  $a$  et  $a^\dagger$  de Dirac.

## 9.6 Propriétés ondulatoires des particules matérielles

- Soit un faisceau monochromatique de neutrons d'énergie  $E = 10^{-7}$  eV.
  - Quelle est la température équivalente ?
  - Quelle est la vitesse d'un neutron ?
  - À quelle hauteur un tel neutron monte-t-il dans le champ de pesanteur terrestre ?
  - Quelle est sa longueur d'onde associée ? Comment un tel neutron voit-il la matière ordinaire ?
- Pour quelle valeur de l'énergie cinétique d'un électron sa longueur d'onde associée est-elle égale à sa longueur d'onde Compton ?
- Un proton d'énergie  $E = 1$  keV est diffusé élastiquement à  $90^\circ$  par un noyau d'hélium initialement immobile. Quelle est, dans le repère du laboratoire, la longueur d'onde du proton longtemps après la diffusion ?
- Quelle est la longueur d'onde associée d'un piéton ?
- À quelle vitesse  $v$  doit-on ralentir un électron pour que sa longueur d'onde associée soit égale à 1 m ? Quelle ddp  $U$  donne à l'électron une telle vitesse  $v$  ?
- En raisonnant avec la charge élémentaire et une (des ?) constante(s) fondamentale(s), former une constante d'action universelle  $h_{\text{class}}$ . Identifier le rapport  $h_{\text{class}}/\hbar$
- On envoie sur un cristal métallique (pas du réseau  $a \sim 2 \text{ \AA}$ ) des électrons d'énergie  $E = 20$  eV. Calculer l'action typique et la comparer à  $\hbar$ .
- Sous quelle tension  $U$  doit-on accélérer un électron pour que sa longueur d'onde associée soit égale à  $1 \text{ \AA}$  ? Quelle énergie supplémentaire doit-on lui donner pour que cette longueur d'onde passe de 1 à  $0,5 \text{ \AA}$  ?
- Quelles sont les longueurs d'onde associées à un électron, un atome d'hydrogène et un noyau de  $^{235}\text{U}$  ayant chacun la même énergie  $E = 100$  eV ?
- Dans une chambre de Wilson, un proton soumis à un champ magnétique  $B$  matérialise une trace circulaire de rayon  $R = 10$  cm. Quelle est la longueur d'onde de ce proton si  $B = 10^{-4}$  T ?
- Pour sonder la densité de charge d'un noyau, on utilise un faisceau d'électrons.
  - Quel doit être l'ordre de grandeur de la longueur d'onde associée des électrons ?
  - En déduire celui de leur énergie.
- Un gaz parfait d'hydrogène atomique est en équilibre thermodynamique à la température  $T$ .
  - Trouver la loi de répartition  $\Phi(\lambda)$  de la longueur d'onde associée.

- (b) En déduire la longueur d'onde moyenne,  $\langle \lambda \rangle$ , et la longueur d'onde la plus probable,  $\lambda^*$ , en fonction de la longueur d'onde thermique  $\lambda_{\text{Th}}$  définie comme :

$$\lambda_{\text{Th}} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{h}{\sqrt{2\pi M k_B T}}, \quad (9.47)$$

$M$  étant la masse d'un atome d'hydrogène.

- (c) Comparer ces longueurs d'onde à la distance moyenne entre atomes dans les conditions normales (300 K, 1 atm) et en déduire que, en ce qui concerne les mouvements de liberté externes des atomes, le gaz peut dans ces conditions être traité classiquement.

13. Un électron d'énergie  $E$  est envoyé en direction d'un métal sous l'incidence  $\theta_i$  (voir fig. 9.2).

Expliquer pourquoi l'impulsion tangentielle de l'électron ne change pas à la traversée de l'interface vide-métal. En déduire la relation entre les angles d'incidence et de réfraction et identifier l'indice de réfraction du métal,  $n$ , en fonction de  $E$  et du travail de sortie  $W_S$ .

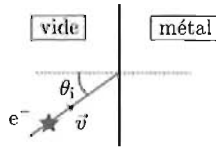


Figure 9.2: Réfraction d'un électron à l'interface vide - métal.

- A. N. :  $W_S = 12 \text{ eV}$  (Platine),  $E = 120 \text{ eV}$ ,  $\theta_i = 45^\circ$ .

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

1. Soit un faisceau monochromatique de neutrons d'énergie  $E = 10^{-7} \text{ eV}$ .

(a)  $\frac{3}{2} k_B T = 10^{-7} \text{ eV} \iff \frac{T}{300} \simeq \frac{2 \times 10^{-7}}{3 \times 25 \times 10^{-3}}$ , d'où  $T = 0,8 \text{ mK}$ .

(b)  $\frac{1}{2} M \bar{v}^2 = 10^{-7} \text{ eV} \iff \frac{v}{c} = \sqrt{\frac{2 \times 10^{-7}}{940 \times 10^8}}$  d'où  $v \simeq 4,4 \text{ m/s}$ .

(c)  $\frac{1}{2} M \bar{v}^2 = Mgh \iff h = \frac{v^2}{2g} \simeq 98 \text{ cm}$ .

(d)  $\lambda = \frac{h}{Mv} = \frac{hc}{\sqrt{2Mc^2 E}} = \frac{6,6 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{\sqrt{2 \times 940 \times 10^6 (1,6 \times 10^{-19})^2 \times 10^{-7}}} \simeq 900 \text{ \AA}$ . À cette échelle, le neutron voit la matière ordinaire comme un quasi *continuum*.

2. Dans l'hypothèse où l'électron n'est pas relativiste, on écrit  $\frac{h}{mv} = \frac{h}{mc}$ , ce qui donne  $\dots v = c$  : l'électron est donc sûrement relativiste, et il faut écrire  $\frac{h}{\gamma mv} = \frac{h}{mc}$  d'où  $\beta = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}$ , soit  $\beta^2 = \frac{1}{2}$ . L'énergie correspondante est  $E = \frac{mc^2}{\sqrt{1-\frac{1}{2}}} = \sqrt{2} mc^2$ . Avec  $mc^2 \simeq 511 \text{ keV}$ , on trouve  $E \simeq 722 \text{ keV}$ .

3. Soit  $M$  la masse du proton ; en confondant les masses du proton et du neutron, la masse du noyau d'hélium est  $4M$ . En considérant les états initial et final (les deux particules n'interagissent plus) la conservation de l'énergie s'écrit dans des notations évidentes :  $\frac{1}{2}Mv^2 + 0 = \frac{1}{2}Mv'^2 + \frac{1}{2}(4M)V'^2$ , soit  $v^2 = v'^2 + 4V'^2$ .

Soit  $\phi$  l'angle de recul du noyau d'hélium. Sachant que le proton est diffusé à  $90^\circ$ , la conservation de l'impulsion donne les deux équations :  $Mv + 0 = 0 + (4M)V' \cos \phi$ ,  $0 = Mv' - (4M)V' \sin \phi$ , soit  $v = 4V' \cos \phi$ ,  $v' = 4V' \sin \phi$ . En élevant au carré et en faisant la somme membre à membre, on obtient  $v^2 + v'^2 = 16V'^2$  ; l'élimination de  $V'$  donne  $v' = \sqrt{\frac{3}{5}}v$ , d'où la longueur d'onde associée longtemps après la collision  $\lambda' = \sqrt{\frac{5}{3}} \frac{h}{Mv} = \sqrt{\frac{5}{3}} \frac{h}{\sqrt{2ME}}$ .  $\lambda' > \lambda$  puisque la vitesse du proton diminue du fait de la collision. Numériquement :  $\lambda = \frac{6,6 \times 10^{-34}}{\sqrt{2 \times 1,7 \times 10^{-27} \times 1,6 \times 10^{-19} \times 10^3}}$  soit  $\lambda \simeq 0,009 \text{ \AA}$  et  $\lambda' \simeq 0,016 \text{ \AA}$ .

4. Pour une masse de 70 kg et une vitesse de 6 km/h, la longueur d'onde associée est  $\lambda = \frac{6,6 \times 10^{-34}}{70 \times 6 \times 10^3 / 3600}$  soit  $\lambda \simeq 6 \times 10^{-36} \text{ m}$ .

5.  $\frac{h}{mv} = 1 \text{ m}$  donne  $v = \frac{6,6 \times 10^{-34}}{9 \times 10^{-31}}$  soit  $v \simeq 0,7 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ .

$$\frac{1}{2}mv^2 = |e|U \text{ donne } U = \frac{h^2}{2|e|m} = \frac{(6,6 \times 10^{-34})^2}{2 \times 1,6 \times 10^{-19} \times 9 \times 10^{-31}} \text{ soit } U \simeq 2 \times 10^{-19} \text{ V}.$$

6. Avec la charge élémentaire, on peut former une énergie en prenant  $\frac{e'^2}{\text{longueur}}$  ; en multipliant par un temps, on forme une quantité homogène à une action puisque  $[\text{action}] = \frac{e'^2}{\text{longueur}} \times \text{temps}$ , soit  $[\text{action}] = \frac{e'^2}{\text{vitesse}}$  : en prenant comme vitesse la vitesse de la lumière, on en déduit  $h_{\text{class}} = \frac{e'^2}{c}$ . Le rapport  $\frac{h_{\text{class}}}{\hbar}$  est donc  $\frac{e'^2}{\hbar c}$  : c'est la constante de structure fine  $\alpha$  :

$$\boxed{h_{\text{class}} = \frac{e'^2}{c} \quad \frac{h_{\text{class}}}{\hbar} = \alpha \simeq \frac{1}{137}}$$

7. L'action typique est  $S_{\text{typ}} \sim mva$ , où  $v$  est la vitesse de l'électron, soit :

$$\boxed{S_{\text{typ}} \sim \sqrt{2mE} a}$$

$$S_{\text{typ}} \simeq \sqrt{2 \times 9 \times 10^{-31} \times 20 \times 1,6 \times 10^{-19}} \times 2 \times 10^{-10} \simeq 4,8 \times 10^{-34} \text{ J.s} \sim h.$$

8.  $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = \frac{h}{\sqrt{2m|e|U}}$ , d'où :

$$\boxed{U = \frac{h^2}{2m|e|\lambda^2} \simeq 150 \text{ V}}$$

Pour que la longueur d'onde soit divisée par 2, il faut que l'énergie soit multipliée par 4 ; il faut donc fournir l'énergie supplémentaire  $(4 - 1)E$ , avec  $E = 150 \text{ eV}$ , soit  $450 \text{ eV}$ .

9. Pour l'électron,  $\lambda = \frac{6,6 \times 10^{-34}}{\sqrt{2 \times 9 \times 10^{-31} \times 100 \times 1,6 \times 10^{-19}}} \simeq 1,23 \text{ \AA}$ . À énergie donnée, la longueur d'onde associée décroît comme la racine carrée de la masse ; pour l'atome d'hydrogène, la longueur d'onde est donc  $1,23 \times \sqrt{\frac{0,511}{940}} \simeq 0,029 \text{ \AA}$ . Pour un noyau de  $^{235}\text{U}$ , la longueur d'onde est  $0,029 \times \frac{1}{\sqrt{235}} \simeq 0,0019 \text{ \AA}$ .
10. Le rayon du cercle est donné par  $M \frac{v^2}{R} = |e|vB$ . La vitesse est donc  $v = \frac{|e|BR}{M}$ , d'où  $\frac{v}{c} = \frac{|e|BRc}{Mc^2} = \frac{1,6 \times 10^{-19} \times 10^{-4} \times 10^{-1} \times 3 \times 10^8}{940 \times 1,6 \times 10^{-13}} \sim 3 \times 10^{-6} \ll 1$ . La longueur d'onde associée est  $\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{|e|BR} = v \frac{6,6 \times 10^{-34}}{1,6 \times 10^{-19} \times 10^{-5}}$ , soit  $\lambda \simeq 4,1 \text{ \AA}$ . La longueur d'onde est très petite devant la taille d'une gouttelette condensée, qui est de l'ordre du  $\mu\text{m}$ .
11. (a) On doit avoir  $\lambda \sim 1 \text{ F}$  : les électrons sont donc sûrement relativistes et il faut prendre la définition  $\lambda = \frac{h}{\gamma mv}$ , soit :

$$(1 - \beta^2)^{-1/2} \beta = \frac{h}{mc\lambda} \iff \beta = \sqrt{\frac{\lambda_C^2}{\lambda^2 + \lambda_C^2}} \simeq 1 - \frac{\lambda^2}{2\lambda_C^2}$$

avec  $\lambda_C \simeq 0,024 \text{ \AA} \gg 1 \text{ F}$ .

- (b) L'énergie cinétique correspondante est  $(\gamma - 1)mc^2 = \left(\frac{\lambda_C}{\lambda} - 1\right) \times 0,511 \text{ MeV}$  d'où  $E \simeq 1,2 \text{ GeV}$

12. Pour un gaz parfait d'hydrogène atomique en équilibre thermodynamique à la température  $T$ , la distribution de la vitesse est  $Ce^{-\frac{Mv^2}{2k_B T}}$  où  $C = \left(\frac{M}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}$ . La longueur d'onde associée ne dépend que du module de la vitesse, dont la distribution est  $g(v) = 4\pi v^2 Ce^{-\frac{Mv^2}{2k_B T}}$ .

- (a) Avec  $dv > 0$ , la loi de répartition  $\Phi(\lambda)$  satisfait  $\Phi(\lambda)|d\lambda| = g(v)dv$ , soit :

$$\Phi(\lambda) = g\left(v = \frac{h}{M\lambda}\right) \frac{h}{M\lambda^2} .$$

En posant  $\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi M k_B T}}$ , on trouve :

$$\Phi(\lambda) = 4\pi \frac{\lambda_T^3}{\lambda^4} e^{-\pi\left(\frac{\lambda_T}{\lambda}\right)^2}$$

- (b) La longueur d'onde moyenne est  $\langle \lambda \rangle = \int_0^{+\infty} \lambda \Phi(\lambda) d\lambda$ . Cette intégrale se calcule facilement en posant  $x = \frac{\lambda_T}{\lambda}$  et on trouve  $\langle \lambda \rangle = 2\lambda_T$ . La longueur d'onde la plus probable,  $\lambda^*$ , correspond au maximum de la distribution  $\Phi$ , donc telle que  $\Phi'(\lambda^*) = 0$ , égalité qui donne  $\lambda^* = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \lambda_T$ .
- (c) La distance moyenne entre atomes dans les conditions normales (300 K, 1 atm) s'obtient à partir de  $PV = Nk_B T$ , soit  $P = nk_B T$ ,  $n$  étant la densité d'atomes. Dans les conditions normales, une mole occupe 22,4 l, d'où  $n = \frac{6,02 \times 10^{23}}{22,4 \times 10^{-3}}$  ; par ailleurs, si  $d$  est la distance moyenne entre deux atomes, on a  $d \sim n^{-1/3}$ ,

d'où  $d \sim 30 \text{ \AA}$ . À  $T = 300 \text{ K}$ , on a  $\lambda_T = \frac{6,6 \times 10^{-34}}{\sqrt{2\pi \times 1,7 \times 10^{-27} \times 1,38 \times 10^{-23} \times 300}} \simeq 1 \text{ \AA}$   
 d'où :

$$\lambda_T \ll \text{distance moyenne entre atomes}$$

En ce qui concerne les degrés de liberté externes, le gaz peut donc être traité classiquement.

13. Il y a autant de charges d'un côté que de l'autre du point d'impact de l'électron incident : par symétrie, la force tangentielle à l'interface est nulle, entraînant que seule la composante normale de l'impulsion est modifiée au passage de l'interface. Par ailleurs, le métal a une masse infinie, et peut encaisser n'importe quelle variation de quantité de mouvement. La seule loi de conservation utile est donc la conservation de l'énergie ; en prenant l'énergie du vide comme origine, et en notant  $v$  et  $v'$  les vitesses de l'électron dans le vide et dans le métal, on a :

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}mv'^2 - W_S \iff v' = \sqrt{v^2 + \frac{2}{m}W_S} .$$

$v' > v$  traduit le fait que  $W_S$  est une énergie de liaison : si l'énergie potentielle diminue (c'est le cas), l'énergie cinétique augmente.

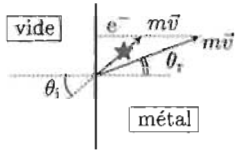


Figure 9.3: Réfraction d'un électron à l'interface vide - métal.

Sur la figure, on voit que  $\sin \theta_r = \frac{mv \cos(\frac{\pi}{2} - \theta_i)}{mv'} = \frac{v}{v'} \sin \theta_i$ , d'où :

$$v' \sin \theta_r = v \sin \theta_i$$

L'indice de réfraction du métal est  $n = \frac{v}{v'} = \sqrt{1 + \frac{2}{mv^2}W_S}$  soit :

$$n = \sqrt{1 + \frac{W_S}{E}}$$

Ici,  $n = \sqrt{1 + 1/10} \simeq 1,049$ ,  $\sin \theta_r = \frac{1/\sqrt{2}}{1,049} \simeq 0,67$ , soit  $\theta_r \simeq 42^\circ$ .

## 9.7 Diffraction de neutrons par un cristal d'atomes unidimensionnel

Une chaîne de  $N$  atomes ( $N \gg 1$ ) disposés régulièrement sur une ligne est irradiée par un faisceau monocinétique de neutrons d'énergie  $E$ . Un compteur situé à l'infini permet de



2. Pour un angle de diffusion  $\theta$  non nul donné, le taux de comptage présente ainsi des résonances aiguës pour les énergies telles que  $\frac{2\pi a \sqrt{2mE}}{h} \sin \theta = n \times 2\pi$ , soit pour :

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{2ma^2 \sin^2 \theta}$$

3.  $a = \frac{\sqrt{2} \times 6,6 \times 10^{-34}}{\sqrt{2 \times 1,68 \times 10^{-27} \times 25 \times 1,6 \times 10^{-22}}} \simeq 2,56 \text{ \AA}$ . Des neutrons ayant cette énergie sont dits *thermiques* puisqu'il s'agit alors de la valeur de  $k_B T$  à la température ordinaire ; ces neutrons (issus d'une réaction nucléaire avec une énergie de l'ordre de quelques MeV) sont ralentis par passage dans un modérateur (bore, graphite, ...) à la température ambiante, et finissent par se thermaliser.

4. Les neutrons (masse  $M$ ) verront la structure géométrique individuelle de chaque centre diffuseur si leur longueur d'onde est de l'ordre de quelques F, qui est aussi l'ordre de grandeur du rayon classique de l'électron  $\frac{e' r^2}{mc^2}$ . Il faut donc  $\frac{h}{\gamma M v} \sim \frac{e' r^2}{mc^2}$ , soit  $\frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}} \sim \frac{m}{M} \frac{hc}{e' r^2} = 2\pi \frac{m}{M\alpha}$ ,  $\alpha$  étant la constante de structure fine,  $\alpha^{-1} \simeq 137$  ; d'où  $\frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}} \simeq 0,47$ ,  $\beta^2 \simeq 0,37$  et  $E = \frac{Mc^2}{\sqrt{1-\beta^2}} = 940 \times \frac{1}{0,825} \simeq 1\,140 \text{ MeV}$ , soit

$$E \simeq 1,1 \text{ GeV}$$

## 9.8 Équation de conservation

Démontrer les relations (I-9.92) et (I-9.91) en partant de (I-9.74).

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

À une dimension d'espace, l'équation de Schrödinger est  $\frac{\partial \Psi}{\partial t} = i \frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - \frac{i}{\hbar} V \Psi$ . En multipliant membre à membre par  $\Psi^*$ , on a  $\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} = i \frac{\hbar}{2m} \Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - \frac{i}{\hbar} V |\Psi|^2$ . On prend la complexe conjuguée de cette équation, et on additionne membre à membre : le premier membre reconstitue  $\frac{\partial}{\partial t} |\Psi|^2$  ; le second est  $\frac{i\hbar}{2m} (\Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - \Psi \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2})$ , qui est égal à  $\frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial}{\partial x} (\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial x})$ . D'où l'équation :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \frac{\partial j}{\partial x}$$

avec  $\rho = |\Psi|^2$  et  $j = \frac{\hbar}{2im} (\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial x})$ . La généralisation à trois dimensions est immédiate, le terme  $\frac{\hbar}{2im} \frac{\partial}{\partial x} (\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial x})$  devenant

$$\sum_{u=x, y, z} \frac{\hbar}{2im} \frac{\partial}{\partial u} (\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial u} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial u}) \equiv \text{div } \vec{j}$$

avec  $\vec{j} = \frac{\hbar}{2im} (\Psi^* \vec{\nabla} \Psi - \Psi \vec{\nabla} \Psi^*) \equiv \frac{1}{2m} (\Psi^* \vec{p} \Psi - \Psi \vec{p} \Psi^*)$ . Ainsi est reproduite l'équation de conservation obtenue par Schrödinger.



Pour un état stationnaire  $e^{\frac{1}{i\hbar}Et} \psi(x)$ , la densité  $\rho$  est  $e^{\frac{1}{i\hbar}Et} \psi(\vec{r}) e^{-\frac{1}{i\hbar}E^*t} \psi^*(\vec{r})$ , sans faire l'hypothèse que  $E$  est une quantité réelle. Si on intègre membre à membre l'équation de conservation  $\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}$ , il vient :

$$\frac{1}{i\hbar} (E - E^*) \int_{\mathbb{R}^3} \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d^3r = - \int_{\mathbb{R}^3} \vec{\nabla} \cdot \vec{j} d^3r .$$

Le second membre est nul par le théorème d'Ostrogradsky ; pour tout état stationnaire représentant un vrai état physique, l'intégrale du premier membre est finie. Il en résulte que  $E^* = E$ .

# Fonction d'onde

## 10.1 Expériences d'Young

L'expérience d'Young est conduite avec des photons monochromatiques de longueur d'onde  $\lambda_0$  au sens de de Broglie, et on essaie de savoir "par quelle fente passe le photon". La plaque percée des deux fentes est mobile dans son plan vertical.

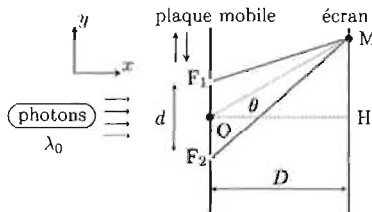


Figure 10.1: Expérience d'Young avec une plaque mobile verticalement.

1. Soit  $i$  la distance (interfrange) entre le maximum central et le premier maximum secondaire. Exprimer  $i$  en fonction de  $d$ ,  $D$  et  $\lambda_0$  ( $\lambda_0 \lesssim d \ll D$ ).
2. Montrer que l'impulsion transmise à la plaque parallèlement à  $Ox$  n'est pas la même suivant que le photon passe par  $F_1$  ou par  $F_2$  ( $\phi_i = (Oy, \overrightarrow{F_iM})$ ).
3. En déduire la précision nécessaire sur la mesure de l'impulsion de la plaque afin de savoir par où est passé le photon.
4. Montrer que la position des franges sur l'écran est alors entachée d'une incertitude très supérieure à l'interfrange  $i$ .

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

1. En utilisant les notations de la figure de l'énoncé, on peut écrire :

$$\overline{F_1M}^2 = (\overline{F_1O} + \overline{OM})^2 = F_1O^2 + OM^2 + 2F_1O \cdot OM \cos(\overline{F_1O}, \overline{OM}) .$$

Avec  $(\overline{F_1O}, \overline{OM}) = \theta + \frac{\pi}{2}$ , il vient :

$$F_1M = OM \left[ 1 - 2 \frac{OF_1}{OM} \sin \theta + \left( \frac{OF_1}{OM} \right)^2 \right]^{1/2}$$

Comme  $d \ll D$ , on a  $F_1M \simeq OM - \frac{1}{2} d \sin \theta$ , et de même  $F_2M \simeq OM + \frac{1}{2} d \sin \theta$ . La différence de marche est  $\delta = F_2M - F_1M$  et vaut  $\delta \simeq d \sin \theta$  au même degré d'approximation.

L'intensité reçue en un point de l'écran est proportionnelle au carré de la somme des amplitudes diffusées par chaque fente. La somme des ondes diffusées est :

$$A_0 \cos \omega t + A_0 \cos \left( \omega t - 2\pi \frac{\delta}{\lambda_0} \right) ,$$

dont l'amplitude est  $2A_0 \cos \frac{\pi \delta}{\lambda_0}$ . Les *maxima* d'intensité sont fixés par la relation  $\frac{\pi \delta}{\lambda_0} = \text{entier} \times \pi$ , soit  $\delta = \text{entier} \times \lambda_0$ , d'où  $\sin \theta = \text{entier} \times \frac{\lambda_0}{d}$ . Le maximum central est en  $\theta = 0$ , le suivant est en  $\sin \theta_1 = \frac{\lambda_0}{d}$  ; avec  $\lambda_0 \ll d$ , il vient  $\theta_1 \simeq \frac{\lambda_0}{d}$ . La distance linéaire (interfrange) entre ces deux *maxima* est  $D \tan \theta_1 \simeq D \theta_1 \simeq \frac{D \lambda_0}{d}$ , d'où :

$$i \simeq \frac{D \lambda_0}{d}$$

2. Soit M le point de l'écran où un *spot* lumineux est observé, H sa projection orthogonale sur Oy ; soit  $\phi_j$  ( $j = 1, 2$ ) l'angle entre l'horizontale et la direction  $F_jM$ . Si on admet l'idée suivant laquelle "le photon est passé par  $F_1$ " (ou si on a assez d'ingéniosité pour faire une expérience *mesurant* la fente de passage), alors l'impulsion parallèlement à Ox du photon diffusé par  $F_1$  est  $\hbar k_0 \cos(\frac{\pi}{2} - \phi_1)$ , et la plaque recule avec l'impulsion opposée  $-\hbar k_0 \sin \phi_1$ . Si on dit qu'"il est passé par  $F_2$ ", son impulsion parallèlement à Ox après diffusion par  $F_2$  est  $\hbar k_0 \sin \phi_2$  : cette fois, la plaque recule avec l'impulsion  $-\hbar k_0 \sin \phi_2$ .
3. Si l'on veut trancher l'alternative précédente, il faut pouvoir mesurer l'impulsion de la plaque avec une erreur  $\Delta p_x$  très inférieure à la différence des impulsions de recul  $\hbar k_0 |\sin \phi_1 - \sin \phi_2| \equiv \delta p_x$  :  $\Delta p_x \ll \delta p_x$ .

La relation d'incertitude de Heisenberg impose  $\Delta x \Delta p_x \gtrsim \hbar$  ; comme  $\Delta p_x \leq \tilde{\Delta} p_x$ , ceci entraîne  $\Delta x \tilde{\Delta} p_x \gtrsim \hbar$ . La position verticale de la plaque est forcément incertaine de  $\Delta x$  avec la contrainte  $\Delta x \geq \frac{\hbar}{\Delta p_x} \gg \frac{\hbar}{\delta p_x}$ , soit  $\Delta x \gg \frac{\lambda_0}{|\sin \phi_1 - \sin \phi_2|}$ .

Les  $\phi_j$  sont très voisins de  $\theta$  ; en posant  $\phi_j = \theta - \Delta_j$ , on a  $\tan \phi_1 = \frac{1}{D} (MH - \frac{d}{2})$ , d'où  $\tan \phi_1 = \tan \theta + \frac{d}{2D}$ . Par ailleurs,  $\tan \phi_1 \equiv \tan(\theta - \Delta_1) \simeq \tan \theta - \Delta_1 \frac{1}{\cos^2 \theta}$ , d'où  $\Delta_1 = \frac{d}{2D} \cos^2 \theta = -\Delta_2$ .

D'un autre côté,  $\sin \phi_2 - \sin \phi_1 = 2 \sin \frac{\phi_2 - \phi_1}{2} \cos \frac{\phi_2 + \phi_1}{2} \simeq (\phi_2 - \phi_1) \cos \theta$ , soit  $\sin \phi_2 - \sin \phi_1 \simeq (\Delta_2 - \Delta_1) \cos \theta = \frac{d}{D} \cos^3 \theta$ .

4. Ainsi, le  $\Delta x$  incontournable au sens de Heisenberg doit satisfaire  $\Delta x \gg \frac{\lambda_0 D}{d \cos^3 \theta}$ , soit  $\Delta x \gg \frac{1}{\cos^3 \theta} \times i$ , d'où en définitive ...  $\Delta x \gg i$  : l'incertitude sur la position de la plaque se reporte sur la position des franges... laquelle doit être précise à bien mieux que  $i$  pour qu'il y ait des franges...

Autrement dit, vouloir savoir "par où passe le photon" introduit une erreur sur la position de la plaque très supérieure à l'interfrange, d'où un *brouillage* de la figure d'interférences.

## 10.2 Interprétation probabiliste de la fonction d'onde

Une particule libre dans  $\mathbb{R}$ , de masse  $m$ , est décrite à  $t = 0$  par le paquet d'ondes  $\Psi(x, t = 0)$  :

$$\Psi(x, t = 0) = C \frac{e^{ik_0 x}}{x^2 + a^2} . \quad (10.1)$$

où  $a$  et  $k_0$  sont des réels positifs.

1. Pourquoi  $k_0$  doit-il être réel ?
2. Quel est le sens physique de  $k_0$  et de  $a$  ? Calculer la constante de normalisation  $C$ .
3. Trouver, à  $t = 0$ , les écarts quadratiques de la position et de l'impulsion. Un tel état a-t-il une énergie bien définie ?
4. La solution issue de  $\Psi(x, t = 0)$ , soit  $\Psi(x, t)$ , est cherchée sous la forme :

$$\Psi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(k) e^{-i\omega(k)t} e^{+ikx} dk . \quad (10.2)$$

Trouver la fonction  $\omega(k)$ .

5. Écrire la relation entre  $A(k)$  et  $\Psi(x, 0)$  et en déduire  $\Psi(x, t)$  sous la forme d'une intégrale de Fourier. Trouver (sans calcul) la représentation- $p$   $\Phi(p, t)$  de cet état ?
6. Soit la densité de probabilité de présence  $\rho(x, t) = \Psi(x, t)\Psi^*(x, t)$ . On définit la fonction<sup>1</sup>  $\chi(K, t)$  :

$$\chi(K, t) \stackrel{\text{def}}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{+iKx} \rho(x, t) dx . \quad (10.3)$$

Expliquer comment la fonction  $\chi$  peut être utilisée pour calculer toutes les valeurs moyennes de la position  $\langle x^n \rangle$  ( $n$  entier) ?

7. Peut-on utiliser la fonction  $\chi(K, t)$  pour calculer les moyennes de l'impulsion ?

<sup>1</sup>C'est une fonction caractéristique au sens de la Théorie des probabilités.



La constante de normalisation  $C$  est telle que  $|C|^2 \int_{\mathbb{R}} |\Psi(x, 0)|^2 dx = 1$ , soit :

$$|C|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{(x^2 + a^2)^2} dx = 1 .$$

L'intégrale se calcule facilement en notant qu'elle s'exprime simplement à l'aide de  $\frac{\partial}{\partial a} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{x^2 + a^2} dx \equiv \frac{\partial}{\partial a} \frac{\pi}{a}$ . On trouve  $C = \sqrt{\frac{2a^3}{\pi}}$ .

3. De toute évidence, la valeur moyenne de  $x$  avec  $\Psi(x, 0)$  est nulle (le module carré de  $\Psi(x, 0)$  est une fonction paire, et l'intervalle d'intégration est symétrique) : on a donc simplement  $\Delta x(0) = \sqrt{\langle x^2 \rangle(0)}$ . En détails :

$$\Delta x^2(0) = |C|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2}{(x^2 + a^2)^2} dx = |C|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{1}{x^2 + a^2} - \frac{a^2}{(x^2 + a^2)^2} \right) dx .$$

La première intégrale vaut  $\frac{\pi}{a}$ , la seconde est  $a^2 \frac{1}{|C|^2}$ , d'où  $\Delta x^2(0) = |C|^2 \frac{\pi}{a} - a^2$ , soit  $\Delta x(0) = a$ .

L'écart quadratique initial de l'impulsion est  $\Delta p^2(0) = \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2$ . Le premier terme est précisément égal à :

$$\langle p^2 \rangle = |C|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ik_0 x} \frac{1}{x^2 + a^2} (-\hbar^2) \frac{d^2}{dx^2} \left( e^{+ik_0 x} \frac{1}{x^2 + a^2} \right) dx ,$$

soit :

$$\langle p^2 \rangle = -(\hbar|C|)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{x^2 + a^2} \left[ \frac{-k_0^2}{x^2 + a^2} + \frac{(2ik_0)(-2x)}{(x^2 + a^2)^2} + \left( \frac{-2x}{(x^2 + a^2)^2} \right)' \right] dx .$$

La première intégrale vaut  $-\frac{k_0^2}{|C|^2}$ , la seconde est nulle par symétrie ; quant à la dernière, elle s'exprime simplement à l'aide des dérivées de  $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{x^2 + a^2} dx$  par rapport à  $a$  : au total,  $\langle p^2 \rangle(0) = (\hbar k_0)^2 + \frac{\hbar^2}{2a^2}$ . Par ailleurs :

$$\langle p \rangle(0) = |C|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ik_0 x} \frac{1}{x^2 + a^2} (-i\hbar) \frac{d}{dx} \left( e^{+ik_0 x} \frac{1}{x^2 + a^2} \right) dx .$$

La dérivation produit deux termes, dont l'un donne une intégrale nulle par symétrie (intégrand impair et intervalle d'intégration symétrique). Le terme non nul donne  $-i\hbar|C|^2 (ik_0 \frac{1}{|C|^2}) = \hbar k_0$ , comme anticipé. En définitive, l'écart initial (la variance) de l'impulsion est  $\Delta p(0) = \frac{\hbar}{a\sqrt{2}}$ , et on a :

$\Delta x(0) = a$	$\Delta p(0) = \frac{\hbar}{a\sqrt{2}}$	$\Delta x(0)\Delta p(0) = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} > \frac{\hbar}{2}$
-------------------	---	---

la dernière inégalité renvoyant à (I-10.97) et (I-10.99).

La particule étant libre, son Hamiltonien est  $\frac{p^2}{2m}$ . Visiblement, la fonction d'onde de départ n'est pas propre de  $p^2$  : l'énergie a donc elle aussi une dispersion ; l'écart quadratique correspondant est  $\Delta E^2 \stackrel{\text{d'éf}}{=} \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2$ , soit  $\frac{1}{4m^2} (\langle p^4 \rangle - \langle p^2 \rangle^2)$ .

4. En écrivant la solution sous la forme indiquée, et en reportant dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dk A(k) (i\hbar)(-i\omega(k)) e^{-i\omega(k)t} e^{+ikx} = \int_{-\infty}^{+\infty} dk A(k) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) (ik)^2 e^{-i\omega(k)t} e^{+ikx}$$

d'où par identification  $[\omega(k) - \frac{\hbar k^2}{2m}]A(k) = 0$  : pour que l'amplitude  $A(k)$  soit différente de zéro, il est nécessaire que  $\omega(k) = \frac{\hbar k^2}{2m}$ .

5. L'expression de la solution générale où l'on fait  $t = 0$  donne :

$$\Psi(x, 0) = \int_{-\infty}^{+\infty} dk A(k) e^{+ikx} .$$

En reconnaissant la transformation de Fourier, on voit que  $A(k)$  est donnée par inversion de cette transformation par la formule habituelle (en appelant  $x'$  la variable muette d'intégration en vue de la suite) :

$$A(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \Psi(x', 0) e^{-ikx'} ,$$

d'où l'on déduit :

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{ikx} \int_{-\infty}^{+\infty} dx' e^{-i[\omega(k)t + kx']} \Psi(x', 0) , \quad (10.7)$$

qui a bien la forme d'une intégrale de Fourier.

On sait (voir (I-10.62)) que les représentations- $q$  et  $-p$  sont reliées par :

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{\frac{i}{\hbar} px} \Phi(p, t) ; \quad (10.8)$$

en posant  $k = \frac{p}{\hbar}$  dans l'expression (10.7), il vient :

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{\frac{i}{\hbar} px} \int_{-\infty}^{+\infty} dx' e^{-i[\omega(p/\hbar)t + \frac{p}{\hbar}x']} \Psi(x', 0) , \quad (10.9)$$

d'où, par comparaison avec (10.8) :

$$\Phi(p, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2m} t} \int_{-\infty}^{+\infty} dx' e^{-\frac{i}{\hbar} px'} \Psi(x', 0) \equiv e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2m} t} \Phi(p, 0) .$$

Ceci se comprend bien : en représentation- $p$ , l'opérateur d'évolution est le simple scalaire  $e^{\frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2m} t}$  ; agissant sur  $\Phi(p, 0)$ , il reconstruit bien le descendant à l'instant  $t$ . Remarquons que l'expression (10.7) peut être explicitée un peu en effectuant l'intégration en  $x'$ . En utilisant<sup>3</sup>  $\int_{\mathbb{R}} \frac{e^{i\lambda x}}{x^2 + a^2} dx = \frac{\pi}{a} e^{-|\lambda|a}$  ( $a > 0$ ), on trouve :

$$\Psi(x, t) = \sqrt{\frac{a}{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} e^{-i\frac{\hbar k^2}{2m} t} e^{-|k-k_0|a} dk .$$

<sup>3</sup>Cette égalité est immédiate avec le théorème des résidus.

Compte tenu de la relation entre  $\Psi(x, t)$  et  $\Phi(p, t)$ , cette dernière expression donne immédiatement ( $p_0 = \hbar k_0$ ) :

$$\Phi(p, t) = \sqrt{\frac{a}{\hbar}} e^{-i \frac{p^2}{2m\hbar} t} e^{-\frac{1}{\hbar} |p - p_0| a} \quad (10.10)$$

On vérifie sans peine que  $\Phi(p, t)$  "sort" tout naturellement normalisée à l'unité, puisque  $\Psi(x, t)$  l'est (la transformation de Fourier est unitaire : voir la relation de Parseval - Plancherel, dont un autre exemple est l'égalité (I-12.179)). Par ailleurs, le module carré de  $\Phi(p, t)$  est indépendant du temps (la particule est libre,  $p$  est une constante du mouvement), et a la forme d'une toile de tente centrée en  $p_0$ . Noter enfin que cette singularité de  $\Phi(p, t)$  à l'origine est la traduction dans l'espace des impulsions du fait que  $\Psi(x, t)$  décroît en loi-puissance quand  $|x| \gg a$  (dualité classique des comportements d'un couple de Fourier à l'origine et à l'infini).

6. La définition de la fonction  $\chi$  permet d'écrire tous les *moments* ( $n$  entier) de la position sous la forme :

$$\langle x^n \rangle = i^{-n} \left[ \frac{\partial^n}{\partial K^n} \chi(K, t) \right]_{K=0}$$

7. La fonction  $\chi(K, t)$  ne permet pas de calculer les moyennes des puissances de l'impulsion, qui impliquent les dérivées  $n^{\text{es}}$  de  $\Psi(x, t)$ . En revanche, ces moyennes se trouvent aisément à partir de  $\Phi(p, t)$  par

$$\langle p^n \rangle(t) = \int_{\mathbb{R}} p^n |\Phi(p, t)|^2 dp ,$$

soit  $\langle p^n \rangle(t) = \frac{a}{\hbar} \int_{\mathbb{R}} p^n e^{-\frac{2}{\hbar} |p - p_0| a} dp \equiv \langle p^n \rangle(0)$ . On constate que ces moyennes ne dépendent pas du temps, en conséquence du fait que l'opérateur  $p$  est une constante du mouvement (la particule est *libre*). Le calcul de  $\langle p^n \rangle$  est facile :

$$\langle p^n \rangle = \frac{a}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} p^n e^{-\frac{2}{\hbar} |p - p_0| a} dp = \frac{a}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} (p' + p_0)^n e^{-\frac{2}{\hbar} |p'| a} dp' ;$$

après développement du binôme, on trouve :

$$\langle p^n \rangle = \sum_{m \text{ pair} \leq n} \frac{n!}{(n-m)!} p_0^{n-m} \left( \frac{\hbar}{2a} \right)^m . \quad (10.11)$$

8. L'équation de conservation locale est  $\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} j(x, t)$  ; la fonction  $\chi(K, t)$  satisfait donc  $\frac{\partial}{\partial t} \chi(K, t) = -\int_{\mathbb{R}} e^{iKx} \frac{\partial}{\partial x} j(x, t) dx$ . Une intégration par parties donne  $\frac{\partial}{\partial t} \chi(K, t) = iK \int_{\mathbb{R}} e^{iKx} j(x, t) dx$  ; deux dérivations en  $K = 0$  donnent alors les deux relations demandées.

9. Compte tenu de l'expression de  $\Delta x^2(t)$  donnée dans l'énoncé, et des résultats précédents, on voit que :

$$\Delta x(t) = \left[ \Delta x^2(0) + \frac{t^2 \Delta p^2(0)}{m^2} \right]^{1/2} .$$

Le produit  $\Delta x(t)\Delta p(t)$  vaut  $\Delta x(0)\Delta p(0)[1 + (\frac{t\Delta p}{m\Delta x})^2]^{1/2}$ , soit :

$$\Delta x(t)\Delta p(t) \simeq \begin{cases} \Delta x(0)\Delta p(0)[1 + \frac{1}{2}(\frac{t\Delta p}{m\Delta x})^2] & \text{si } t \ll \frac{m\Delta x}{\Delta p} \\ \frac{t\Delta p^2}{m} & \text{si } t \gg \frac{m\Delta x}{\Delta p} \end{cases} \quad (10.12)$$

Le produit des incertitudes démarre quadratiquement en temps, avant de croître linéairement aux grands temps.

Avec  $a = 10 \text{ \AA}$  et pour un électron,  $\frac{m\Delta x}{\Delta p} = \frac{m\sqrt{2}\Delta x^2}{\hbar} \simeq 1,2 \times 10^{-14} \text{ s} \ll 1 \text{ s}$ , d'où

$$\Delta x(t = 1 \text{ s}) \simeq \frac{t\Delta p}{m} = \frac{t\hbar}{ma\sqrt{2}} \simeq \frac{1 \times 6,6 \times 10^{-34}}{2\pi \times 9 \times 10^{-31}\sqrt{2} \times 10^{-9}} \simeq 82 \text{ km} \dots$$

À l'échelle microscopique, une seconde est un intervalle de temps *géologique*.

10. La particule est isolée, son énergie est une constante du mouvement, donc toutes les valeurs moyennes  $\langle H^n \rangle$  sont constantes dans le temps ; en particulier, la variance de l'énergie  $\Delta E = \sqrt{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}$  est une constante.

Avec les paramètres physiques du problème, on peut construire deux combinaisons homogènes à une énergie :  $\frac{\hbar^2}{ma^2}$  et  $\frac{\hbar^2 k_0^2}{m}$ , toutes deux légitimes pour définir une échelle d'énergie typique.  $\Delta E$  peut donc forcément s'écrire proportionnellement à l'une de ces deux quantités ; choisissant la première<sup>4</sup>, on a donc :

$$\Delta E = f(\text{quantité sans dimension}) \frac{\hbar^2}{ma^2} .$$

En posant  $x = \xi a$ , la fonction d'onde devient essentiellement une fonction du paramètre sans dimension  $k_0 a \equiv \xi = \hbar^{-1} a \langle \frac{p}{m} \rangle$  : c'est donc inévitablement la "quantité sans dimension" apparaissant dans la fonction sans dimension  $f$  ; d'où la forme de  $\Delta E$  annoncée.

Le calcul de la fonction  $f$  se fait commodément en utilisant la représentation- $p$  (voir (10.10) et (10.11)). On trouve  $\langle p^4 \rangle = p_0^4 + 3p_0^2(\frac{\hbar}{a})^2 + \frac{3}{2}(\frac{\hbar}{a})^4$  ; on sait que  $\langle p^2 \rangle$  est égal à  $(\hbar k_0)^2 + \frac{\hbar^2}{2a^2}$ , avec  $p_0 = \hbar k_0$ , d'où l'expression de  $\Delta E^2 = \frac{1}{4m^2}(\langle p^4 \rangle - \langle p^2 \rangle^2)$  après simplification :

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{4ma^2} \sqrt{5 + 8(k_0 a)^2} \iff f(\xi) = \frac{1}{4} \sqrt{5 + 8\xi^2}$$

La vitesse de groupe  $v_g$  est la dérivée  $\frac{d\omega(k)}{dk}$ , calculée au maximum de l'amplitude des composantes de Fourier du paquet d'ondes. D'après l'expression (10.10) de  $\Phi(p, t)$ , le maximum survient en  $p_0 = \hbar k_0$ , d'où  $v_g = \frac{\hbar k_0}{m}$  ; c'est la vitesse de déplacement du centre du paquet d'ondes, égale à la vitesse moyenne (au sens quantique) de la particule représentée par ce paquet d'ondes.

$\Delta E$  diverge si  $a \rightarrow 0$ , en conformité avec le fait que pour fabriquer un paquet très étroit, on doit empiler "démocratiquement" des ondes planes de tout vecteur

<sup>4</sup>Si on choisissait la seconde, la fonction de proportionnalité serait simplement  $\frac{k_0^2}{a^2} f$ .

d'onde, produisant une dispersion divergente de l'énergie. À l'inverse,  $\Delta E$  tend vers zéro si  $a \rightarrow +\infty$  : dans cette limite, le paquet d'ondes tend vers une onde plane monochromatique laquelle, étant propre de  $p$ , est aussi propre de  $p^2$ , donc de  $H$  : pour un état propre de  $H$ , l'énergie ne présente aucune dispersion. On note aussi que pour une largeur donnée, la variance  $\Delta E$  est d'autant plus grande  $k_0$  est grand, soit que la vitesse moyenne  $\frac{\hbar k_0}{m}$  est grande.

11.  $\tau(t) \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\Delta x(t)}{v_g}$  représente le temps nécessaire au paquet d'ondes pour se déplacer d'une distance égale à sa largeur (bien sûr, si  $k_0 = 0$ , le paquet d'ondes ne se déplace pas et  $\tau$  est infini) ;  $v_g$  étant constante,  $\tau(t)$  augmente comme  $\Delta x(t)$ . On a  $\Delta E \tau(t) = \frac{\hbar^2}{m a^2} f(k_0 a) \frac{m \Delta x}{\hbar k_0} = \frac{f(k_0 a)}{k_0 a} \sqrt{1 + \left(\frac{t \Delta E}{m a}\right)^2} \hbar$ , soit ( $\xi = k_0 a$ ) :

$$\Delta E \tau(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \frac{5}{8\xi^2}} \sqrt{1 + \left(\frac{t \Delta E}{m a}\right)^2} \hbar .$$

La fluctuation relative d'énergie est  $\frac{\Delta E}{E}$ , soit :

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\sqrt{5 + 8\xi^2}}{1 + 2\xi^2} \quad (\xi = k_0 a) .$$

Elle est très petite si  $k_0 a \gg 1$  (grande vitesse moyenne et/ou paquet initialement large), et voisine de  $\sqrt{5}$  si  $k_0 a \ll 1$  (petite vitesse et/ou paquet initialement étroit). Noter qu'elle décroît comme  $(k_0 a)^{-1}$ , c'est-à-dire *lentement*.

### 10.3 Forme locale de la conservation de l'énergie en Mécanique quantique

Soit une particule de masse  $m$  et de Hamiltonien  $H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})$ .

1. Établir la condition sur  $H$  pour que la valeur moyenne de l'énergie  $E \stackrel{\text{déf}}{=} \langle H \rangle$  dans tout état normalisé soit indépendante du temps ; cette condition est supposée satisfaite dans la suite.
2. En raisonnant sur l'expression de  $E$ , expliquer pourquoi on peut prendre comme définition de la densité d'énergie  $\rho_E$  l'expression suivante :

$$\rho_E(\vec{r}, t) = + \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla} \Psi^* \cdot \vec{\nabla} \Psi + \Psi^* V \Psi . \quad (10.13)$$

Cette définition étant adoptée, la conservation locale de l'énergie s'écrit :

$$\frac{\partial \rho_E}{\partial t} + \text{div} \vec{j}_E = 0 , \quad (10.14)$$

où  $\vec{j}_E$  désigne le courant d'énergie, qu'il s'agit précisément de trouver.



4. Compte tenu de la dernière identité, les termes cinétiques de  $\frac{\partial \rho_E}{\partial t}$  s'écrivent :

$$\vec{\nabla} \cdot \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \vec{\nabla} \Psi + \frac{\partial \Psi}{\partial t} \vec{\nabla} \Psi^* \right) \right] - \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \Delta \Psi + \frac{\partial \Psi}{\partial t} \Delta \Psi^* \right) .$$

5. Les termes de droite entre parenthèses, complétés par les termes en  $V$ , donnent :

$$\frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + V \Psi \right) + \frac{\partial \Psi}{\partial t} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi^* + V \Psi^* \right) . \quad (10.16)$$

Les deux parenthèses sont respectivement égales à  $\frac{1}{i\hbar} \frac{\partial \Psi}{\partial t}$  et  $\frac{-1}{i\hbar} \frac{\partial \Psi^*}{\partial t}$ , de sorte que l'expression (10.16) est identiquement nulle ; il reste donc :

$$\frac{\partial \rho_E}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \vec{\nabla} \Psi + \frac{\partial \Psi}{\partial t} \vec{\nabla} \Psi^* \right) \right] .$$

6. Par identification avec (10.15), on en déduit le courant  $j_E$  ( $\text{div} \vec{A} \equiv \vec{\nabla} \cdot \vec{A}$ ) :

$$\vec{j}_E = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \vec{\nabla} \Psi + \frac{\partial \Psi}{\partial t} \vec{\nabla} \Psi^* \right) \equiv \frac{1}{2} \left[ (H \Psi^*) \frac{\vec{p}}{m} \Psi - (H \Psi) \frac{\vec{p}}{m} \Psi^* \right]$$

Pour une onde plane  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$  et une particule libre, on trouve tout naturellement  $\vec{j}_E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \frac{\hbar \vec{k}}{m}$ .

## 10.4 Opérateur associé à une grandeur classique

Soit  $A_{\text{cl}}(q, p)$  une grandeur dynamique classique ayant le développement en série entière :

$$A_{\text{cl}}(q, p) = \sum_{n \in \mathbb{N}} f_n(p) q^n . \quad (10.17)$$

1. Former le bon opérateur  $A(q, p)$  associé à  $A_{\text{cl}}(q, p)$ .
2. On souhaite trouver la limite du commutateur  $[q^k, A(q, p)]$ ,  $k \in \mathbb{N}^*$ , quand  $\hbar \rightarrow 0$ , et montrer qu'il coïncide avec le crochet de Poisson classique :

$$\lim_{\hbar \rightarrow 0} \frac{1}{i\hbar} [q^k, A(q, p)] = \{q^k, A_{\text{cl}}(q, p)\} . \quad (10.18)$$

- (a) Calculer  $[q^k, f(p)]$  où  $f(p)$  est une fonction développable en série entière.
- (b) En déduire une première expression de  $[q^k, A(q, p)]$  où figurent les dérivées  $f'_n$ .
- (c) Montrer que :

$$[q^k, A(q, p)] = i\hbar \sum_{n \in \mathbb{N}} \frac{1}{n+1} \sum_{s=0}^{k-1} f'_n q^{n+k-1} + \mathcal{O}((i\hbar)^{l \geq 2}) . \quad (10.19)$$



soit :

$$[q^k, A(q, p)] = i\hbar \sum_{n \in \mathbb{N}} \frac{1}{n+1} \sum_{r=0}^n \sum_{s=0}^{k-1} f'_n(p) q^{k-1+n} + \mathcal{O}((i\hbar)^2) .$$

(d) Il n'y a plus de dépendance en  $r$  et  $s$  dans les sommations ; en utilisant  $\sum_{r=0}^n \sum_{s=0}^{k-1} 1 = (n+1)k$ , il vient :

$$[q^k, A(q, p)] = i\hbar \sum_{n \in \mathbb{N}} k f'_n q^{k-1+n} + \mathcal{O}((i\hbar)^2) ,$$

d'où immédiatement  $\lim_{\hbar \rightarrow 0} \frac{1}{i\hbar} [q^k, A(q, p)] = \sum_{n \in \mathbb{N}} k f'_n(p) q^{k-1+n}$ .

D'un autre côté, le crochet de Poisson  $\{q^k, A_{cl}(q, p)\}$  est :

$$\left(\frac{\partial q^k}{\partial q}\right) \left(\frac{\partial A_{cl}}{\partial p}\right) - \left(\frac{\partial A_{cl}}{\partial q}\right) \left(\frac{\partial q^k}{\partial p}\right) = k q^{k-1} \frac{\partial}{\partial p} \sum_{n \in \mathbb{N}} f_n(p) q^n - 0 = \sum_{n \in \mathbb{N}} k f'_n(p) q^{n+k-1} ,$$

d'où le résultat demandé :

$$\lim_{\hbar \rightarrow 0} \frac{1}{i\hbar} [q^k, A(q, p)] = \{q^k, A_{cl}(q, p)\}$$

Il en va évidemment de même pour  $[p^k, G(q, p)]$ , ainsi que du commutateur de deux observables  $F(q, p)$  et  $G(q, p)$ .

## 10.5 Particule chargée dans un champ électrique constant

Une particule de masse  $m$  et de charge  $q$  est située dans un champ électrique uniforme de module  $\mathcal{E}$ . Son Hamiltonien est :

$$H = \frac{p^2}{2m} - q\mathcal{E}x . \tag{10.20}$$

1. Écrire l'équation de Schrödinger en représentation- $p$  pour la fonction d'onde  $\Phi(p, t)$ .
2. En déduire l'équation aux dérivées partielles satisfaite par la densité de probabilité de présence  $\rho_p(p, t) \stackrel{\text{def}}{=} |\Phi(p, t)|^2$ .
3. Montrer que  $\rho_p(p, t)$  s'exprime très simplement à l'aide de  $\rho_p(p, t = 0)$ , et interpréter ce résultat.

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

1. On pose  $f \stackrel{\text{def}}{=} q\mathcal{E}$  ; l'équation de Schrödinger en représentation- $p$  est :

$$i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \left( \frac{p^2}{2m} - i\hbar f \frac{\partial}{\partial p} \right) \Phi(p, t)$$

2. La densité de probabilité est  $\Phi^* \Phi$ . On a  $\partial_t(\Phi^* \Phi) = (\partial_t \Phi^*) \Phi + \Phi^* (\partial_t \Phi)$  soit :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Phi^* \Phi) = \frac{-1}{i\hbar} \left( \frac{p^2}{2m} \Phi^* + i\hbar f \Phi'^* \right) \Phi + \frac{1}{i\hbar} \Phi^* \left( \frac{p^2}{2m} \Phi - i\hbar f \Phi' \right) ,$$

d'où  $\frac{\partial}{\partial t} |\Phi|^2 = -f(\Phi'^* \Phi + \Phi^* \Phi')$ , soit :

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Phi(p, t)|^2 = -f \frac{\partial}{\partial p} |\Phi(p, t)|^2$$

3. Cette équation s'intègre immédiatement<sup>6</sup> pour donner la solution issue d'un état initial quelconque  $\Phi_0(p)$  :

$$|\Phi(p, t)|^2 = |\Phi_0(p - ft)|^2$$

Le module carré du paquet d'ondes en représentation- $p$  est donc simplement le module carré du paquet de départ, translaté en bloc de  $ft$ , qui est la variation de l'impulsion entre  $t = 0$  et  $t$  sous l'effet du champ constant appliqué (champ constant  $\implies$  vitesse augmentant linéairement en temps). Pour une particule uniformément accélérée, le paquet d'ondes *en impulsion* ne s'étale pas mais se déplace en bloc à la vitesse  $ft$  si elle était nulle au départ.

## 10.6 Relations d'incertitude

1. Un oscillateur harmonique linéaire a une masse  $m$ , une pulsation  $\omega$  et la dimension typique  $a$ . Utiliser la relation d'incertitude pour montrer que l'énergie de cet oscillateur est bornée inférieurement par une quantité strictement positive. Interpréter ce résultat.
2. Un électron d'énergie 100 keV dessine une "trajectoire" dans une chambre de Wilson. Comparer sa longueur d'onde associée à la dimension transversale de la trace.
3. L'effet Doppler permet de mesurer la vitesse  $v$  d'une source de lumière ; le déplacement Doppler, quand la source s'approche de l'observateur, est (si  $v \ll c$ ) :

$$\Delta\nu_D \stackrel{\text{def}}{=} \nu - \nu_0 \simeq \nu_0 \frac{v}{c} . \quad (10.21)$$

La source est un atome de masse  $M$  initialement dans un état excité ; le retour au fondamental se fait par émission d'un photon dont la fréquence est  $\nu_0$  quand l'atome est "maintenu" immobile.

<sup>6</sup>L'argument pour écrire le résultat qui suit est exactement le même que celui utilisé p.155 pour obtenir l'égalité (9.6).

- (a) Pour connaître  $v$ , on mesure  $\nu$ . Donner l'ordre de grandeur de la durée  $\tau$  d'une mesure de la fréquence afin que celle-ci soit déterminée à  $\Delta\nu$  près.  $\tau$  est aussi l'incertitude sur l'instant d'émission du photon.
- (b) De combien varie la vitesse de l'atome lors de l'émission ? En déduire l'incertitude ultérieure  $\Delta x$  sur la position de l'atome.
- (c) Obtenir  $\Delta p_x$  et retrouver la relation de Heisenberg.

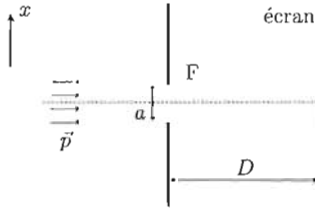


Figure 10.2: Diffraction de particules par une fente.

4. Des particules de masse  $m$  et d'énergie  $E$  sont incidentes sur une fente  $F$  d'ouverture  $a = 0,1 \mu\text{m}$  (fig. 10.2) ; un écran est situé à la distance  $D = 10 \text{ cm}$  du plan de la fente. Trouver l'incertitude en position  $\Delta x$  au niveau de l'écran et montrer que l'on peut choisir  $a$  en fonction de  $E$  et de  $D$  de sorte que  $\Delta x$  soit minimum. Faire les applications numériques dans les deux cas :

- (a) électrons d'énergie  $E = 100 \text{ eV}$  ;
- (b) grain de poussière de rayon  $0,1 \mu\text{m}$ , de densité  $1 \text{ g/cm}^3$  et en équilibre thermique à l'ambiante.

===== ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? =====

1. On a  $\Delta x \sim a$  et  $\Delta p \sim \frac{\hbar}{a}$ . En conséquence, l'énergie  $\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$  est, en ordre de grandeur,  $\frac{\hbar^2}{2ma^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 a^2 \stackrel{\text{def}}{=} f(a)$ . Dérivons cette expression par rapport à  $a$  :  $f'(a) = -\frac{\hbar^2}{ma^3} + m\omega^2 a$ . Cette quantité s'annule pour  $a_0 = (\frac{\hbar}{m\omega})^{1/2}$ , où la fonction  $f$  est minimale. En reportant cette valeur dans  $f(a)$  on a  $E \gtrsim f(a_0) = \hbar\omega$ , d'où la conclusion : en ordre de grandeur, l'énergie de l'oscillateur est bornée inférieurement par  $\hbar\omega$  (borne qui serait nulle si la constante de Planck était nulle). La Mécanique quantique interdit à la particule d'être immobile en son point d'équilibre (irréductibilité des fluctuations quantiques).
2. Comme  $E = 100 \text{ keV}$ , l'électron est faiblement relativiste, et on peut se contenter de  $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$ . Numériquement :

$$\lambda = \frac{6,6 \times 10^{-34}}{\sqrt{2 \times 9 \times 10^{-31} \times 100 \times 10^3 \times 1,6 \times 10^{-19}}} \simeq 0,039 \text{ \AA} .$$

La dimension transversale de la trace est la taille d'une gouttelette condensée provoquée par le passage de l'électron chargé dans la vapeur métastable<sup>7</sup>, soit environ  $1\mu\text{m}$  : la longueur d'onde est donc minuscule devant la largeur de la trace, qui ne saurait être assimilée à la "trajectoire" microscopique de l'électron... laquelle n'existe pas. La trace n'est une trajectoire que pour le sens commun, et à condition de regarder à une échelle très grande devant  $\lambda$ .

3. (a) Sans aucun doute, en raison de la formule de Doppler, mesurer la fréquence  $\nu$  est équivalent à mesurer la vitesse.

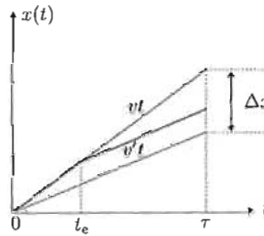


Figure 10.3: La position de l'atome à l'instant  $\tau$  dépend de l'instant  $t_e$  (inconnu) d'émission. L'erreur sur la position est égale à  $\Delta x$ , correspondant aux valeurs extrêmes 0 et  $\tau$  de  $t_e$ . La ligne brisée en gras est la variation de l'abscisse de l'atome émettant précisément à l'instant  $t_e$ .

Pour mesurer la fréquence, il faut un certain temps : il faut avoir le temps de compter les périodes ; la mesure de  $\nu$  est d'autant plus précise que le temps de comptage  $\tau$  est long. Comme toujours,  $\tau$  et l'erreur sur  $\nu$ ,  $\delta\nu$ , sont reliés par  $\tau\delta\nu \sim 1$ .

- (b) Au moment de l'émission, la vitesse de l'atome décroît, en vertu du recul de celui-ci :  $Mv = Mv' + \frac{h\nu}{c}$ . Par ailleurs, l'instant d'émission  $t_e$  est lui aussi incertain, l'incertitude étant la durée  $\tau$  de la mesure. Comme  $t_e$  est incertain (et compris entre 0 et  $\tau$ ), la position de l'atome est elle aussi entachée d'incertitude, comprise entre les valeurs correspondant à  $t_e = 0$  et  $t_e = \tau$ . L'erreur sur la position est  $\Delta x = v\tau - v'\tau'$  (voir fig. 10.3), soit  $\frac{h\nu}{Mc}\tau$ .

- (c) À l'incertitude  $\delta\nu$  correspond une incertitude sur la vitesse, donc sur l'impulsion :  $\Delta p_x = M\Delta v = M\Delta[c(\frac{\nu}{\nu_0} - 1)] = Mc\frac{\delta\nu}{\nu_0} \sim \frac{Mc}{\nu_0\tau}$ .

En rassemblant les résultats, on a  $\Delta x\Delta p \sim \frac{h\nu}{Mc}\tau \frac{Mc}{\nu_0\tau} = \frac{\nu}{\nu_0} h \gtrsim h$ .

4. L'incertitude sur la position verticale des particules frappant l'écran résulte de deux causes distinctes :

- (a) la dimension transversale de la fente, d'où l'incertitude  $\Delta_1 x = a$ .  
 (b) La dispersion due à la diffusion (diffraction) par la fente. Si  $\theta$  est l'angle de diffusion, il en résulte une autre incertitude  $\Delta_2 x = D \tan \theta$ .

<sup>7</sup>L'électron chargé provoque une nucléation au sein de la phase métastable.

Soit  $\vec{p}'$  l'impulsion de la particule après passage par la fente ; son impulsion parallèle à  $Ox$  est  $\Delta p_x = \vec{p}' - \vec{p}$ , et on a  $\sin \theta = \frac{\Delta p_x}{p} \sim \frac{\hbar/\Delta_1 x}{p} = \frac{\hbar}{pa}$ . En supposant l'angle  $\theta$  petit, on a  $\tan \theta \simeq \sin \theta$ , de sorte que  $\Delta_2 x \simeq \frac{\hbar}{pa} D$ .

Au total, l'incertitude  $\delta x$  vaut  $\Delta_1 x + \Delta_2 x$ , soit  $\delta x = a + \frac{\hbar D}{pa}$ , avec  $p = \sqrt{2mE}$  :

$$\Delta x = a + \frac{\hbar D}{a\sqrt{2mE}}$$

Visiblement, seul le deuxième terme est d'essence quantique. On note que  $\Delta x$  est minimum si  $a = \sqrt{\frac{\hbar D}{p}}$  et prend alors la valeur  $\Delta x_{\min} = 2\sqrt{\frac{\hbar D}{p}}$  :

$$\Delta x_{\min} = 2\sqrt{\frac{\hbar D}{\sqrt{2mE}}}$$

(a) Pour des électrons d'énergie  $E = 100$  eV :

$$\Delta x_m = 10^{-7} + \frac{6,6 \times 10^{-34} \times 0,1}{10^{-7} \times 2\pi \sqrt{2 \times 9 \times 10^{-31} \times 100 \times 1,6 \times 10^{-19}}}$$

la grande fraction vaut  $1,95 \times 10^{-5}$  m, soit environ  $20 \mu\text{m} \gg a$  : en ce cas, l'essentiel de l'incertitude vient de la diffraction par la fente,  $\Delta x \simeq \Delta_2 x$ , et a une origine essentiellement quantique.

(b) Le grain de poussière de rayon  $0,1 \mu\text{m}$ , de densité  $1 \text{ g/cm}^3$ , a une masse égale à  $\frac{4\pi}{3} \times (10^{-7})^3 \times 10^3 \text{ kg/m}^3 \simeq 4,2 \times 10^{-18} \text{ kg}$  ; son énergie est de l'ordre de 25 meV, d'où :

$$\Delta x_m = 10^{-7} + \frac{6,6 \times 10^{-34} \times 0,1}{10^{-7} \times 2\pi \sqrt{2 \times 4,2 \times 10^{-18} \times 25 \times 10^{-3} \times 1,6 \times 10^{-19}}}$$

La grande fraction vaut  $\simeq 5,8 \times 10^{-10} \text{ m} \ll a$ , d'où cette fois  $\Delta x \simeq \Delta_1 x = a$  : pour l'essentiel, l'incertitude vient juste de la largeur de la fente, les effets quantiques étant infimes.

## 10.7 Le microscope de Heisenberg

Heisenberg a proposé l'expérience (mentale) suivante pour illustrer la relation d'incertitude spatiale<sup>8</sup> (voir fig. 10.4).

Un faisceau de photons d'impulsion  $\vec{p}$  parfaitement déterminée (associée à la longueur d'onde  $\lambda_0$ ) éclaire une particule P ; la position de cette dernière est observée par la diffusion

<sup>8</sup>Le dispositif est resté dans l'histoire comme "le microscope de Heisenberg".



## 10.8 D'autres inégalités

Dans la suite,  $\psi(x)$  désigne une fonction normalisée à l'unité.

1. À l'aide d'une intégration par parties, établir la relation suivante :

$$2\Re \int_{-\infty}^{+\infty} dx x\psi(x) \frac{d\psi^*}{dx} = -1, \quad (10.22)$$

où  $\Re$  désigne la partie réelle.

2. Soit l'inégalité évidente :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \left| \lambda x\psi(x) + \frac{d\psi}{dx} \right|^2 \geq 0, \quad (10.23)$$

où  $\lambda$  est un réel quelconque. Les crochets  $\langle \dots \rangle$  désignant la moyenne quantique prise avec  $\psi(x)$ , montrer que (10.23) se met aussi sous la forme :

$$\lambda^2 \langle x^2 \rangle - \lambda + \hbar^{-2} \langle p_x^2 \rangle \geq 0, \quad (10.24)$$

et établir une inégalité, pour le produit  $\langle x^2 \rangle \langle p_x^2 \rangle$ .

3. À quelle condition l'inégalité précédente devient-elle une égalité ? Citer un cas où il en est ainsi.
4. Ces résultats suffisent-ils pour obtenir une borne inférieure absolue du produit des incertitudes sur  $x$  et  $p_x$  ?

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

1. La quantité à examiner est  $\int_{-\infty}^{+\infty} x\psi\psi'^* dx + \int_{-\infty}^{+\infty} x\psi^*\psi' dx \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} x \frac{d}{dx} |\psi|^2 dx$  ; une intégration par parties donne  $[x|\psi|^2]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 dx$  ;  $\psi$  étant normalisable, le produit  $x|\psi|^2$  est nul à l'infini : le terme tout intégré est donc nul, d'où l'égalité demandée.
2. En développant  $\langle (\lambda x\psi + \psi')(\lambda x\psi^* + \psi'^*) \rangle$ , on fait apparaître un trinôme  $T(x)$  du second degré en  $\lambda$ , qui s'écrit  $\langle x^2 \rangle \lambda^2 - \langle x \rangle \lambda + \int dx \psi'^* \psi'$ . Une intégration par parties donne  $\int dx \psi'^* \psi' = -\int dx \psi^* \psi'' \equiv \hbar^{-2} \langle p^2 \rangle$ , d'où  $T(x) = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle \hbar^{-2} \langle p^2 \rangle$ .  $T(x)$  étant positif quel que soit  $\lambda$ , son discriminant est négatif d'où l'inégalité :

$$\langle x^2 \rangle \langle p^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}$$

3. L'inégalité précédente devient une égalité si l'intégrale est nulle, c'est-à-dire si la fonction  $\psi$  satisfait  $\lambda x\psi + \psi' = 0$ , soit si  $\psi(x) = Ce^{-\lambda x^2/2}$  ; c'est le cas pour l'état fondamental de l'oscillateur harmonique (avec  $\lambda$  fixé par  $m$  et  $\omega$  – et bien sûr  $\hbar$ ).
4. Ces résultats ne suffisent pas pour obtenir une borne inférieure absolue du produit des incertitudes sur  $x$  et  $p_x$ , puisque  $\langle x^2 \rangle$  et  $\langle p^2 \rangle$  ne donnent les fluctuations quadratiques  $\Delta x^2$  et  $\Delta p^2$  que si les deux moyennes  $\langle x \rangle$  et  $\langle p \rangle$  sont nulles.

## 10.9 Une expérience mentale

Le dispositif expérimental ci-dessous (fig. 10.5 à gauche) est composé d'une source S de faible intensité émettant des particules d'énergie donnée. Le faisceau est séparé (élastiquement) en deux parties d'égale intensité par une lame semi-transparente L. D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub>, situés à égale distance de L, sont deux détecteurs produisant un bref signal ("top") à l'arrivée d'une particule ; C<sub>12</sub> est un compteur à coïncidence qui ne produit lui aussi un tel signal que si D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub> se déclenchent *simultanément*.

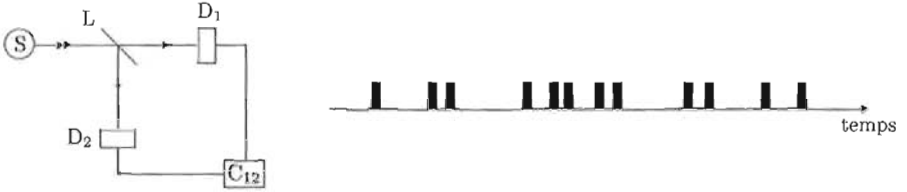


Figure 10.5: Coïncidences ou non ?

L'enregistrement d'un compteur est représenté schématiquement comme indiqué sur la fig. 10.5 à droite.

Dessiner un exemple des trois enregistrements de D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> et C<sub>12</sub> effectués lors d'une même expérience.

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

Le "top" enregistré sur un détecteur D<sub>i</sub> signifie qu'une particule est passée par cette branche de l'appareil. Comme elle est passée par là (et qu'on l'a "vue"), elle n'est pas passée par l'autre branche. En conséquence, les "tops" ne coïncident jamais en temps, et le signal délivré par C<sub>12</sub> est *identiquement nul*.



Figure 10.6: Aucune coïncidence !

# Magnétisme atomique

## 11.1 Les fonctions de Brillouin $B_J$

La théorie du paramagnétisme de Langevin suppose que chaque moment magnétique peut prendre une orientation quelconque par rapport au champ  $\vec{B}$  ; elle donne en général de bons résultats à haute température ( $k_B T \gg |\mu_B|B$ ).

À température suffisamment basse, la *quantification* du moment cinétique, révélée par les expériences de Stern et Gerlach, devient visible puisque la variation  $\delta J_z \sim \hbar$  de la composante  $J_z$  d'une valeur à l'autre donne une variation d'énergie  $\gamma \hbar B$  qui n'est plus très petite devant  $k_B T$  ("h n'est plus un infiniment petit").

Le moment cinétique  $\vec{J}$  est tel que sa composante le long du champ,  $J_{\parallel}$ , ne peut prendre que certaines valeurs *discrètes*  $M\hbar$ , avec :

$$M = -J, -J + 1, -J + 2, \dots, J - 1, +J ; \quad (11.1)$$

$J$  désigne un nombre entier, ou demi-entier, fixé une fois pour toutes<sup>1</sup>. On désigne par  $\gamma$  le facteur gyromagnétique de l'atome.

1. Écrire l'expression de la magnétisation  $\mathcal{M}_{\parallel V}$  (s'inspirer de l'égalité (I-11.24), en l'adaptant à la situation considérée ici). Combien vaut ici le facteur  $Z$  ?
2. Calculer effectivement  $\mathcal{M}_{\parallel V}$ , et la mettre sous la forme :

$$\mathcal{M}_{\parallel V} = n\mu B_J(x) , \quad (11.2)$$

où  $x = \beta\mu B$  et  $\mu = \hbar\gamma J$ . Les  $B_J$  sont appelées *fonctions de Brillouin*.

<sup>1</sup>Ce nombre dépend de l'atome considéré.

3. Tracer  $B_{\frac{1}{2}}(x)$  et  $B_1(x)$ .

4. Montrer que dans la limite classique,  $\hbar \rightarrow 0$ ,  $J \rightarrow +\infty$ ,  $\gamma \hbar J = C^{\text{ste}} \mu$ , on retrouve le paramagnétisme classique de Langevin.

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

1. La probabilité est toujours donnée par un facteur de Boltzmann où apparaît l'énergie de couplage entre le moment magnétique et le champ, soit  $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$  ; le moment magnétique est relié au moment cinétique suivant  $\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$ . Au total, prenant l'axe Oz le long du champ, la probabilité ressort comme  $Z^{-1} e^{\beta \gamma J_z B}$ , où  $Z^{-1}$  est le facteur de normalisation des probabilités.

Contrairement au cas classique, le vecteur  $\vec{J}$  ne peut prendre qu'un nombre fini ( $= 2J + 1$ ) d'orientations distinctes (très distinctes les unes des autres si  $J \sim 1$ , relativement très voisines si  $J \gg 1$ ) ; sa composante  $J_z$  ne peut prendre que les valeurs  $M\hbar$ , où  $M$  est un entier compris entre  $-J$  et  $+J$ . Dans ces conditions, les valeurs possibles de  $-\vec{\mu} \cdot \vec{B} \equiv \mu_z B$  sont  $-\gamma M \hbar B$ , et la probabilité de Boltzmann est :

$$P_M = Z^{-1} e^{M\lambda} \quad , \quad Z^{-1} \sum_{M=-J}^{+J} e^{M\lambda} = 1 \quad (\lambda \stackrel{\text{déf}}{=} \hbar \beta \gamma B) \text{ .}$$

La valeur moyenne de la magnétisation (par unité de volume) le long du champ<sup>2</sup> s'obtient en sommant sur les valeurs possibles de  $\mu_z = \gamma J_z$ , égales à  $\gamma M \hbar$ , ce qui signifie que la somme se fait sur l'entier  $M$  ; s'il y a  $n$  moments magnétiques par unité de volume, on a :

$$\mathcal{M}_{\parallel V} = n \sum_{M=-J}^{+J} (\gamma M \hbar) Z^{-1} e^{M\lambda} \text{ .}$$

Tout comme pour l'oscillateur harmonique dans le traitement par Planck du rayonnement thermique, la quantification (ici pour le moment cinétique) transforme radicalement l'expression du facteur  $Z$  (c'est une *fonction de partition*), remplaçant une intégrale (sommation *continue*) par une *sommation discrète* (ici finie, en général c'est une série).

Comme  $Z = \sum_{-J}^{+J} e^{M\lambda}$ , la magnétisation par unité de volume a l'expression compacte :

$$\mathcal{M}_{\parallel V} = n \gamma \hbar \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln Z(\lambda)$$

La fonction  $Z(\lambda)$  est une somme géométrique de la variable  $e^\lambda$  et se calcule sans peine ; on trouve :

$$Z(\lambda) = \frac{\sinh(J + \frac{1}{2})\lambda}{\sinh \frac{1}{2}\lambda}$$

<sup>2</sup>Bien évidemment (pourquoi ?), la magnétisation transverse est nulle en moyenne.

2. En dérivant  $\ln Z$ , on obtient ( $\mu = \gamma \hbar J$ ,  $x = \beta \mu \mathcal{B}$ ) :

$$\mathcal{M}_{\parallel V} = n \mu B_J(x) , \quad B_J(x) \stackrel{\text{d\'ef}}{=} \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} x - \frac{1}{2J} \coth \frac{x}{2J}$$

où  $B_J(x)$  est par définition la fonction de Brillouin d'ordre  $J$ .

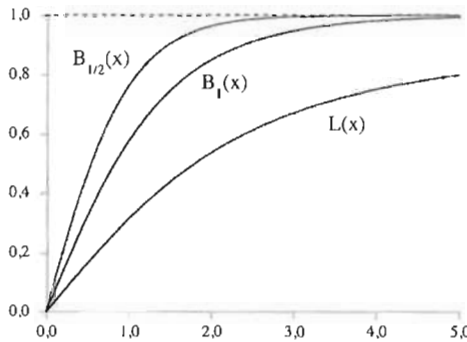


Figure 11.1: Les deux premières fonctions de Brillouin  $B_{1/2}(x)$  et  $B_1(x)$ , et un rappel de la fonction de Langevin  $L(x)$ , qui est la limite classique de  $B_J(x)$  (voir le texte).

3. On a  $B_{\frac{1}{2}}(x) = 2 \coth 2x - \coth x \equiv \tanh x$ ,  $B_1(x) = \frac{3}{2} \coth \frac{3x}{2} - \frac{1}{2} \coth \frac{x}{2}$ . Les formes limites de  $B_J(x)$  sont<sup>3</sup> :

$$B_J(x) = \begin{cases} \frac{J+1}{3J} x & x \ll 1 \\ 1 - \frac{1}{J} e^{-x/J} & x \gg J \end{cases} , \quad (11.3)$$

et permettent de tracer à vue le réseau des graphes. La pente à l'origine décroît si  $J$  croît ; pour un  $x$  donné grand devant  $J$ ,  $\frac{1}{J} e^{-x/J}$  est une fonction croissante de  $J$  : pour un tel  $x$ , l'écart à l'asymptote est d'autant plus grand que  $J$  est grand.

4. Dans la limite précisée dans l'énoncé,  $J \rightarrow +\infty$  et  $x \stackrel{\text{d\'ef}}{=} \beta \hbar \gamma J \mathcal{B}$  est une constante, égale à  $\beta \mu \mathcal{B}$  ; dans l'expression de définition de  $B_J$ , le premier terme tend vers  $\coth x$ . En raison de  $\coth z \sim \frac{1}{z}$  si  $|z| \rightarrow 0$ , le second a la même limite que  $\frac{1}{2J} \frac{2J}{x} = \frac{1}{x}$ , d'où :

$$\lim_{J \rightarrow +\infty} B_J(x) = L(x)$$

Ce résultat assure que l'on retrouve dans cette limite le paramagnétisme classique de Langevin. Il faut toutefois noter que le cadre quantique *explique* l'existence du moment magnétique de l'atome, alors que celle-ci n'est pas questionnée par la théorie classique (et pour cause : voir le théorème de Miss van Leeuwen...)

<sup>3</sup>Attention : ne pas commuter les limites  $x \rightarrow +\infty$  et  $J \rightarrow +\infty$  !



2. Le moment d'inertie d'une sphère uniforme en masse est  $\frac{2}{5}mR^2$ . Si cette sphère tourne sur elle-même à la vitesse angulaire  $\omega$ , elle possède le moment cinétique  $J = \frac{2}{5}mR^2\omega$  ; un point situé à l'équateur a la vitesse linéaire  $v = R\omega$ .

Pour l'électron, tout ceci s'écrit  $J = \frac{2}{5}mvr_e$ . Comme on sait que  $J = \frac{\hbar}{2}$ , on en déduit  $v = \frac{5}{2} \frac{\hbar}{2mr_e}$  soit  $v = \frac{25}{12} \frac{\hbar c^2}{e^2}$ , ou encore :

$$v = \frac{25}{12\alpha} c \simeq 286 c$$

L' inanité de ce résultat se passe de tout commentaire. . .

## 11.3 L'expérience de Stern et Gerlach

Dans l'expérience de Stern et Gerlach, les atomes d'argent ( $M_{\text{Ag}} = 108 \text{ g}$ ) sortent à l'horizontale (axe  $Ox$ ) d'un four dont la température est de l'ordre de  $1000 \text{ K}$  et sont injectés dans l'appareil par une fente d'entrée de dimension  $a = 1 \text{ mm}$ . Dans toute la suite,  $\gamma$  désigne le facteur gyromagnétique de l'atome et  $\vec{J}$  le moment cinétique de celui-ci.

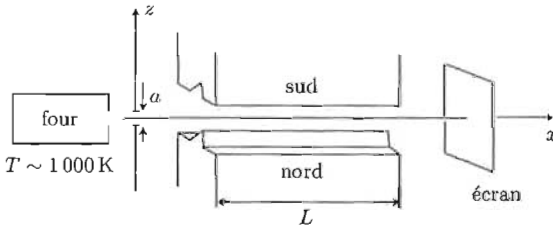


Figure 11.2: Schéma de l'expérience de Stern et Gerlach.

L'aimant produisant un champ magnétique inhomogène  $\vec{B}(\vec{r})$  est orienté parallèlement à l'axe  $Ox$  (voir fig. 11.2) ; sa longueur horizontale,  $L$  (de l'ordre du mètre), est supposée assez grande pour que tous les effets de bord soient négligeables (dans ces conditions, la composante suivant  $Ox$  de  $\vec{B}$  est négligeable). Dans l'hypothèse d'un faible gradient de champ magnétique, on se borne à une approximation linéaire en écrivant :

$$B_y(y, z) = B_{0,y} + y \frac{\partial B_y}{\partial y}(0, 0) + z \frac{\partial B_y}{\partial z}(0, 0) , \quad (11.4)$$

$$B_z(y, z) = B_{0,z} + y \frac{\partial B_z}{\partial y}(0, 0) + z \frac{\partial B_z}{\partial z}(0, 0) . \quad (11.5)$$

Par ailleurs, la manipulation des deux relations  $\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$  et  $\vec{\nabla} \times \vec{B} = 0$  montre que  $\frac{\partial B_x}{\partial y} = \frac{\partial B_y}{\partial z}$  ; de surcroît,  $yOz$  étant un plan de symétrie, la composante  $B_y$  est nulle dans ce plan, ainsi que  $\frac{\partial B_x}{\partial y}$ . En définitive, les composantes du champ inhomogène sont telles que :

$$B_x = 0 , \quad B_y = -\beta \frac{B_0}{L} y , \quad B_z = B_0 + \beta \frac{B_0}{L} z , \quad (11.6)$$

où  $\beta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{L}{\mathcal{B}_0} \frac{\partial \mathcal{B}_z}{\partial z}(0, 0) \ll 1$ , et où  $\mathcal{B}_0 \equiv \mathcal{B}_{0z}$  est le module du champ magnétique en un point de l'axe  $Ox$  ; c'est donc le paramètre  $\beta \ll 1$  qui mesure l'inhomogénéité du champ magnétique.

1. Calculer la pulsation de Larmor  $\omega_L \stackrel{\text{def}}{=} |\gamma| \mathcal{B}_0$ , pour  $\mathcal{B}_0 = 0,01 \text{ T}$  et l'ordre de grandeur du nombre de précessions de Larmor effectuées par un atome durant la traversée de l'aimant.
2. Trouver l'ordre de grandeur de l'incertitude  $\Delta p_z$  et en déduire que l'énergie cinétique  $\frac{1}{2M} p_z^2$  d'un atome est très petite devant  $\hbar \omega_L$ .
3. Former le Hamiltonien  $H$  d'un atome en interaction avec le champ  $\vec{\mathcal{B}}$ .
4. Tout atome d'argent possède deux types de degrés de liberté :
  - (a) sa position  $\vec{r}$ , qui apparaît comme argument dans la fonction d'onde ;
  - (b) son moment cinétique  $\vec{J}$ , dont la mesure de l'une des trois composantes sur un axe quelconque ne peut donner que l'une des deux valeurs  $\pm \frac{\hbar}{2}$ .

Le dispositif expérimental établit ainsi un couplage entre les degrés interne  $\vec{J}$  et externe  $\vec{r}$ , assurant que le point d'arrivée sur l'écran est une fonction biunivoque de la valeur de  $J_z$  ; l'observation du point d'impact constitue donc bien une *mesure* de  $J_z$ . L'état d'un atome est ainsi complètement décrit par :

$$\Psi(\vec{r}, t) = c_+(\vec{r}, t)u_+ + c_-(\vec{r}, t)u_- , \quad (11.7)$$

où les  $u_{\pm}$  représentent les deux états propres de la composante  $J_z$  du moment cinétique atomique. Ces états satisfont les relations suivantes :

$$J_z u_{\pm} = \pm \frac{\hbar}{2} u_{\pm} , \quad (11.8)$$

$$J_x u_+ = \frac{\hbar}{2} u_- , \quad J_x u_- = \frac{\hbar}{2} u_+ , \quad (11.9)$$

$$J_y u_+ = i \frac{\hbar}{2} u_- , \quad J_y u_- = -i \frac{\hbar}{2} u_+ , \quad (11.10)$$

Écrire l'équation de Schrödinger pour  $\Psi(\vec{r}, t)$  et en déduire le système différentiel donnant l'évolution temporelle des deux fonctions  $c_{\pm}(\vec{r}, t)$ .

5. Il n'est pas difficile d'intégrer le système différentiel précédent ; toutefois, dans un but de simplicité, on néglige toute excursion en dehors du plan de symétrie  $xOz$ . En déduire le système simplifié pour les  $c_{\pm}(\vec{r}, t)$ .
6. Les trois directions de l'espace sont séparées et peuvent être traitées indépendamment les unes des autres ; en d'autres termes, on peut chercher les  $c_{\pm}$  sous la forme d'un produit  $A_{\pm}(x, t)B_{\pm}(y, t)C_{\pm}(z, t)$ . Ici, seul importe le mouvement parallèlement à  $Oz$  et, dans la suite, on s'intéresse exclusivement aux fonctions  $C_{\pm}(z, t)$ .

À l'entrée de l'aimant, les  $C_{\pm}(z, t = 0)$  sont des paquets d'ondes de largeur en  $z$  finie et égale à  $a$ . Durant la traversée de l'aimant, le terme d'énergie cinétique est, compte tenu de son ordre de grandeur, totalement négligeable vis-à-vis du couplage magnétique avec le champ.  $\Delta t$  désignant le temps de transit dans l'aimant, trouver les deux fonctions  $C_{\pm}(z, t)$  à l'instant  $\Delta t$  en fonction des<sup>5</sup>  $C_{\pm}(z, t = 0)$ .

7. À partir de  $t = \Delta t$ , l'évolution est celle d'un paquet d'ondes libre ; il est donc toujours possible d'écrire :

$$C_{\pm}(z, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{ikz} f_{\pm}(k) e^{-i \frac{\hbar k^2}{2M} (t - \Delta t)} \quad (t \geq \Delta t) . \quad (11.11)$$

Relier  $f_{\pm}(k)$  à  $C_{\pm}(z, \Delta t)$  puis aux transformées de Fourier  $\Gamma_{\pm}(k)$  des coefficients  $C_{\pm}(z, t = 0)$ , définies comme :

$$\Gamma_{\pm}(k) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dz e^{-ikz} C_{\pm}(z, t = 0) . \quad (11.12)$$

En déduire que les  $C_{\pm}(z, t)$  peuvent finalement se mettre sous la forme :

$$C_{\pm}(z, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dk \Gamma_{\pm}(k) e^{i\Phi_{\pm}(z, k, t)} \quad (t \geq \Delta t) . \quad (11.13)$$

8. Le module de  $\Gamma_{\pm}(k)$  est maximum en  $k = 0$  (les atomes sont injectés avec une vitesse dont la composante verticale est nulle). Écrire la stationnarité de la phase  $\Phi_{\pm}(z, k, t)$  et en déduire que le paquet d'ondes global  $\Psi(z, t)$ , après le passage à travers l'aimant, présente deux *bosses* dont les abscisses verticales sont  $\pm z_{\max}(t)$  où :

$$z_{\max}(t) = \frac{\hbar |\gamma|}{2M} \Delta t \frac{\partial \mathcal{B}_z}{\partial z}(0, 0) (t - \Delta t) \equiv \frac{\delta p_z}{M} (t - \Delta t) . \quad (11.14)$$

9. Pour qu'il y ait effectivement séparation en deux faisceaux bien distincts, il faut que la variation  $\delta p_z$  de l'impulsion  $p_z$  induite par le gradient magnétique soit très supérieure à l'incertitude initiale  $\Delta p_z$  résultant de la diffraction par la fente de dimension  $a$ . Montrer qu'il en est ainsi pourvu que le temps de séjour dans l'aimant soit assez long.
10. Pendant le vol libre, le paquet d'ondes s'élargit (tous le font) ; écrire la condition assurant que cet élargissement reste très petit devant la distance entre les deux taches observées sur l'écran.

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

<sup>5</sup>Remarque que c'est l'apparition de  $z$  dans la phase, qui donne une valeur non nulle à la moyenne de l'impulsion  $p_z$ , et que le signe de cette valeur moyenne est en relation biunivoque avec le signe de la composante  $J_z$ . C'est l'un des exemples les plus simples de couplage entre un degré de liberté *interne* et un degré de liberté *externe*, conduisant à des états de spin nécessairement *intriqués*.

1.  $\omega_L = |\gamma|B_0 \sim \frac{|e|\hbar}{m}B_0 = \frac{1,6 \times 10^{-19} \times 10^{-2}}{9 \times 10^{-31}} \simeq 1,7 \times 10^9 \text{ rad.s}^{-1}$ , d'où

$$\hbar\omega_L \simeq 1,2 \times 10^{-6} \text{ eV}$$

La vitesse thermique d'un atome est  $\sim \sqrt{\frac{3 \times RT}{M_{Ag}}} \sim \sqrt{\frac{3 \times 8,3 \times 10^3}{108 \times 10^{-3}}} \simeq 500 \text{ m/s}$ . La distance parcourue pendant  $2\pi\omega_L^{-1}$  est donc  $\frac{2\pi \times 500}{1,6 \times 10^9} \sim 1,7 \mu\text{m}$  : si l'aimant a 1 m de longueur, l'atome effectue en gros  $\frac{1}{1,7 \times 10^{-6}} \sim 600\,000$  révolutions de Larmor.

2. L'ordre de grandeur de l'incertitude  $\Delta p_z$  est  $\frac{\hbar}{a}$ . L'énergie cinétique  $\frac{p_z^2}{2M}$  d'un atome est donc  $\sim \frac{\hbar^2}{2Ma^2} = \frac{1}{108} \frac{m}{M} \frac{a_0^2}{a^2} \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} = \frac{1}{1839} \left(\frac{0,53 \times 10^{-10}}{10^{-3}}\right)^2 \times 13,6 \text{ eV}$ , soit :

$$\frac{p_z^2}{2M} \sim 2 \times 10^{-19} \text{ eV}$$

Cette énergie est minuscule devant  $\hbar\omega_L$ .

3.  $H = \frac{\vec{p}^2}{2M} - \gamma \vec{S} \cdot \vec{B} = \frac{\vec{p}^2}{2M} - \gamma B_0 [-\beta \frac{y}{L} S_y + (1 + \beta \frac{z}{L}) S_z]$ . Comme  $\gamma$  est négatif, ceci s'écrit avec la pulsation de Larmor :

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2M} + \omega_L \left[ -\beta \frac{y}{L} S_y + (1 + \beta \frac{z}{L}) S_z \right]$$

4. L'état d'un atome étant décrit par  $\Psi(\vec{r}, t) = c_+(\vec{r}, t)u_+ + c_-(\vec{r}, t)u_-$ , l'équation de Schrödinger pour  $\Psi(\vec{r}, t)$ , une fois projetée, donne le système différentiel suivant :

$$\begin{aligned} i\dot{c}_+ &= \frac{\vec{p}^2}{2M\hbar}c_+ + \frac{i}{2}\beta\omega_L \frac{y}{L}c_- + \frac{1}{2}\omega_L(1 + \beta \frac{z}{L})c_+ , \\ i\dot{c}_- &= \frac{\vec{p}^2}{2M\hbar}c_- - \frac{i}{2}\beta\omega_L \frac{y}{L}c_+ - \frac{1}{2}\omega_L(1 + \beta \frac{z}{L})c_- . \end{aligned}$$

5. Négliger toute excursion en dehors du plan de symétrie  $xOz$  revient à dire que  $y$  reste nul, d'où le système simplifié pour les  $c_{\pm}(\vec{r}, t)$  :

$$i\dot{c}_+ = \frac{\vec{p}^2}{2M\hbar}c_+ + \frac{1}{2}\omega_L(1 + \beta \frac{z}{L})c_+ , \quad i\dot{c}_- = \frac{\vec{p}^2}{2M\hbar}c_- - \frac{1}{2}\omega_L(1 + \beta \frac{z}{L})c_- .$$

6. Les fonctions  $C_{\pm}(z, t)$  satisfont donc :

$$i\dot{C}_+ = -\frac{\hbar}{2M}C_+'' + \frac{\omega_L}{2}(1 + \beta \frac{z}{L})C_+ , \quad i\dot{C}_- = -\frac{\hbar}{2M}C_-'' - \frac{\omega_L}{2}(1 + \beta \frac{z}{L})C_- .$$

Comme on l'a vu, le terme d'énergie cinétique est négligeable vis-à-vis du couplage magnétique avec le champ.  $\Delta t$  désignant le temps de transit dans l'aimant, et tant que  $t \leq \Delta t$ , on a approximativement :

$$i\dot{C}_+ = \frac{\omega_L}{2}(1 + \beta \frac{z}{L})C_+ , \quad i\dot{C}_- = -\frac{\omega_L}{2}(1 + \beta \frac{z}{L})C_- ,$$

d'où :

$$C_{\pm}(z, t) = e^{\mp i\omega_L \frac{t}{2}(1+\beta \frac{z}{L})} C_{\pm}(z, 0) \quad (t \leq \Delta t) .$$

La présence de la coordonnée  $z$  dans la phase donne une valeur moyenne non nulle à l'impulsion  $p_z$ , qui change de signe quand on passe de l'état  $|+\rangle$  à l'état  $|-\rangle$ .

7. À partir de  $t = \Delta t$ , l'évolution est celle d'un paquet d'ondes libre, en l'absence de champ magnétique ; il est donc bien possible d'écrire :

$$C_{\pm}(z, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{ikz} f_{\pm}(k) e^{-i \frac{\hbar k^2}{2M}(t-\Delta t)} \quad (t \geq \Delta t) . \quad (11.15)$$

Les  $f_{\pm}(k)$  sont des inconnues, trouvées par calage sur la condition de raccordement en  $t = \Delta t$  :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{ikz} f_{\pm}(k) = C_{\pm}(z, \Delta t) = e^{\mp i\omega_L \frac{\Delta t}{2}(1+\beta \frac{z}{L})} C_{\pm}(z, 0) ,$$

d'où par Fourier inverse :

$$f_{\pm}(k) = e^{\mp i\omega_L \frac{\Delta t}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dz}{2\pi} e^{-i(k \pm \beta \frac{\omega_L \Delta t}{2L})z} C_{\pm}(z, 0) .$$

Ceci montre que :

$$f_{\pm}(k) = e^{\mp i\omega_L \frac{\Delta t}{2}} \Gamma_{\pm}(k \pm \beta \frac{\omega_L \Delta t}{2L})$$

En effectuant le changement de variable  $k' = k \pm \beta \frac{\omega_L \Delta t}{2L}$  dans l'intégrale donnant  $C_{\pm}$ , il vient :

$$C_{\pm}(z, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dk' \Gamma_{\pm}(k') e^{i\Phi_{\pm}(z, k', t)} \quad (t \geq \Delta t) ,$$

avec :

$$\Phi_{\pm}(z, k, t) = \mp \omega_L \frac{\Delta t}{2} + (k \mp \beta \frac{\omega_L \Delta t}{2L})z - \frac{\hbar}{2M} (k \mp \beta \frac{\omega_L \Delta t}{2L})^2 (t - \Delta t)$$

8. La forme précise des  $\Gamma_{\pm}$  est sans réelle importance ; il suffit de supposer qu'il s'agit de paquets d'ondes typiques, dont le centre peut être trouvé par un argument standard de phase stationnaire. La vitesse suivant Oz étant nulle au départ, le maximum d'amplitude survient en  $k = 0$ . Écrivons justement que la phase  $\Phi_{\pm}$  est stationnaire en  $k = 0$  :

$$\left[ z - \frac{\hbar}{M} (k \mp \beta \frac{\omega_L \Delta t}{2L}) (t - \Delta t) \right]_{k=0} = 0 ;$$

cette égalité définit les ordonnées  $\pm z_{\max}(t)$  où le paquet d'ondes est maximum :

$$z_{\max}(t) = \frac{\delta p_z}{M}(t - \Delta t)$$

avec  $\delta p_z \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\hbar |\gamma|}{2} \Delta t \frac{\partial \mathcal{B}_z}{\partial z}(0, 0)$ . L'état  $|\pm\rangle$  est associé à une observation en  $\mp z_{\max}$ .

9. Il faut  $\delta p_z \gg \frac{\hbar}{a}$ , soit  $\beta \omega_L \Delta t \gg \frac{L}{a} \gg 1$ . Comme  $\beta \ll 1$ , il faut  $\omega_L \Delta t \gg \gg 1$ .
10. Pendant le vol libre (après la sortie de l'aimant), le paquet d'ondes s'élargit, et on a  $\Delta^2 z(t) = \Delta z^2 + (\frac{\Delta p_z}{M} t)^2$ . L'écart  $\Delta z$  bascule d'un comportement quasi constant à un comportement quasi linéaire pour un temps  $\tau \sim \frac{M \Delta z}{\Delta p_z} \sim \frac{M a^2}{\hbar}$ . Avec  $a = 1 \text{ mm}$ , on trouve  $\tau \sim 1700 \text{ s}$  : dans les conditions de l'expérience (la vitesse d'un atome est de l'ordre de  $500 \text{ m/s}$ ), la largeur du paquet d'ondes est donc à peu près constante (l'élargissement est négligeable) et il suffit d'avoir  $z_{\text{max}} \gg a$ .

# Postulats et structure formelle de la Mécanique quantique

## 12.1 Atome de moment cinétique $\frac{\hbar}{2}$

L'atome d'argent dans l'état fondamental a un moment cinétique dont les projections sur un axe donné ne peuvent être trouvées que valant  $\pm \frac{\hbar}{2}$  ; son facteur gyromagnétique  $\gamma$  est négatif.

L'espace des états de moment cinétique est engendré par les deux états propres orthogonaux  $|+\rangle_z$  et  $|-\rangle_z$  de la composante  $S_z$  du moment cinétique :

$$S_z |\pm\rangle_z = \pm \frac{\hbar}{2} |\pm\rangle_z . \quad (12.1)$$

Sur cette base, les composantes  $S_x$  et  $S_y$  sont représentées par les deux matrices :

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} , \quad S_y = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} . \quad (12.2)$$

1. Exprimer les deux vecteurs propres de  $S_y$ ,  $|\pm\rangle_y$ , en fonction des  $|\pm\rangle_z$ .
2. À un certain instant ( $t = 0$ ), on mesure  $S_y$  et on trouve la valeur  $+\frac{\hbar}{2}$ . Quel est l'état du système juste après cette mesure ?
3. Juste après cette mesure, on applique un champ magnétique  $B$  parallèle à  $Oz$  et dépendant du temps comme indiqué sur la figure 12.1 ; on pose  $\omega_0 = \gamma B_0$ . À un instant quelconque  $t$ , l'état du système est de la forme :

$$|\Psi(t)\rangle = c_+(t)|+\rangle_z + c_-(t)|-\rangle_z . \quad (12.3)$$

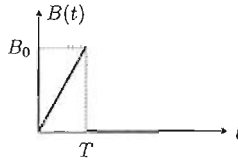


Figure 12.1: Variation en temps de  $B(t)$ .

Trouver les deux coefficients  $c_{\pm}(t)$  (distinguer successivement les intervalles  $0 \leq t \leq T$  et  $t \geq T$ ).

- À un instant  $t_0 > T$ , on mesure  $S_y$  ; quels résultats peut-on trouver et avec quelles probabilités ?
- À quelle condition sur  $B_0$  et  $T$  le résultat de la mesure de  $S_y$  est-il certain ?

===== ? 1 ? 2 ? 3 ? 4 ? 5 ? 6 ? 7 ? 8 ? 9 ? 10 ? =====

- On pose  $|\pm\rangle_y = a|+\rangle_z + b|-\rangle_z$  ; le report dans l'équation aux vecteurs propres  $S_y|\pm\rangle_y = \pm\frac{\hbar}{2}|\pm\rangle_y$  donne  $a$  et  $b$  par identification (à une phase près), pour chacune des deux valeurs propres  $\pm\frac{\hbar}{2}$  :

$$|+\rangle_y = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle_z + i|-\rangle_z) , \quad |-\rangle_y = \frac{1}{\sqrt{2}}(i|+\rangle_z + |-\rangle_z)$$

- L'état du système juste après la mesure de  $S_y$  ayant donné la valeur  $+\frac{\hbar}{2}$  est  $|\Psi(0+)\rangle = |+\rangle_y$ .
- L'application du champ magnétique fait précesser le spin autour du champ (avec une pulsation qui n'est pas ici constante, puisque le module du champ varie dans le temps). Le Hamiltonien est  $H(t) = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}(t) = -\gamma\vec{S} \cdot \vec{B}(t) = -\gamma S_z B(t)$ , avec  $B(t) = \frac{t}{T} B_0$  si  $0 \leq t \leq T$  et  $B \equiv 0$  si  $t > T$ . Pour  $t \in [0, T]$ , l'équation de Schrödinger s'écrit ( $\omega_0 = \gamma B_0$ ) :

$$i\hbar \frac{d}{dt}(c_+(t)|+\rangle_z + c_-(t)|-\rangle_z) = -\omega_0 S_z \frac{t}{T}(c_+(t)|+\rangle_z + c_-(t)|-\rangle_z)$$

En utilisant  $S_z|\pm\rangle_z = \pm\frac{\hbar}{2}|\pm\rangle_z$ , et en identifiant les deux membres, on trouve une équation différentielle pour chacun des  $c_{\pm}(t)$ , dont l'intégration donne :

$$c_{\pm}(t) = e^{\pm i\omega_0 \frac{t^2}{4T}} c_{\pm}(0)$$

avec  $c_+(0) = \frac{1}{\sqrt{2}}$ ,  $c_-(0) = \frac{i}{\sqrt{2}}$ , puisque l'état de départ est l'état  $|+\rangle_y$ .

Pour  $t > T$ , le Hamiltonien est identiquement nul (il n'y a plus de champ magnétique), et les coefficients deviennent constants :  $c_{\pm}(t > T) = c_{\pm}(T) = e^{\pm i\phi}$  avec  $\phi \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{1}{4}\omega_0 T$ .



1. L'équation aux valeurs propres de  $H$  est  $-\frac{\hbar^2}{2m}\psi'' + \frac{1}{2}m\omega^2x^2\psi = E\psi$ . Avec  $\psi = \psi_0$ , on a  $\psi_0''(x) = 2\alpha(2\alpha x^2 - 1)\psi_0(x)$ . Le report dans l'équation propre montre qu'en effet une telle gaussienne convient, puisqu'il est possible d'identifier. On trouve  $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$  et  $\alpha = \frac{m\omega}{2\hbar}$ . La constante de normalisation  $C$  se trouve en explicitant  $|C|^2 \int_{\mathbb{R}} (e^{-\alpha x^2})^2 dx = 1$ , soit  $|C|^2 \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} = 1$ , d'où  $C = (\frac{m\omega}{\pi\hbar})^{1/4}$ , à une phase près.
2. La valeur moyenne de  $x$  est nulle (fonction paire en  $x$ ), celle de  $p$  aussi (fonction à valeurs réelles), d'où  $\Delta x^2 = \langle x^2 \rangle$  et  $\Delta p^2 = \langle p^2 \rangle$ . On a :

$$\langle x^2 \rangle = |C|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-2\alpha x^2} dx \equiv -\frac{\partial}{\partial(2\alpha)} |C|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2\alpha x^2} dx ,$$

d'où immédiatement  $\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}$ . De même pour  $\langle p^2 \rangle$  :

$$\langle p^2 \rangle = -\hbar^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0 \psi_0'' dx = \hbar^2 \int_{\mathbb{R}} \psi_0 [2m(E_0 - \frac{1}{2}m\omega^2x^2)] dx ,$$

soit  $\langle p^2 \rangle = 2m\frac{\hbar\omega}{2} - m^2\omega^2\langle x^2 \rangle = \frac{1}{2}m\hbar\omega$ . En définitive :

$\Delta x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}$	$\Delta p = \sqrt{\frac{1}{2}m\hbar\omega}$	$\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2}$
--	---	---------------------------------------

Le produit  $\Delta x \Delta p$  a sa plus petite valeur compatible avec la relation d'incertitude ; ce résultat est vrai pour toute gaussienne de la forme considérée, même si la constante  $\alpha$  n'est pas fixée par l'équation aux valeurs propres. En effet, avec un  $\alpha$  quelconque, on trouve  $\Delta x = \frac{1}{2\sqrt{\alpha}}$  et  $\Delta p = \sqrt{\alpha\hbar}$ .

3. Juste après cette mesure de la position, l'état de la particule est la gaussienne normalisée  $\psi(x, t_0 + 0)$  donnée dans l'énoncé ; la valeur moyenne de  $p$  est encore nulle. La valeur moyenne de  $p^2$  à  $t = t_0 + 0$  est :

$$\langle p^2 \rangle = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \delta x} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x-x_0)^2/(4\delta x^2)} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \frac{d^2}{dx^2} e^{-(x-x_0)^2/(4\delta x^2)} ,$$

et le calcul donne  $\langle p^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{4\delta x^2}$ , soit :

$\Delta p(t_0 + 0) = \frac{\hbar}{2\delta x}$
---

Ainsi, plus la mesure à  $t_0$  de la position est précise ( $\delta x$  petit), plus l'incertitude sur l'impulsion mesurée à  $t_0 + 0$  est grande ; comme il s'agit toujours d'une fonction gaussienne, le produit des incertitudes est strictement égal à  $\frac{\hbar}{2}$ .

### 12.3 Oscillateur harmonique subitement perturbé

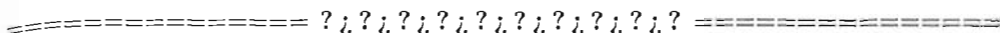
Une particule chargée (masse  $m$  et charge  $q$ ) est confinée par un potentiel harmonique  $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$  et se trouve initialement dans l'état fondamental. À un certain instant

( $t = 0$ ), on applique un champ électrique constant, de module  $\mathcal{E}$  et dirigé parallèlement à l'axe d'oscillation.

1. Former le Hamiltonien  $H$  en présence du champ.
2. Montrer que  $H$  peut se mettre sous la forme :

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(x - x_0)^2 + C^{\text{ste}} \quad (12.5)$$

3. Quelles sont les valeurs possibles de l'énergie<sup>1</sup> lors d'une mesure effectuée à un instant  $t > 0$  ?



1. Le Hamiltonien en présence du champ est  $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 - q\mathcal{E}x$ .
2. En complétant le carré, on voit que  $H$  peut se mettre sous la forme :

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \left(x - \frac{q\mathcal{E}}{m\omega}\right)^2 - \frac{q^2\mathcal{E}^2}{m\omega^2}$$

Le nouveau point d'équilibre de l'oscillateur a l'abscisse  $x_0 = \frac{q\mathcal{E}}{m\omega}$ , où la force de rappel harmonique et la force électrique sont égales et opposées.

3. Le déplacement du point d'équilibre ne modifie pas fondamentalement l'équation aux valeurs propres : les fonctions propres en présence du champ,  $\psi_{n\mathcal{E}}(x)$ , s'obtiennent à partir des fonctions  $\psi_n(x)$  en l'absence de champ par la relation  $\psi_{n\mathcal{E}}(x) = \psi_n(x - x_0)$ . Toutes les valeurs propres de  $H$  restent ce qu'elles sont en l'absence de champ, au décalage près dû à la constante additive.

Les valeurs possibles de l'énergie lors d'une mesure effectuée à un instant  $t > 0$  sont donc les quantités  $(n + \frac{1}{2})\hbar\omega - \frac{q^2\mathcal{E}^2}{m\omega^2}$ .

## 12.4 Mesures sur un moment cinétique $\frac{\hbar}{2}$

Soit un moment cinétique  $\frac{\hbar}{2}$  (facteur gyromagnétique  $\gamma$ ) dans un champ magnétique constant<sup>2</sup>  $\vec{B}$  parallèle à  $Oz$ . Il s'agit de comparer des résultats de mesure de  $S_x$  effectuées à un instant  $t$  donné, suivant que l'on fait ou non une mesure intermédiaire d'une grandeur incompatible,  $S_z$  en la circonstance. Le résultat à retenir est le suivant : quand on ne connaît pas un état intermédiaire, il faut additionner les *amplitudes* puis prendre le module au carré

<sup>1</sup>On verra par la suite (problème 14.4 p. 267) comment calculer les probabilités de trouver ces différentes valeurs.

<sup>2</sup>On posera  $\omega_L = \gamma B$ .

de la somme ; quand on connaît un état intermédiaire, il faut au contraire additionner les *probabilités*. Les deux protocoles de mesure sont schématisés sur la figure 12.2 ; on s'intéresse plus particulièrement à  $P_x(\pm 1, t)$ , probabilités de trouver l'une ou l'autre des valeurs possibles pour  $S_x$ .

L'état initial est dans tous les cas :

$$|\Psi(t = 0)\rangle = \cos \theta |+\rangle_z + \sin \theta |-\rangle_z ,$$

où les  $|\pm\rangle_z$  sont les états propres de  $S_z$  (voir les définitions dans le problème 12.1 p. 215).

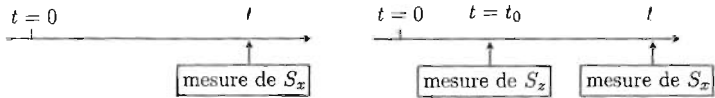


Figure 12.2: Mesure de  $S_x$  sans (à gauche) et avec (à droite) mesure intermédiaire de  $S_z$ .

- La composante  $S_x$  est mesurée à l'instant  $t$  ; préciser les valeurs possibles du résultat de cette mesure et leurs probabilités  $P_x(+1, t)$  et  $P_x(-1, t)$  ; montrer que chacune d'entre elles peut se mettre sous la forme  $(\varepsilon = \pm 1)$  :

$$P_x(\varepsilon, t) = |A_+(\varepsilon, t) + A_-(\varepsilon, t)|^2 , \tag{12.6}$$

relation exprimant l'addition des *amplitudes de probabilités*.

- On effectue maintenant une mesure de la composante  $S_z$  à un instant intermédiaire  $t_0 < t$ .

- Quelles sont les probabilités  $P_z(\pm 1, t_0)$  d'obtenir les valeurs  $\pm \frac{\hbar}{2}$  pour  $S_z$  ?
- Trouver  $P_x(\varepsilon, t | \varepsilon', t_0)$ , probabilité<sup>3</sup> d'obtenir  $\varepsilon \frac{\hbar}{2}$  pour la composante  $S_x$  à l'instant  $t$  sachant que l'on a obtenu  $\varepsilon' \frac{\hbar}{2}$  pour  $S_z$  à l'instant  $t_0$ . Vérifier que la probabilité  $P_x(\varepsilon, t)$  se met maintenant sous la forme classique :

$$P_x(\varepsilon, t) = P_x(\varepsilon, t | +1, t_0)P_z(+1, t_0) + P_x(\varepsilon, t | -1, t_0)P_z(-1, t_0) , \tag{12.7}$$

relation exprimant l'addition classique des probabilités pour deux événements mutuellement exclusifs.

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

<sup>3</sup> $P_x(\varepsilon, t | \varepsilon', t_0)$  est très exactement ce que l'on appelle par définition une *probabilité conditionnelle*, qui est au cœur de la relation (axiome) de Bayes.

1. Connaissant l'état de départ donné dans l'énoncé, il est possible de trouver l'état à tout instant ultérieur. Le Hamiltonien est  $H = -\gamma \vec{S} \cdot \vec{B} \equiv -\omega_L S_z$ . L'état à l'instant  $t$ , en l'absence de toute mesure entre 0 et  $t$ , est  $|\Psi(t)\rangle = e^{\frac{1}{i\hbar} H t} |\Psi(0)\rangle$  soit :

$$|\Psi(t)\rangle = e^{\frac{1}{i\hbar} (-\omega_L S_z) t} (\cos \theta |+\rangle_z + \sin \theta |+\rangle_z) .$$

Comme chacun des vecteurs à droite est propre de  $S_z$ , on a :

$$e^{i\hbar^{-1} \omega_L S_z t} |\pm\rangle = e^{\pm i\hbar^{-1} \omega_L \frac{\hbar}{2} t} |\pm\rangle = e^{\pm \frac{1}{2} \omega_L t} |\pm\rangle .$$

Pour trouver les probabilités d'obtenir  $\pm \frac{\hbar}{2}$  lors d'une mesure de  $S_x$  effectuée sur  $|\Psi(t)\rangle$ , il suffit de développer ce *ket* sur les états propres de  $S_x$ . En s'y prenant comme dans le problème 12.1 pour trouver ceux de  $S_y$ , on trouve (toujours à une phase près) :

$$|+\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+\rangle_z + |-\rangle_z) , \quad |-\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (-|+\rangle_z + |-\rangle_z) ,$$

et les relations inverses :

$$|+\rangle_z = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+\rangle_x + |-\rangle_x) , \quad |-\rangle_z = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+\rangle_x - |-\rangle_x) .$$

En utilisant ces dernières relations, on voit que l'état  $|\Psi(t)\rangle$  se décompose comme suit sur les  $|\pm\rangle_x$  ( $\phi = \frac{1}{2} \omega_L t$ ) :

$$|\Psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\cos \theta e^{i\phi} + \sin \theta e^{-i\phi}) |+\rangle_x + (-\cos \theta e^{i\phi} + \sin \theta e^{-i\phi}) |-\rangle_x] .$$

On en déduit immédiatement la probabilité de trouver  $\varepsilon \frac{\hbar}{2}$  lors d'une mesure de  $S_x$  :

$$P_x(\varepsilon, t) = |{}_x \langle \varepsilon | \Psi(t) \rangle|^2 = \frac{1}{2} |\varepsilon \cos \theta e^{i\phi} + \sin \theta e^{-i\phi}|^2$$

qui est bien de la forme  $P_x(\varepsilon, t) = |A_+(\varepsilon, t) + A_-(\varepsilon, t)|^2$  (addition des *amplitudes de probabilités*, puis module carré de cette somme). Explicitement :

$$P_x(\varepsilon, t) = \frac{1}{2} (1 + \varepsilon \sin 2\theta \cos \omega_L t)$$

Le terme variable en temps est typiquement un *terme d'interférences* des probabilités.

2. (a) En posant  $\phi_0 = \frac{1}{2} \omega_L t_0$ , l'état à l'instant  $t_0$  est :

$$|\Psi(t_0)\rangle = e^{i\phi_0} \cos \theta |+\rangle_z + e^{-i\phi_0} \cos \theta |-\rangle_z .$$

Les probabilités demandées,  $P_z(\varepsilon, t_0)$  sont égales à  $|{}_z \langle \varepsilon | \Psi(t_0) \rangle|^2$ , soit

$$P_z(+1, t_0) = \cos^2 \theta \quad P_z(-1, t_0) = \sin^2 \theta$$

(b) Maintenant, selon la valeur trouvée pour  $S_z$  à  $t_0$ , l'état initial pour la propagation entre  $t_0$  et  $t$  n'est pas le même : c'est  $|+\rangle_z$  si on a trouvé  $+\frac{\hbar}{2}$ ,  $|-\rangle_z$  si on a trouvé  $-\frac{\hbar}{2}$  ; on note  $|\varepsilon'\rangle_z$  l'état correspondant. L'évolution entre  $t_0$  et  $t$  s'écrit maintenant :  $|\Psi(t' > t_0)\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}(-\omega_L S_z)(t'-t_0)}|\varepsilon'\rangle_z$ . Comme on a  $|\varepsilon'\rangle_z = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle_x - \varepsilon'|-\rangle_x)$  (voir plus haut), il vient :

$$|\Psi(t' > t_0)\rangle = e^{\frac{i}{2}\omega_L(t-t_0)} \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle_x - \varepsilon'|-\rangle_x) .$$

Dès lors, la probabilité de trouver  $\varepsilon\frac{\hbar}{2}$  pour  $S_x$  à l'instant  $t$  est donnée par  $|\langle x|\varepsilon|\Psi(t)\rangle|^2$ , et vaut maintenant  $\frac{1}{2}$  quels que soit  $\varepsilon$  et  $\varepsilon'$  :

$$P_x(\varepsilon, t|\varepsilon', t_0) = \frac{1}{2}$$

L'événement "trouver  $+\frac{\hbar}{2}$  pour  $S_x$  à l'instant  $t$ " résulte de deux "chemins" exclusifs :

- trouver  $+\frac{\hbar}{2}$  à  $t$  pour  $S_x$  sachant qu'on a trouvé  $+\frac{\hbar}{2}$  à  $t_0$  pour  $S_z$ ,
- trouver  $+\frac{\hbar}{2}$  à  $t$  pour  $S_x$  sachant qu'on a trouvé  $-\frac{\hbar}{2}$  à  $t_0$  pour  $S_z$ .

En combinant les probabilités comme on le fait en Théorie des probabilités, on doit donc avoir :

$$P_x(+1, t) = P_x(+1, t|+1, t_0)P_z(+1, t_0) + P_x(+1, t|-1, t_0)P_z(-1, t_0) ,$$

et c'est bien le cas d'après les résultats ci-dessus : le premier membre vaut  $\frac{1}{2}$  ; le second est  $\frac{1}{2} \times \cos^2 \theta + \frac{1}{2} \times \sin^2 \theta$ . Le même argument vaut pour la valeur  $\varepsilon = -1$ .

En résumé, selon que l'on ne fait pas, ou que l'on fait, une mesure intermédiaire de  $S_z$ , les probabilités de trouver les valeurs pour  $S_y$  sont respectivement données par une somme d'amplitudes élevée en module au carré, ou par une somme de probabilités.

## 12.5 Mesures successives d'observables

Soit un système physique dont l'espace des états, de dimension 3, est rapporté à la base orthonormée  $\{|u_i\rangle\}_{1 \leq i \leq 3}$ . Sur cette base, le Hamiltonien est représenté par la matrice :

$$H = \hbar\omega \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} .$$

Soit deux autres opérateurs  $A$  et  $B$ , dont les matrices sur cette même base sont :

$$A = a \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i \\ 0 & -i & 0 \end{bmatrix} , \quad B = b \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} . \quad (a, b \in \mathbb{R}) .$$

1. (a) Quelles sont les valeurs propres de  $A$  et de  $B$  ? Ces deux opérateurs peuvent-ils représenter une grandeur physique ?
  - (b) Montrer que  $H$  et  $A$  commutent, mais que  $[H, B] \neq 0$  et  $[A, B] \neq 0$ .
  - (c) Déterminer les vecteurs propres communs à  $H$  et  $A$ , que l'on note  $|\varepsilon\hbar\omega, \varepsilon'a\rangle$  ( $\varepsilon, \varepsilon' = \pm 1$ ). Écrire les relations inverses (les  $\{|u_i\rangle\}$  en fonction des  $|\varepsilon\hbar\omega, \varepsilon'a\rangle$ ).
  - (d) Exprimer sur cette base propre les vecteurs propres de  $B$ ,  $|\varepsilon b, n\rangle$ , ( $\varepsilon = \pm 1$  et  $n = 1, 2$ ), et écrire les relations inverses.
2. Dans toute la suite, on suppose que le système est initialement dans l'état :

$$|\Psi(t=0)\rangle = C(|u_1\rangle + i|u_2\rangle) . \quad (12.8)$$

Combien vaut la constante de normalisation  $C$  ?

On analyse ci-dessous les résultats de mesures successives portant soit sur une constante du mouvement (c'est  $A$ ), soit sur une grandeur qui n'en est pas une (c'est  $B$ ), enfin on met en évidence l'importance de l'ordre dans lequel sont faites plusieurs mesures de  $A$  et de  $B$ .

(a) *Mesures portant sur une grandeur constante du mouvement*

- i. On effectue une mesure de  $A$  à  $t = 0+$  ; quelles sont les valeurs possibles du résultat de la mesure et quelles sont leurs probabilités ?



Figure 12.3: Mesures successives d'une même observable.

- ii.  $A$  est une constante du mouvement ( $A$  commute avec  $H$ ) ; montrer que quelle que soit la valeur trouvée en  $t = 0+$  (soit  $\varepsilon a$ ), on retrouvera toujours la même valeur  $\varepsilon a$  avec certitude lors de toute mesure ultérieure de  $A$ .
- (b) *Mesures portant sur une grandeur qui n'est pas une constante du mouvement*
- i. On effectue maintenant une mesure de  $B$  à  $t = 0+$ , toujours à partir du même état initial (12.8) ; quelles sont les valeurs possibles du résultat de la mesure et quelles sont leurs probabilités ?
  - ii. La mesure fournit effectivement la valeur  $-b$  : en déduire l'état du système à l'instant  $t > 0$ . Trouver les valeurs possibles et les probabilités relatives à une nouvelle mesure de  $B$  à l'instant  $t$ .
- (c) *Importance de l'ordre des mesures pour deux grandeurs incompatibles*
- i. On effectue les deux séquences de mesure indiquées sur la fig. 12.4 :
    - A. mesures de  $A$  à  $t = 0$ , de  $B$  à  $t = 0+$ , de  $B$  à  $t$ ,
    - B. mesures de  $B$  à  $t = 0$ , de  $A$  à  $t = 0+$ , de  $B$  à  $t$ .

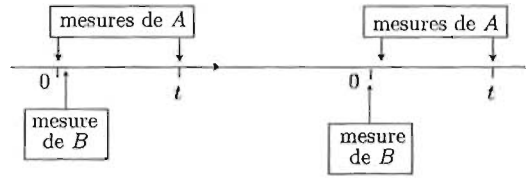


Figure 12.4: Séquences de mesures  $A - B - A$  (à gauche) et  $B - A - A$  (à droite).

Pour chaque séquence, donner les valeurs possibles et les probabilités des résultats, en examinant successivement les deux résultats possibles de chacune des deux premières mesures.

- ii. Analyser de la même façon les deux séquences où  $A$  et  $B$  sont échangés (fig. 12.5).

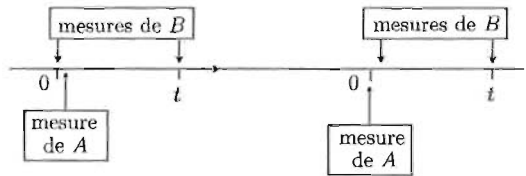


Figure 12.5: Séquences de mesures  $B - A - B$  (à gauche) et  $A - B - B$  (à droite).

- iii. Récapituler tous ces résultats par des diagrammes arborescents.

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

1. (a) L'équation caractéristique de  $A$  s'obtient par  $\text{Dét}(A - \lambda 1) = 0$  qui donne  $(1 - \lambda)(\lambda^2 - 1) = 0$  ; les valeurs propres de  $A$  sont donc  $a$  (deux fois dégénérée) et  $-a$ .  $B$  a la même équation caractéristique, d'où les deux valeurs propres  $b$  (deux fois dégénérée) et  $-b$ . La base est orthonormée et les deux matrices sont hermitiques :  $A$  et  $B$  sont donc des observables.
- (b) Pour établir que  $H$  et  $A$  commutent, on peut calculer le commutateur des matrices correspondantes, et constater qu'il est nul. Beaucoup plus rapidement, ce résultat s'obtient en notant que  $A$  est diagonale par blocs, ne couplant entre eux que les états  $|u_2\rangle$  et  $|u_3\rangle$  ; or, dans ce sous-espace, la matrice  $H$  est proportionnelle à l'identité. De la même façon, on voit que  $[B, H] \neq 0$ , puisque  $B$  couple  $|u_1\rangle$  et  $|u_2\rangle$ , qui correspondent à deux valeurs propres distinctes de  $H$ . Enfin, pour voir que le commutateur de  $A$  et  $B$  est non nul, ce qui est quasi évident, on peut effectuer le produit des matrices. On trouve :

$$[A, B] = ab \begin{bmatrix} 0 & 1 & -i \\ -1 & 0 & i \\ -i & i & 0 \end{bmatrix} ;$$

comme il se doit, ce commutateur est anti-hermitique.

- (c)  $|u_1\rangle$  est visiblement propre de  $H$  et de  $A$ , associé aux valeurs propres  $-\hbar\omega$  et  $+a$  ; on peut donc noter  $|u_1\rangle \equiv |-\hbar\omega, a\rangle$ . Toute combinaison linéaire de  $|u_2\rangle$  et  $|u_3\rangle$  est propre de  $H$  avec la valeur propre  $+\hbar\omega$ . Dans ce sous-espace, les deux vecteurs propres normalisés de  $A$  sont (à une phase près)  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|u_2\rangle - i|u_3\rangle)$  (valeur propre  $+a$ ) et  $\frac{1}{\sqrt{2}}(-i|u_2\rangle + |u_3\rangle)$  (valeur propre  $-a$ ). En rappelant les valeurs propres de  $H$  et  $A$  dans la notation en *kets*, on a donc :

$$\boxed{|+\hbar\omega, +a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|u_2\rangle - i|u_3\rangle) \quad |+\hbar\omega, -a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(-i|u_2\rangle + |u_3\rangle)}$$

vecteurs qui sont bien orthogonaux entre eux. Les relations inverses sont :

$$|u_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\hbar\omega, +a\rangle + i|\hbar\omega, -a\rangle) , \quad |u_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(i|\hbar\omega, +a\rangle + |\hbar\omega, -a\rangle) .$$

- (d) Visiblement,  $|u_3\rangle$  est propre de  $B$  et est associé à la valeur propre  $+b$  ; il en est de même de  $|u_1\rangle + |u_2\rangle$  : toute combinaison linéaire quelconque de  $|u_3\rangle$  et de  $|u_1\rangle + |u_2\rangle$  est donc propre de  $B$  avec  $+b$  ; pour distinguer les deux vecteurs propres, on ajoute 1 et 2 dans la notation en *kets* :  $|+b, 1\rangle$  et  $|+b, 2\rangle$ . L'autre valeur propre est  $-b$ , nécessairement associée à un vecteur orthogonal, c'est donc  $|u_1\rangle - |u_2\rangle$ , par exemple. On note donc :

$$|b, 1\rangle = |u_3\rangle , \quad |b, 2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|u_1\rangle + |u_2\rangle) , \quad |-b\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|u_1\rangle - |u_2\rangle) ;$$

les relations inverses sont :

$$|u_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|b, 2\rangle + |-b\rangle) , \quad |u_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|b, 2\rangle - |-b\rangle) , \quad |u_3\rangle = |b, 1\rangle .$$

On aura éventuellement besoin des vecteurs propres de  $(H, A)$  exprimés en fonction de ceux de  $B$ . On trouve facilement :

$$|\hbar\omega, a\rangle = \frac{1}{2} [ |b, 2\rangle - |-b\rangle - i\sqrt{2}|b, 1\rangle ] , \quad |\hbar\omega, -a\rangle = \frac{1}{2} [ -i|b, 2\rangle + i|-b\rangle + \sqrt{2}|b, 1\rangle ] ,$$

$$|-\hbar\omega, a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} ( |+b, 2\rangle + |-b\rangle ) ,$$

ainsi que les relations inverses :

$$|-b\rangle = \frac{1}{2} ( \sqrt{2} |-\hbar\omega, a\rangle - |\hbar\omega, a\rangle - i|\hbar\omega, -a\rangle ) ,$$

$$|b, 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} ( i|\hbar\omega, a\rangle + |\hbar\omega, -a\rangle ) , \quad |b, 2\rangle = \frac{1}{2} ( \sqrt{2} |-\hbar\omega, a\rangle + |\hbar\omega, a\rangle + i|\hbar\omega, -a\rangle ) .$$

2.  $C = \frac{1}{\sqrt{2}}$ , et l'état de départ normalisé est  $|\Psi(t=0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|u_1\rangle + i|u_2\rangle)$ .

(a) *Mesures portant sur une grandeur constante du mouvement*

- i. La mesure de  $A$  à  $t = 0+$  donne l'une des deux valeurs propres de  $A$ , soit  $\pm a$ . Les probabilités correspondantes sont égales à  $|\langle \pm a | \Psi(0) \rangle|^2$ . Pour les calculer effectivement, il suffit de décomposer  $|\Psi(0)\rangle$  sur les vecteurs propres de  $A$  en utilisant les différentes relations écrites en 1c. On trouve :

$$|\Psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [ |-\hbar\omega, a\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} (i|\hbar\omega, a\rangle - |\hbar\omega, -a\rangle) ] .$$

La probabilité de trouver  $+a$  à  $t = 0+$  est donc  $(\frac{1}{\sqrt{2}})^2 [1 + |\frac{i}{\sqrt{2}}|^2] = \frac{3}{4}$  ; celle de trouver  $-a$  est  $(\frac{1}{\sqrt{2}})^2 [(\frac{1}{\sqrt{2}})^2] = \frac{1}{4}$ .

- ii. Si on a trouvé  $+a$  à  $t = 0+$ , l'état réduit après cette mesure est proportionnel à  $|-\hbar\omega, a\rangle + \frac{i}{\sqrt{2}}|\hbar\omega, a\rangle$ . Une fois normalisé, il s'écrit :

$$|\Psi(0++)\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} ( |-\hbar\omega, a\rangle + \frac{i}{\sqrt{2}}|\hbar\omega, a\rangle ) .$$

Chacun des vecteurs de cette décomposition est aussi propre de  $H$ , donc son descendant à l'instant  $t$  s'obtient immédiatement comme :

$$|\Psi(t)\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} ( e^{i\omega t} |-\hbar\omega, a\rangle + \frac{i}{\sqrt{2}} e^{-i\omega t} |\hbar\omega, a\rangle ) .$$

Alors, une nouvelle mesure de  $A$  à l'instant  $t$  donne :

- $+a$  avec la probabilité  $(\sqrt{\frac{2}{3}})^2 [ |e^{i\omega t}|^2 + |\frac{i}{\sqrt{2}}e^{i\omega t}|^2 ] = 1$  ,
- $-a$  avec probabilité nulle.

De même, si on a trouvé  $-a$  à  $t = 0+$ , on retrouve la même valeur  $-a$  avec certitude lors de toute mesure ultérieure de  $A$ .

Cette propriété résulte du fait que  $A$ , commutant avec  $H$ , est une constante du mouvement.

(b) *Mesures portant sur une grandeur qui n'est pas une constante du mouvement*

- i. La mesure de  $B$  à  $t = 0+$  fournit les valeurs  $\pm b$ . Pour calculer aisément les probabilités correspondantes, on développe cette fois  $|\Psi(0)\rangle$  sur les états propres de  $B$ , en utilisant les relations trouvées en 1d ; on trouve :

$$|\Psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} ( e^{i\pi/4} |b, 2\rangle + e^{-i\pi/4} | -b \rangle ) .$$

À  $t = 0+$ , on trouve donc  $+b$  avec la probabilité  $(\frac{1}{\sqrt{2}})^2 |e^{i\pi/4}|^2 = \frac{1}{2}$  et  $-b$  avec la probabilité  $(\frac{1}{\sqrt{2}})^2 |e^{-i\pi/4}|^2 = \frac{1}{2}$ .

- ii. La mesure ayant fourni la valeur  $-b$ , l'état  $|\Psi(0+)\rangle$  du système à l'issue de cette mesure est l'état propre  $| -b \rangle$ . Il s'agit maintenant de trouver l'état à l'instant  $t$ , où on refait une deuxième mesure de  $B$ . Pour faire évoluer facilement le vecteur d'état, il est judicieux de développer l'état initial sur la base propre de  $H$  ; alors, le descendant à l'instant  $t$  s'obtient

en multipliant chaque coefficient par le bon facteur de phase du genre  $e^{\frac{i}{\hbar}Et}$ . Ainsi, partant de<sup>4</sup> :

$$|\Psi(0+)\rangle = |-b\rangle = \frac{1}{2}(\sqrt{2}|- \hbar\omega, a\rangle - |\hbar\omega, a\rangle - i|\hbar\omega, -a\rangle) ,$$

on trouve immédiatement le descendant à l'instant  $t$  :

$$|\Psi(t)\rangle = \frac{1}{2}(\sqrt{2}e^{i\omega t}|- \hbar\omega, a\rangle - e^{-i\omega t}|\hbar\omega, a\rangle - ie^{-i\omega t}|\hbar\omega, -a\rangle) .$$

Pour obtenir les probabilités de trouver les deux valeurs de  $B$  en effectuant une nouvelle mesure de  $B$ , on décompose cet état sur les états propres de  $B$ . Un calcul sans difficulté conduit à :

$$|\Psi(t)\rangle = i \sin \omega t |b, 2\rangle + \cos \omega t |-b\rangle .$$

La probabilité de trouver  $+b$  à l'instant  $t$  pour  $B$  est ainsi  $|\sin \omega t|^2$ , soit  $\sin^2 \omega t$ , celle de trouver  $-b$  vaut  $\cos^2 \omega t$ .

(c) *Importance de l'ordre des mesures pour deux grandeurs incompatibles*

i. Examinons d'abord la séquence de mesures  $A - B - A$ .

◆ Si on a trouvé  $+a$  à  $t = 0$ , l'état à  $t = 0+$  est la projection (normalisée) de  $|\Psi(0)\rangle$  sur le sous-espace propre de  $A$  associé à la valeur propre  $+a$ , soit :

$$|\Psi(0+)\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} [ | - \hbar\omega, a\rangle + \frac{i}{\sqrt{2}} |\hbar\omega, a\rangle ] ;$$

développé sur les états propres de  $B$ , il s'écrit :

$$|\Psi(0+)\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} [(1 + \frac{i}{2})|b, 2\rangle + (1 - \frac{i}{2})|-b\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|b, 1\rangle] .$$

Si donc on mesure  $B$  à  $0+$ , on trouve :

- $+b$  avec la probabilité  $(\frac{1}{\sqrt{3}})^2 [ |1 + \frac{i}{2}|^2 + |\frac{1}{\sqrt{2}}|^2 ] = \frac{7}{12}$ ,
- $-b$  avec la probabilité  $(\frac{1}{\sqrt{3}})^2 [ |1 - \frac{i}{2}|^2 ] = \frac{5}{12}$ .

‡ Si on a trouvé  $+b$ , on repart avec l'état  $\sqrt{\frac{4}{7}} [(1 + \frac{i}{2})|b, 2\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|b, 1\rangle]$ , qui s'écrit :

$$\sqrt{\frac{4}{7}} [ \frac{1}{\sqrt{2}}(1 + \frac{i}{2})|- \hbar\omega, a\rangle + \frac{1}{2}(1 + \frac{3i}{2})|\hbar\omega, a\rangle + \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + i)|\hbar\omega, -a\rangle ] .$$

L'état développé à l'instant  $t$  ne contient en plus que des facteurs de phase  $e^{\pm i\omega t}$ , qui ne comptent pas pour les probabilités des valeurs de  $A$  ; ainsi, on trouve  $+a$  avec la probabilité :

$$\frac{4}{7} [ | \frac{1}{\sqrt{2}}(1 + \frac{i}{2})|^2 + | \frac{1}{2}(1 + \frac{3i}{2})|^2 ] = \frac{23}{28} ,$$

<sup>4</sup>Pour calculer l'évolution en temps, on pourrait tout autant utiliser la base des  $\{|u_i\rangle\}_i$ .

et  $-a$  avec la probabilité  $\frac{4}{7} \left| \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + i \right) \right|^2 = \frac{5}{28}$ .

‡ Si on a trouvé  $-b$ , on repart avec l'état  $|-b\rangle$ , qui s'écrit :

$$\frac{1}{2}(\sqrt{2}|- \hbar\omega, a\rangle - |\hbar\omega, a\rangle - i|\hbar\omega, -a\rangle) .$$

La mesure de  $A$  à  $t$  donne alors  $+a$  avec la probabilité  $\frac{3}{4}$ ,  $-a$  avec la probabilité  $\frac{1}{4}$ .

◆ Si on a trouvé  $-a$  à  $t = 0$ , l'état à  $t = 0+$  est

$$|\Psi(0+)\rangle = |\hbar\omega, -a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ -\frac{i}{\sqrt{2}}(|b, 2\rangle - |-b\rangle) + |b, 1\rangle \right] .$$

Si donc on mesure  $B$  à  $0+$ , on trouve :

- $+b$  avec la probabilité  $(\frac{1}{\sqrt{2}})^2 \left[ \left| -\frac{i}{\sqrt{2}} \right|^2 + |1|^2 \right] = \frac{3}{4}$ ,
- $-b$  avec la probabilité  $(\frac{1}{\sqrt{2}})^2 \left| \left| -\frac{i}{\sqrt{2}} \right|^2 \right| = \frac{1}{4}$ .

‡ Si on a trouvé  $+b$ , on repart avec l'état  $\sqrt{\frac{2}{3}} \left[ -\frac{i}{\sqrt{2}}|b, 2\rangle + |b, 1\rangle \right]$ , qui s'écrit :

$$\sqrt{\frac{2}{3}} \left[ -\frac{i}{2}|- \hbar\omega, a\rangle + \frac{i}{2\sqrt{2}}|\hbar\omega, a\rangle + \frac{3}{2\sqrt{2}}|\hbar\omega, -a\rangle \right] .$$

À l'instant  $t$ , on trouve  $+a$  avec la probabilité  $\frac{1}{4}$ ,  $-a$  avec la probabilité  $\frac{3}{4}$ .

‡ Si on a trouvé  $-b$ , on repart avec l'état  $|-b\rangle$ , qui s'écrit :

$$\frac{1}{2}(\sqrt{2}|- \hbar\omega, a\rangle - |\hbar\omega, a\rangle - i|\hbar\omega, -a\rangle) .$$

La mesure de  $A$  à  $t$  donne alors  $+a$  avec la probabilité  $\frac{3}{4}$ ,  $-a$  avec la probabilité  $\frac{1}{4}$ .

L'analyse de la séquence  $B-A-A$  est simple, puisque  $A$  est une constante du mouvement : on retrouve toujours à l'instant  $t$  la valeur trouvée lors de la première mesure de  $A$ . Les deux valeurs de  $B$ ,  $\pm b$ , obtenues à  $t = 0$ , sont équiprobables (probabilités égales à  $\frac{1}{2}$ ).

Si on a trouvé  $+b$ , on repart avec  $|b, 2\rangle$  et on trouve les valeurs  $+a$  et  $-a$  avec les probabilités respectives  $\frac{3}{4}$  et  $\frac{1}{4}$ . Si on a trouvé  $-b$ , on repart de  $|-b\rangle$ , et on retrouve les mêmes valeurs par la suite.

- ii. En raisonnant comme précédemment, la séquence  $B-A-B$  donne les résultats suivants ; les nombres entre parenthèses désignent les probabilités correspondantes. Les probabilités trouvées pour la mesure de  $B$  à l'instant  $t$  dépendent effectivement du temps, puisque  $B$  n'est pas une constante du mouvement.

◆ Si on a trouvé  $+b$  à  $t = 0$ , on trouve pour  $A$  à  $t=0+$  :  $+a$ ,  $(\frac{3}{4})$ ,  $-a$ ,  $(\frac{1}{4})$ .

‡ Si on a trouvé  $+a$ , on trouve, à  $t$  pour  $B$  :  $+b$ ,  $(\frac{7}{12} + \frac{1}{3} \sin 2\omega t)$ ,  $-b$ ,  $(\frac{5}{12} - \frac{1}{3} \sin 2\omega t)$ .

‡ Si on a trouvé  $-a$ , l'état réduit est  $|\hbar\omega, -a\rangle$  : c'est un état stationnaire, pour lequel aucune probabilité ne dépend du temps. La mesure de  $B$  à  $t$  donne  $+b$ ,  $(\frac{3}{4})$  et  $-b$ ,  $(\frac{1}{4})$ .

◆ Si on a trouvé  $-b$  à  $t = 0$ , on trouve pour  $A$  à  $t=0+$  :  $+a$ ,  $(\frac{3}{4})$ ,  $-a$ ,  $(\frac{1}{4})$ .

‡ Si on a trouvé  $+a$ , on trouve, à  $t$  pour  $B$  :  $+b$ ,  $(\frac{7}{12} - \frac{1}{3} \cos \omega t)$ ,  $-b$ ,  $(\frac{5}{12} + \frac{1}{3} \cos \omega t)$ .

‡ Si on a trouvé  $-a$ , l'état réduit est l'état stationnaire  $|\hbar\omega, -a\rangle$  ; la mesure de  $B$  à  $t$  donne  $+b$ ,  $(\frac{3}{4})$  et  $-b$ ,  $(\frac{1}{4})$ .

Examinons enfin la séquence la séquence  $A - B - B$ . Comme  $A$  n'est mesuré qu'une fois, au départ, la base  $\{|u_i\rangle\}_i$  se révèle plus commode à l'usage pour calculer l'évolution en temps.

◆ Si on a trouvé  $+a$  à  $t = 0$ , on trouve pour  $B$  à  $t = 0+$  (voir plus haut) :  $+b$ ,  $(\frac{7}{12})$ ,  $-b$ ,  $(\frac{5}{12})$ .

‡ Si on a trouvé  $+b$ , l'état réduit est :

$$|\Psi(0+ +)\rangle = \sqrt{\frac{4}{7}}[(1 + \frac{i}{2})|b, 2\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|b, 1\rangle] ;$$

le développant sur les  $\{|u_i\rangle\}_i$ , on trouve immédiatement que l'état à l'instant  $t$  est :

$$|\Psi(t)\rangle = \sqrt{\frac{4}{7}}[(1 + \frac{i}{2})\frac{1}{\sqrt{2}}(e^{i\omega t}|u_1\rangle + e^{-i\omega t}|u_2\rangle) + \frac{1}{\sqrt{2}}e^{i\omega t}|u_3\rangle] ;$$

sur la base des vecteurs propres de  $B$ , on a :

$$|\Psi(t)\rangle = \sqrt{\frac{4}{7}}[(1 + \frac{i}{2})(\cos \omega t|b, 2\rangle + i \sin \omega t|-b\rangle) + \frac{1}{\sqrt{2}}e^{i\omega t}|b, 1\rangle] .$$

À l'instant  $t$ , on trouve ainsi  $+b$ ,  $(\frac{9}{14} + \frac{5}{14} \cos 2\omega t)$ ,  $-b$ ,  $(\frac{5}{14} - \frac{5}{14} \cos 2\omega t)$ .

‡ Si on a trouvé  $-b$ , on trouve que l'état à l'instant  $t$  est :

$$\cos \omega t|b, 2\rangle + i \sin \omega t|-b\rangle ,$$

d'où le résultat de la mesure de  $B$  à  $t$  :  $+b$ ,  $(\cos^2 \omega t)$ ,  $-b$ ,  $(\sin^2 \omega t)$ .

◆ Si on a trouvé  $-a$  à  $t = 0$ , on trouve pour  $B$  à  $t = 0+$  (voir plus haut) :  $+b$ ,  $(\frac{3}{4})$ ,  $-b$ ,  $(\frac{1}{4})$ .

‡ Si on a trouvé  $+b$ , l'état réduit est :

$$|\Psi(0+ +)\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}[-\frac{i}{\sqrt{2}}|b, 2\rangle + |b, 1\rangle] ;$$

le développant sur les  $\{|u_i\rangle\}_i$ , on trouve immédiatement que l'état à l'instant  $t$  est :

$$|\Psi(t)\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}[-\frac{i}{2}(e^{i\omega t}|u_1\rangle + e^{-i\omega t}|u_2\rangle) + e^{-i\omega t}|u_3\rangle] ;$$

sur la base des vecteurs propres de  $B$ , on a :

$$|\Psi(t)\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}[\frac{1}{\sqrt{2}} \cos \omega t|b, 2\rangle - \frac{i}{\sqrt{2}} i \sin \omega t|-b\rangle + e^{-i\omega t}|b, 1\rangle] .$$

À l'instant  $t$ , on trouve ainsi  $+b, (\frac{5}{6} + \frac{1}{6} \cos 2\omega t), -b, (\frac{1}{6} - \frac{1}{6} \cos 2\omega t)$ .

‡ Si on a trouvé  $-b$ , on trouve par les mêmes moyens que l'état à l'instant  $t$  est :

$$i \sin \omega t |b, 2\rangle + \cos \omega t | - b \rangle ,$$

d'où le résultat de la mesure de  $B$  à  $t$  :  $+b, (\sin^2 \omega t), -b, (\cos^2 \omega t)$ .

iii. La fig. 12.6 donne le diagramme en arbre relatif à la séquence  $A - B - A$ . Résumant la situation, il permet de calculer rapidement la probabilité conditionnelle  $P(\varepsilon a | \varepsilon' a)$ , probabilité de trouver  $\varepsilon a$  à l'instant  $t$ , quand on a trouvé  $\varepsilon' a$  à  $0+$  quelle que soit la valeur trouvée lors de la mesure intermédiaire de  $B$  :

$$P(+a | +a) = \frac{7}{12} \times \frac{23}{28} + \frac{5}{12} \times \frac{3}{4} = \frac{19}{24} ,$$

$$P(-a | +a) = \frac{7}{12} \times \frac{5}{28} + \frac{5}{12} \times \frac{1}{4} = \frac{5}{24} ,$$

$$P(+a | -a) = \frac{3}{4} \times \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \times \frac{3}{4} = \frac{3}{8} ,$$

$$P(-a | -a) = \frac{3}{4} \times \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \times \frac{1}{4} = \frac{5}{8} .$$

Bien sûr, la somme des deux probabilités de trouver les deux valeurs possibles  $\pm a$  sachant que l'on a trouvé l'une d'entre elles au départ est égale à 1.

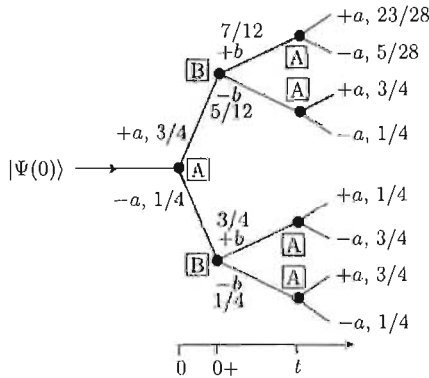


Figure 12.6: Diagramme en arbre illustrant les résultats de la séquence de mesures  $A - B - A$

De façon analogue, on vérifie que, partant de  $|\Psi(0)\rangle$ , la somme des probabilités de trouver les deux valeurs possibles de  $A$  est bien égale à 1. Si  $P(\pm a)$  désigne la probabilité relative à la première mesure de  $A$ , la probabilité de trouver  $+a$  en partant de  $|\Psi(0)\rangle$  est :

$$P(+a | +a)P(+a) + P(+a | -a)P(-a) = \frac{19}{24} \times \frac{3}{4} + \frac{3}{8} \times \frac{1}{4} = \frac{11}{16} .$$

De même, la probabilité de trouver  $-a$  en partant de  $|\Psi(0)\rangle$  est :

$$P(-a|+a)P(+a) + P(-a|-a)P(-a) = \frac{5}{24} \times \frac{3}{4} + \frac{5}{8} \times \frac{1}{4} = \frac{5}{16} .$$

En ce qui concerne la séquence  $B - A - B$ , les résultats analogues sont les suivants. Les probabilités conditionnelles sont :

$$P(+b|+b) = \left( \frac{7}{12} + \frac{1}{3} \sin 2\omega t \right) \times \frac{3}{4} + \frac{3}{4} \times \frac{1}{4} = \frac{5}{8} + \frac{1}{4} \sin 2\omega t ,$$

$$P(-b|+b) = \left( \frac{5}{12} - \frac{1}{3} \sin 2\omega t \right) \times \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \times \frac{1}{4} = \frac{3}{8} - \frac{1}{4} \sin 2\omega t ,$$

$$P(+b|-b) = \left( \frac{7}{12} - \frac{1}{3} \cos 2\omega t \right) \times \frac{3}{4} + \frac{3}{4} \times \frac{1}{4} = \frac{5}{8} - \frac{1}{4} \cos 2\omega t ,$$

$$P(-b|-b) = \left( \frac{5}{12} + \frac{1}{3} \cos 2\omega t \right) \times \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \times \frac{1}{4} = \frac{3}{8} + \frac{1}{4} \cos 2\omega t .$$

Bien sûr, la somme des deux probabilités de trouver les deux valeurs possibles  $\pm b$  sachant que l'on a trouvé l'une d'entre elles au départ est égale à 1.

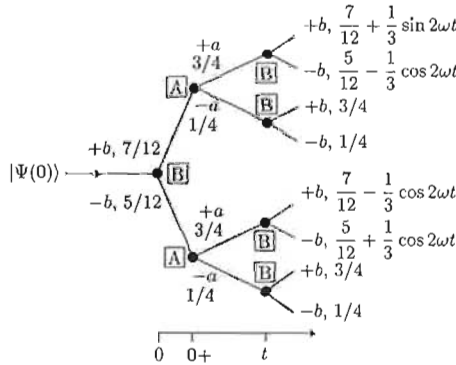


Figure 12.7: Diagramme en arbre illustrant les résultats de la séquence de mesures  $B - A - B$

La probabilité de trouver  $+b$  en partant de  $|\Psi(0)\rangle$  est ainsi :

$$P(+b|+b)P(+b) + P(+b|-b)P(-b) = \left( \frac{5}{8} + \frac{1}{4} \sin 2\omega t \right) \frac{7}{12} + \left( \frac{5}{8} - \frac{1}{4} \cos 2\omega t \right) \frac{5}{12} = \frac{5}{8} + \frac{1}{48} (7 \sin 2\omega t - 5 \cos 2\omega t) ;$$

de même, la probabilité de trouver  $-b$  en partant de  $|\Psi(0)\rangle$  est :

$$P(-b|+b)P(+b) + P(-b|-b)P(-b) = \left( \frac{3}{8} - \frac{1}{4} \sin 2\omega t \right) \frac{7}{12} + \left( \frac{3}{8} + \frac{1}{4} \cos 2\omega t \right) \frac{5}{12} = \frac{3}{8} - \frac{1}{48} (7 \sin 2\omega t - 5 \cos 2\omega t) .$$

Tous ces résultats sont résumés sur la figure 12.7. L'apparition d'une dépendance temporelle de certaines probabilités traduit le fait que l'observable  $B$  n'est pas une constante du mouvement ; cette dépendance disparaît forcément quand l'état issu de la mesure précédente est un état stationnaire (où rien ne dépend du temps), ce qui est justement le cas de l'état  $|\hbar\omega, -a\rangle$ .

## 12.6 Mesures de la position et de l'énergie d'un oscillateur harmonique

Une particule de masse  $m$  est soumise à une force de rappel proportionnelle à  $x$  et constitue un oscillateur harmonique de pulsation  $\omega$ . On a vu (exercice 12.2, p.217) que l'état fondamental est la gaussienne :

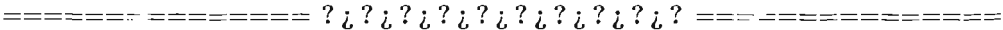
$$\psi_0(x) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2}, \quad \alpha = \frac{m\omega}{2\hbar}. \tag{12.9}$$

- 1. À l'instant  $t_0$ , on fait une mesure de l'énergie et on trouve  $\frac{\hbar\omega}{2}$  ; quelle est l'état de l'oscillateur à  $t = t_0 + 0$  ?
- 2. À un instant  $t_1 > t_0$ , on fait une mesure de position et on trouve la valeur  $x_0 \pm \delta x$  près ; à l'issue immédiate de cette mesure, la particule est dans l'état :

$$\Psi(x, t = t_1 + 0) = \frac{1}{(\sqrt{2\pi} \delta x)^{1/2}} \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{(2\delta x)^2}\right). \tag{12.10}$$

Quelle est la probabilité  $P$  de trouver  $\frac{\hbar\omega}{2}$  lors d'une mesure d'énergie effectuée après cette mesure de position ? Dépend-elle du temps écoulé depuis la mesure de position ?

- 3. Tracer la variation de  $P$  en fonction de  $x_0$  et commenter.
- 4. Combien vaut  $P$  si  $x_0 = 0$  et  $\delta x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}$  ? Expliquer pourquoi il en est ainsi.



- 1. On a trouvé  $\frac{\hbar\omega}{2}$  pour l'énergie ; comme c'est celle du niveau fondamental, l'état de l'oscillateur à  $t = t_0 + 0$  est la fonction d'onde fondamentale  $\psi_0(x)$ .
- 2. La mesure de position à  $t_1 > t_0$  réduit le paquet d'ondes objet de la mesure. Juste après celle-ci, la particule repart dans l'état précisé dans le texte :

$$\Psi(x, t = t_1 + 0) = \frac{1}{\sqrt{\sqrt{2\pi} \delta x}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4\delta x^2}}.$$

La probabilité  $P$  de trouver  $\frac{\hbar\omega}{2}$  lors d'une mesure d'énergie effectuée à l'instant  $t$  après cette mesure de position est égale à  $|\langle\psi_0|\Psi(x, t)\rangle|^2$ . L'état à l'instant  $t$  est donné par :

$$|\Psi(t \geq t_1)\rangle = \sum_{n \in \mathbb{N}} |\psi_n\rangle e^{-i(n+\frac{1}{2})\omega(t-t_1)} \langle\psi_n|\Psi(t_1)\rangle ,$$

où la somme court sur tous les états propres  $|\psi_n\rangle$  de  $H$ . En vertu de l'orthonormalisation des états propres  $\{|\psi_n\rangle\}_n$ , le produit scalaire  $\langle\psi_0|\Psi(t)\rangle$  est donc égal à  $\langle\psi_0|e^{-i\frac{1}{2}\omega(t-t_1)}|\Psi(t_1)\rangle$  ; son module carré est la probabilité cherchée :

$$P = |\langle\psi_0|e^{-i\frac{1}{2}\omega t}\Psi(t_1)\rangle|^2 = |\langle\psi_0|\Psi(t_1)\rangle|^2$$

Elle est indépendante du temps écoulé depuis la mesure de position. Le calcul explicite de  $P$  implique une intégrale gaussienne, dont le calcul donne :

$$P = \frac{4\alpha^{1/2}\delta x}{1 + 4\alpha\delta x^2} e^{-\frac{2\alpha x_0^2}{1 + 4\alpha\delta x^2}}$$

- $P$  a une variation gaussienne centrée en fonction de  $x_0$ . La décroissance rapide en  $x_0$  se comprend bien : après la mesure de position, la particule est localisée près de  $x_0$  (à  $\delta x$  près) ; l'état fondamental est une gaussienne centrée en  $x = 0$  ; plus la particule est trouvée loin de l'origine, plus est faible la probabilité de la trouver dans l'état fondamental lors d'une mesure ultérieure de l'énergie.
- Dans le cas particulier précisé, on trouve que  $P = 1$ . C'est bien normal puisqu'alors l'état issu de la mesure de position coïncide avec l'état fondamental  $|\psi_0\rangle$ .

## 12.7 Mesure de la position et de l'impulsion d'une particule libre

À un instant  $t$  pris comme origine, on mesure l'impulsion  $p$  d'une particule libre de masse  $m$ , trouvant  $p_0$  à  $\delta p$  près. Juste après cette mesure, la fonction d'onde en représentation- $p$  est :

$$\Phi(p, t = 0+) = \begin{cases} C & \text{si } |p - p_0| < \delta p/2 \\ 0 & \text{si } |p - p_0| > \delta p/2 \end{cases} , \quad (12.11)$$

où  $C$  est une constante.

- Normaliser cet état initial.
- Quelle est la valeur moyenne de  $p$  dans cet état ?
- Quelle est l'expression de la fonction d'onde en représentation- $q$  à  $t = 0+$  ?
- Quelle est la valeur moyenne de la position à cet instant ?

5. Quelle est l'incertitude sur  $x$  ?

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

1. La relation  $\int_{\mathbb{R}} |\Phi(p, t=0+)|^2 dp = 1$  donne  $C = \frac{1}{\sqrt{\delta p}}$ .
2. De toute évidence, la valeur moyenne de  $p$  dans cet état est égale à  $p_0$ . Si on y tient, on peut écrire :

$$\langle p \rangle = \int_{\mathbb{R}} p |\Phi(p, t = 0+)|^2 dp = \frac{1}{\delta p} \int_{p_0 - \frac{\delta p}{2}}^{p_0 + \frac{\delta p}{2}} p dp = \frac{1}{\delta p} \int_{-\frac{\delta p}{2}}^{+\frac{\delta p}{2}} (p + p_0) dp = p_0 .$$

3. L'expression de la fonction d'onde en représentation- $q$  à  $t = 0+$  est :

$$\Psi(x, 0+) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{i\frac{1}{\hbar}px} \Phi(p, t = 0+) .$$

L'intégrale se calcule sans peine puisque  $\Phi(p, t = 0+)$  est un créneau :

$$\Psi(x, 0+) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar\delta p}} \int_{p_0 - \frac{\delta p}{2}}^{p_0 + \frac{\delta p}{2}} dp e^{i\frac{1}{\hbar}px} = \sqrt{\frac{2\hbar}{\pi\delta p}} \frac{1}{x} \sin \frac{x\delta p}{2\hbar} e^{i\frac{1}{\hbar}p_0x} .$$

4. La valeur moyenne de la position à cet instant est :

$$\langle x \rangle(0+) = \frac{2\hbar}{\pi\delta p} \int_{-\infty}^{+\infty} dx x \left( \frac{1}{x} \sin \frac{x\delta p}{2\hbar} \right)^2 .$$

En prenant l'intégrale comme la limite  $\lim_{X \rightarrow +\infty} \int_{-X}^{+X} dx$ , on voit que  $\langle x \rangle = 0$  (intégrand impair). On peut aussi raisonner en restant en représentation- $p$  et écrire :

$$\langle x \rangle = \int_{\mathbb{R}} \Phi^*(p, 0+) \left( +i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \right) \Phi(p, 0+) dp .$$

Comme  $\Phi(p, 0+)$  est réelle, l'intégrale est  $\frac{1}{2} [\Phi^2(p, 0+)]_{-\infty}^{+\infty} = 0$ .

5. L'incertitude sur  $x$  est visiblement donnée par une intégrale divergente :

$$\Delta x^2 = \langle x^2 \rangle = \frac{2\hbar}{\pi\delta p} \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^2 \left( \frac{1}{x} \sin \frac{x\delta p}{2\hbar} \right)^2 = +\infty$$

En représentation- $p$ , on peut *a priori* écrire :

$$\Delta x^2 = \langle x^2 \rangle = (i\hbar)^2 \int_{\mathbb{R}} \Phi(p, 0+) \Phi''(p, 0+) dp = +\hbar^2 \int_{\mathbb{R}} [\Phi'(p, 0+)]^2 dp ,$$

la forme à droite résultant formellement d'une intégration par parties,  $\Phi(p, 0+)$  et  $\Phi'(p, 0+)$  étant nulles aux bornes. Telle qu'elle est, cette expression n'a toutefois pas de sens ; la fonction  $\Phi(p, 0+)$  ayant des sauts, sa dérivée est la combinaison de fonctions de Dirac  $\frac{1}{\sqrt{\delta p}}[\delta(p - p_-) - \delta(p - p_+)]$  où  $p_{\pm} = p_0 \pm \frac{\delta p}{2}$ , or on ne sait pas donner un sens au carré d'une fonction de Dirac<sup>5</sup>.

Ainsi, la fabrication d'un créneau (flancs raides) en impulsion donne une incertitude *infinie* pour la position, et ce quelle que soit la précision  $\delta p$  de la mesure de  $p$ , grande ou petite<sup>6</sup>.

## 12.8 Formalisme de Dirac

1. Dans la suite,  $\{|e_n\rangle\}_{n \in \mathbb{N}^*}$  désigne une base orthonormée complète engendrant un espace vectoriel  $\mathcal{E}$ .

(a) Soit  $|\psi\rangle$  un vecteur quelconque de  $\mathcal{E}$ , développé suivant :

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |e_n\rangle .$$

Exprimer chaque composante  $c_n$  sous la forme d'un produit scalaire et en déduire une décomposition de l'opérateur identité  $\mathbf{1}$

(b) Soit  $P_n$  les opérateurs définis comme :

$$P_n \stackrel{\text{déf}}{=} |e_n\rangle\langle e_n| .$$

Examiner l'action d'un  $P_n$  quelconque sur  $|\psi\rangle$  et interpréter géométriquement le résultat.  $P_n$  a-t-il un inverse ?

(c) Montrer que les opérateurs  $\{P_n\}$  satisfont les relations suivantes :

$$P_n^2 = P_n , \quad P_n P_m = \delta_{nm} P_n .$$

Quelles sont les valeurs propres des  $P_n$  ? Les  $P_n$  sont-ils hermitiques ? Un opérateur hermitique idempotent est appelé *projecteur*.

(d) Comment s'exprime l'identité  $\mathbf{1}$  en fonction des  $P_n$  ?

<sup>5</sup>Si l'on prend un précurseur  $\delta_\varepsilon(x)$  de la fonction de Dirac, de largeur finie  $\varepsilon$  (une gaussienne par exemple), on voit que son carré se comporte comme  $\propto \frac{1}{\varepsilon} \delta_\varepsilon(x)$  et n'a pas de limite quand  $\varepsilon$  tend vers zéro.

En revanche, on sait définir la *convolution* d'une fonction de Dirac avec elle-même :  $\delta * \delta = \delta$ .

<sup>6</sup>Plus précisément, pour que  $\langle x^2 \rangle$  soit fini, il faut que  $|\Psi(x)|^2$  décroisse plus vite à l'infini que  $x^{-(3+\alpha)}$  ( $\alpha > 0$ ) ;  $|\Psi(x)|$  doit donc décroître plus vite que  $x^{-(3+\alpha)/2}$ . En particulier, si la transformée de Fourier de  $|\Psi(x)|^2$  a une dérivée seconde finie à l'origine,  $\Delta x$  est fini.

Plus généralement, les moments  $\langle x^n \rangle$  de la position s'obtiennent par dérivation en  $K = 0$  de la fonction  $\chi(K) \stackrel{\text{déf}}{=} \int_{\mathbb{R}} e^{iKx} |\Psi(x)|^2 dx \equiv \mathcal{F}[|\Psi|^2]$  (voir problème 10.2 p. 187).

(e) Soit  $\Pi_N$  l'opérateur défini comme :

$$\Pi_N = \sum_{n=1}^N P_n .$$

- i. S'agit-il d'un projecteur ?
- ii. La trace d'un opérateur est la somme de ses éléments diagonaux ; combien vaut la trace de  $\Pi_N$  ? Que représente-elle ?
- iii. Soit deux vecteurs non nuls  $|\psi\rangle$  et  $|\phi\rangle$  satisfaisant :

$$\Pi_N|\psi\rangle = |\psi\rangle , \quad \Pi_N|\phi\rangle = 0 .$$

Que peut-on conclure de ces équations ?

2. Une particule est confinée sur une droite entre deux points d'abscisses  $\pm \frac{a}{2}$  et se trouve dans un état représenté par la fonction d'onde  $\psi(x)$ .

(a) Combien vaut  $\psi(x)$  à l'extérieur du segment  $\pm \frac{a}{2}$  ?

(b) On représente  $\psi(x)$  en utilisant une base de Fourier constituée des fonctions :

$$e_n(x) = C e^{inkx} , \quad \left( k = \frac{2\pi}{a} , -\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2} , n \in \mathbb{Z} \right) .$$

Sont-elles orthogonales ? Les normaliser à l'unité sur le segment où la particule est confinée.

(c) On écrit  $\psi(x) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \psi_n e_n(x)$  ; exprimer  $\psi_n$  sous forme intégrale.

(d) On pose  $\langle x|n \rangle \stackrel{\text{def}}{=} e_n(x)$ ,  $\langle x|\psi \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \psi(x)$ . Écrire les différentes relations apparaissant en 2c à l'aide de la notation de Dirac.

(e) Écrire la relation de fermeture à l'aide des fonctions  $e_n(x)$ .

(f) Démontrer la relation dite de Parseval - Plancherel :

$$\int_{-\frac{a}{2}}^{+\frac{a}{2}} |\psi(x)|^2 dx = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} |\psi_n|^2 . \quad (12.12)$$

===== ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? =====

1. Dans la suite,  $\{|e_n\rangle\}_{n \in \mathbb{N}}$  désigne une base orthonormée complète engendrant un espace vectoriel  $\mathcal{E}$ .

(a) En multipliant scalairement membre à membre  $|\psi\rangle = \sum_n c_n |e_n\rangle$  par  $\langle e_m|$ , on a  $\langle m|\psi\rangle = \sum_n c_n \langle e_m|e_n\rangle$  ; comme la base est orthonormée,  $\langle e_m|e_n\rangle = \delta_{nm}$ , d'où  $\langle e_m|\psi\rangle = \sum_n c_n \delta_{nm} = c_m$ , soit à l'envers :

$$\boxed{c_m = \langle e_m|\psi\rangle}$$

On peut alors écrire  $|\psi\rangle = \sum_n \langle e_n | \psi \rangle |e_n\rangle = (\sum_n |e_n\rangle \langle e_n|) |\psi\rangle$ , d'où la relation de fermeture :

$$\boxed{\sum_n |e_n\rangle \langle e_n| = \mathbf{1}}$$

(b) L'action d'un  $P_n$  sur  $|\psi\rangle$  résulte de sa définition :

$$P_n |\psi\rangle = |e_n\rangle \langle e_n | \sum_m c_m |e_m\rangle = c_n |e_n\rangle .$$

Comme cet opérateur efface toutes les composantes sur les autres directions que  $|e_n\rangle$ , on peut dire que  $P_n$  *projette* sur la direction  $|e_n\rangle$ . Connaissant  $c_n |e_n\rangle$ , on ne peut visiblement pas “remonter” à  $|\psi\rangle$  (toutes les autres composantes de  $|\psi\rangle$  ont été effacées) :  $P_n$  n'a donc pas d'inverse.

(c)  $P_n P_m = |e_n\rangle \langle e_n | e_m \rangle \langle e_m | = \delta_{nm} |e_n\rangle \langle e_m| = \delta_{nm} P_n$ , et particulier  $P_n^2 = P_n$  ( $P_n$  est donc *idempotent*).

On voit que  $|e_n\rangle$  est propre de  $P_n$  avec la valeur propre 1 ; avec tous les autres  $|e_m\rangle$ , on a  $P_n |e_m\rangle = 0$ . Le noyau de  $P_n$  est donc le complémentaire de  $|e_n\rangle$  (ce qui montre aussi que  $P_n$  n'a pas d'inverse).

La définition de l'opérateur adjoint est  $(P_n^\dagger |\phi\rangle, |\psi\rangle) \stackrel{\text{déf}}{=} (|\phi\rangle, P_n |\psi\rangle)$ . Si  $|\phi\rangle = \sum_m d_m |e_m\rangle$ , on a  $(|\phi\rangle, P_n |\psi\rangle) = c_n (|\phi\rangle, |e_n\rangle) = c_n d_n^*$ . Par ailleurs,  $(P_n |\phi\rangle, |\psi\rangle) = (d_n |e_n\rangle, |\psi\rangle) = d_n^* c_n$ , d'où  $(P_n^\dagger |\phi\rangle, |\psi\rangle) = (P_n |\phi\rangle, |\psi\rangle)$  quels que soient  $|\phi\rangle$  et  $|\psi\rangle$ , soit  $P_n^\dagger = P_n$ .

(d) La relation de fermeture s'écrit  $\mathbf{1} = \sum_n P_n$ .

(e) i.  $\Pi_N^2 = \sum_n \sum_m P_n P_m = \sum_n \sum_m \delta_{nm} P_n = \sum_n P_n \equiv \Pi_N$ .  $\Pi_N$  est donc idempotent ; il est aussi hermitique en tant que somme à coefficients réels d'opérateurs hermitiques.  $\Pi_N$  est donc un projecteur.

ii. La trace de chaque  $P_n$  est visiblement égale à 1 : la trace de  $\Pi_N$  est donc égale à  $N$ , *dimension* du sous-espace où  $\Pi_N$  projette, noté  $\mathcal{E}_N$  dans la suite.

iii. Soit deux vecteurs non nuls  $|\psi\rangle$  et  $|\phi\rangle$  satisfaisant :

$$\Pi_N |\psi\rangle = |\psi\rangle , \quad \Pi_N |\phi\rangle = 0 .$$

La relation  $\Pi_N |\psi\rangle = |\psi\rangle$  s'explicite en  $\Pi_N \sum_{n=1}^N c_n |e_n\rangle = \sum_{\forall n} c_n |e_n\rangle$ , c'est-à-dire  $\sum_{\forall n > N} c_n |e_n\rangle = 0$ . En vertu de l'indépendance linéaire des vecteurs de base  $|e_n\rangle$ , ceci est équivalent à  $c_n = 0 \forall n > N$  : le vecteur  $|\psi\rangle$  satisfaisant cette relation a toutes ses composantes nulles en dehors de  $\mathcal{E}_N$ , c'est donc un vecteur appartenant au sous-espace où  $\Pi_N$  projette<sup>7</sup>. À l'inverse, la relation  $\Pi_N |\phi\rangle = 0$  signifie que toutes les composantes  $d_m$  de  $|\phi\rangle$ ,  $m \leq N$ , sont nulles, donc que  $|\phi\rangle$  est dans le complémentaire de  $\mathcal{E}_N$  (supplément orthogonal).

<sup>7</sup> Autrement dit : un vecteur tel que  $|\psi\rangle$  peut être considéré comme la projection d'un autre vecteur ; recommencer la projection ne modifie pas le vecteur déjà projeté.

2. (a) Comme le module carré de la fonction d'onde donne la densité de probabilité de présence, et que la particule ne peut se trouver à l'extérieur du segment  $[-\frac{a}{2}, +\frac{a}{2}]$ ,  $\psi(x) \equiv 0$  si  $|x| > \frac{a}{2}$ .
- (b) Tout se passant sur l'intervalle  $[-\frac{a}{2}, +\frac{a}{2}]$ , le produit scalaire de deux fonctions de la base est

$$\int_{-\frac{a}{2}}^{+\frac{a}{2}} (C e^{inkx})^* (C e^{imkx}) dx = \frac{a}{2\pi} |C|^2 \int_{-\pi}^{+\pi} e^{i(m-n)\phi} d\phi$$

Comme  $n$  et  $m$  sont des entiers, l'intégrale vaut  $2\pi\delta_{nm}$ , et montre que les fonctions sont orthogonales. La normalisation exige  $C = \frac{1}{\sqrt{a}}$ .

- (c) D'après 1a,  $\psi_n$  est le produit scalaire  $\langle e_n | \psi \rangle$ , soit :

$$\psi_n = \int_{-\frac{a}{2}}^{+\frac{a}{2}} dx \frac{1}{\sqrt{a}} e^{-inx} \psi(x)$$

- (d) Avec  $\langle x | n \rangle \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} e_n(x)$ ,  $\langle x | \psi \rangle \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \psi(x)$ , il vient  $\psi(x) = \sum_n \psi_n e_n(x)$ , ou encore  $\langle x | \psi \rangle = \sum_n \psi_n \langle x | e_n \rangle$ . En regardant les extr\u00e9mit\u00e9s de la cha\u00eene de relations  $\langle e_m | \psi \rangle = \psi_m = \int_{-\frac{a}{2}}^{+\frac{a}{2}} dx e_m^*(x) \psi(x) = \int_{-\frac{a}{2}}^{+\frac{a}{2}} dx \langle e_m | x \rangle \langle x | \psi \rangle$ , on voit que :

$$\int_{-\frac{a}{2}}^{+\frac{a}{2}} dx |x\rangle \langle x| = \mathbf{1}$$

- (e)  $\sum_n |e_n\rangle \langle e_n| = \mathbf{1} \iff \sum_n \langle x | e_n \rangle \langle e_n | x' \rangle = \langle x | \mathbf{1} | x' \rangle$ , soit :

$$\sum_n e_n(x) e_n^*(x') = \delta(x - x')$$

- (f) On a :

$$\int_{-\frac{a}{2}}^{+\frac{a}{2}} |\psi(x)|^2 dx = \sum_{n,m} \psi_n^* \psi_m \frac{1}{a} \int_{-\frac{a}{2}}^{+\frac{a}{2}} dx e^{-inkx} e^{imkx} = \frac{1}{a} \sum_{n,m} \psi_n^* \psi_m a \delta_{nm} ,$$

d'o\u00f9 la relation de Parseval - Plancherel :

$$\int_{-\frac{a}{2}}^{+\frac{a}{2}} |\psi(x)|^2 dx = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} |\psi_n|^2$$

## 12.9 R\u00e8gle de somme

Soit  $H = \frac{p^2}{2m} + V(x)$  le Hamiltonien d'une particule de masse  $m$  confin\u00e9e sur  $\mathbb{R}$  ; on note  $|E_n\rangle$  les \u00e9tats propres de  $H$  ( $n \in \mathbb{N}$ ).

1. Établir la relation :

$$p = \frac{m}{i\hbar} [x, H] ; \tag{12.13}$$

en déduire les éléments de matrice de  $p$ ,  $\langle E_n | p | E_{n'} \rangle$ , en fonction de ceux de  $x$ .

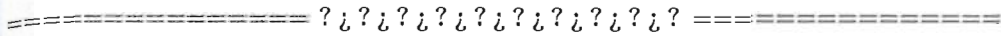
2. Montrer que :

$$\sum_r (E_n - E_r)^2 |\langle E_n | x | E_r \rangle|^2 = \frac{\hbar^2}{m^2} \langle E_n | p^2 | E_n \rangle . \tag{12.14}$$

3. Soit  $a_n$  défini comme suit :

$$a_n \stackrel{\text{déf}}{=} \sum_r (E_r - E_n) |\langle E_r | x | E_n \rangle|^2 . \tag{12.15}$$

Exprimer  $a_n$  de deux façons à l'aide du commutateur de  $x$  avec  $H$  ; en déduire  $a_n$  en fonction de  $\hbar$  et de  $m$ .



Soit  $H = \frac{p^2}{2m} + V(x)$  le Hamiltonien d'une particule de masse  $m$  confinée sur  $\mathbb{R}$  ; les  $|E_n\rangle$ ,  $n \in \mathbb{N}$ , sont les états propres de  $H$  :  $H|E_n\rangle = E_n|E_n\rangle$ .

1. On a  $[x, H] = [x, \frac{p^2}{2m}] = \frac{1}{2m} ([x, p]p + p[x, p]) = \frac{i\hbar}{m} p$ , d'où :

$$\boxed{p = \frac{m}{i\hbar} [x, H]}$$

Les éléments de matrice de  $p$  sont donc tels que  $\langle E_n | p | E_{n'} \rangle = \frac{m}{i\hbar} \langle E_n | [x, H] | E_{n'} \rangle$  ; explicitant le commutateur, il vient :

$$\langle E_n | p | E_{n'} \rangle = \frac{m}{i\hbar} \langle E_n | xH - Hx | E_{n'} \rangle = \frac{m}{i\hbar} (E_n - E_{n'}) \langle E_n | x | E_{n'} \rangle$$

2. On part de la règle habituelle de multiplication des matrices :

$$\langle E_n | p^2 | E_{n'} \rangle = \sum_r \langle E_n | p | E_r \rangle \langle E_r | p | E_{n'} \rangle$$

et on utilise le résultat précédent ; il vient :

$$\langle E_n | p^2 | E_{n'} \rangle = \left(\frac{m}{i\hbar}\right)^2 \sum_r (E_n - E_r) \langle E_n | x | E_r \rangle \langle E_r - E_{n'} \rangle \langle E_r | x | E_{n'} \rangle$$

Faisant  $n' = n$ , on obtient la relation demandée :

$$\boxed{\sum_r (E_n - E_r)^2 |\langle E_n | x | E_r \rangle|^2 = \frac{\hbar^2}{m^2} \langle E_n | p^2 | E_n \rangle}$$



# Opérateurs

## 13.1 Relations diverses de l'algèbre des opérateurs

1. Soit deux opérateurs  $A$  et  $B$  tels que  $[A, [A, B]] = 0$ . Calculer  $[B, A^n]$ .
2. Exprimer le commutateur  $[A, BC]$  en fonction de  $[A, B]$  et  $[A, C]$ .
3. Démontrer l'identité dite de Jacobi :

$$[A, [B, C]] + [B, [C, A]] + [C, [A, B]] = 0 . \quad (13.1)$$

4. Montrer que le produit de deux opérateurs unitaires est un opérateur unitaire.
5. Soit  $A$  et  $B$  deux opérateurs hermitiques, dont le commutateur est écrit sous la forme :

$$[A, B] = iC . \quad (13.2)$$

- (a) Montrer que  $C$  est hermitique .
  - (b) Soit  $\{|a_n\rangle\}_n$  les vecteurs propres de  $A$  et  $\{a_n\}_n$  les valeurs propres correspondantes. Exprimer les éléments de matrice de  $B$  sur la base propre de  $A$  en fonction des  $\{a_n\}_n$  et des éléments de matrice de  $C$ .
  - (c) En déduire que, si  $A$  et  $B$  commutent, l'élément de matrice de  $B$  entre deux états propres de  $A$  correspondant à deux valeurs propres *distinctes* est nul.
  - (d) À quelle condition le produit  $AB$  est-il hermitique ?
6.  $A$  et  $B$  désignant deux opérateurs linéaires quelconques,  $\lambda$  et  $\mu$  deux scalaires, calculer  $(\lambda A + \mu B)^\dagger$ .  $A$  et  $B$  étant supposés hermitiques, à quelle condition la combinaison linéaire  $\lambda A + \mu B$  l'est-elle aussi ?

7. Soit deux opérateurs tels que  $[A, B] = i1$  et soit  $S(x) = e^{-iBx}$ , où  $x$  est un scalaire. Combien vaut  $[A, S]$  ? En supposant que  $x \in \mathbb{R}$ , à quelle condition l'opérateur  $S$  est-il unitaire ?
8. Pour deux opérateurs  $A$  et  $B$  quelconques :
- (a) Le symbole  $\frac{B}{A}$  est-il bien défini ?
- (b) Est-il vrai que  $e^{A+B} = e^A e^B$  ?
- (c)  $A$  dépendant du scalaire  $t$ , les relations suivantes sont-elles correctes :

$$\frac{d}{dt} e^{A(t)} = \frac{dA}{dt} e^{A(t)} \quad , \quad (13.3)$$

$$\frac{dA}{dt} = B(t) A(t) \quad \Rightarrow \quad A(t) = e^{\int_0^t B(t') dt'} A(0) \quad ? \quad (13.4)$$

9. Soit  $A$  un opérateur hermitique. Montrer que la valeur moyenne du carré de  $A$ ,  $A^2$ , est toujours positive.

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

1. On a  $[B, A^2] = [B, A]A + A[B, A]$ , et comme  $A$  commute avec  $[A, B]$ , on a aussi  $[B, A^2] = 2[B, A]A = 2A[B, A]$  ; le calcul de  $[B, A^3]$  suivant les mêmes lignes donne  $[B, A^3] = 3[B, A]A^2$ . On raisonne alors par récurrence en partant de l'hypothèse  $[B, A^n] = nA^{n-1}[B, A]$  ; cela étant, il vient :

$$[B, A^{n+1}] = [B, A^n]A + A^n[B, A] = nA^{n-1}[B, A]A + A^n[B, A] .$$

En utilisant la commutation de  $A$  avec  $[A, B]$ , on obtient l'implication :

$$[B, A^n] = nA^{n-1}[B, A] \implies [B, A^{n+1}] = (n+1)A^n[B, A] .$$

ce qui achève la démonstration par récurrence :

$$\boxed{[B, A^n] = nA^{n-1}[B, A] \quad \text{si} \quad [A, [A, B]] = 0} \quad (n \in \mathbb{N}^*)$$

Exemple de tels couples d'opérateurs :

- $q$  et  $p$ , pour lesquels on a :

$$\boxed{[p, q^n] = -i\hbar nq^{n-1} \quad [q, p^n] = i\hbar np^{n-1}}$$

- les opérateurs de création et d'annihilation  $a$  et  $a^\dagger$ , pour lesquels on a :

$$\boxed{[a, a^{\dagger n}] = na^{\dagger n-1} \quad [a^\dagger, a^n] = -na^{n-1}}$$

2. On écrit  $[A, BC] \equiv ABC - BCA = ABC - BAC + BAC - BCA$ , soit :

$$\boxed{[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]} .$$

3. En développant  $[A, [B, C]]$ , on trouve :

$$A(BC - CB) - (BC - CB)A = ABC - ACB - BCA + CBA$$

Les deux autres commutateurs s'obtiennent par deux permutations circulaires, et on constate que les 12 termes se compensent tous :

$$\boxed{[A, [B, C]] + [B, [C, A]] + [C, [A, B]] = 0} \quad (\text{Identité de Jacobi}) . \quad (13.5)$$

Prenant pour  $A, B$  et  $C$  les trois composantes  $J_x, J_y$  et  $J_z$ , l'identité de Jacobi s'écrit :

$$[J_x, [J_y, J_z]] + [J_y, [J_z, J_x]] + [J_z, [J_x, J_y]] = 0$$

soit :

$$[J_x, i\hbar J_x] + [J_y, -i\hbar J_y] + [J_z, i\hbar J_z] = 0$$

qui est trivialement vérifiée. En outre, si  $K_1$  et  $K_2$  sont des constantes du mouvement ( $[K_i, H] = 0$ ), cette identité montre que le commutateur  $[K_1, K_2]$  est aussi une constante du mouvement.

4. Un opérateur unitaire conservant le produit scalaire, le produit de deux tels opérateurs fait de même. Algébriquement, avec  $U \stackrel{\text{déf}}{=} U_1 U_2$ , on a :

$$U^\dagger = (U_1 U_2)^\dagger = U_2^\dagger U_1^\dagger = U_2^{-1} U_1^{-1} = (U_1 U_2)^{-1} \equiv U^{-1} .$$

5. (a) Avec  $[A, B] = iC$ , on a  $[A, B]^\dagger = (iC)^\dagger = -iC^\dagger$ . Le premier membre est  $(AB)^\dagger - (BA)^\dagger = B^\dagger A^\dagger - A^\dagger B^\dagger = BA - AB$  puisque  $A$  et  $B$  sont hermitiques, d'où  $C^\dagger = C$ .

(b) En utilisant la base propre de  $A$ , on a  $\langle a_n | [A, B] | a_m \rangle = i \langle a_n | C | a_m \rangle$ . Le premier membre est  $\langle a_n | AB - BA | a_m \rangle$ .  $A$  étant hermitique,  $\langle a_n | A = a_n \langle a_n |$ , d'où  $\langle a_n | AB - BA | a_m \rangle = (a_n - a_m) \langle a_n | B | a_m \rangle$  et finalement :

$$\boxed{\langle a_n | B | a_m \rangle = \frac{i}{a_n - a_m} \langle a_n | C | a_m \rangle}$$

Ceci suppose  $a_n \neq a_m$  ; dans le cas  $a_n = a_m$ , et si les éléments diagonaux de  $B$  sont *finis*, ceux de  $C$  sont nuls.

(c) Si  $A$  et  $B$  commutent,  $C = 0$  ; de l'égalité  $(a_n - a_m) \langle a_n | B | a_m \rangle = 0$ , on déduit :

$$\boxed{[A, B] = 0 \implies \langle a_n | B | a_m \rangle = 0 \text{ si } a_n \neq a_m} ;$$

l'élément de matrice de  $B$  entre deux états propres de  $A$  correspondant à deux valeurs propres *distinctes* est nul.

(d)  $A$  et  $B$  étant hermitiques, le produit  $AB$  est hermitique si  $BA = AB$ , c'est-à-dire si  $A$  et  $B$  commutent.

6. Par définition de l'adjoint, on a  $((\lambda A)^\dagger|\phi\rangle, |\psi\rangle) = (|\phi\rangle, (\lambda A)|\psi\rangle)$ . Le premier membre est  $\lambda^*(A^\dagger|\phi\rangle, |\psi\rangle) = \lambda^*(|\phi\rangle, A|\psi\rangle)$ , d'où :

$$((\lambda A)^\dagger|\phi\rangle, |\psi\rangle) = (|\phi\rangle, \lambda^* A|\psi\rangle) ,$$

et  $(\lambda A)^\dagger = \lambda^* A^\dagger$  par identification. Il en va de même pour toute combinaison linéaire d'opérateurs, d'où :

$$(\lambda A + \mu B)^\dagger = \lambda^* A^\dagger + \mu^* B^\dagger$$

Si  $A$  et  $B$  sont hermitiques  $\lambda A + \mu B$  l'est aussi si  $\lambda$  et  $\mu$  sont réels.

7. En développant l'exponentielle en série, on a  $[A, S] = \sum_{n \in \mathbb{N}} \frac{(-ix)^n}{n!} [A, B^n]$ . Comme  $[A, B] = i\mathbf{1}$ , les résultats du point 1 sont applicables et on a  $[A, B^n] = inB^{n-1}$ , d'où  $[A, S] = \sum_{n \in \mathbb{N}} i \frac{(-ix)^n}{(n-1)!} B^{n-1} = x e^{-ixB}$ , soit :

$$[A, B] = i\mathbf{1} \implies [A, e^{-ixB}] = x e^{-ixB}$$

L'opérateur  $S$  est unitaire ssi  $(e^{-ixB})^\dagger = (e^{-ixB})^{-1} = e^{+ixB}$ . Le premier membre est  $e^{+ix^* B^\dagger}$  ; avec  $x \in \mathbb{R}$ , il faut donc  $B^\dagger = B$  :

$$x \in \mathbb{R}, B^\dagger = B \iff e^{-ixB} \text{ unitaire}$$

8. Pour deux opérateurs  $A$  et  $B$  quelconques :

(a) Comme les deux opérateurs ne commutent pas en général, le symbole  $\frac{B}{A}$  est ambigu : on ne sait pas si c'est  $\frac{1}{A}B$  ou  $B\frac{1}{A}$  ; pour éviter les erreurs dans les écritures, il est recommandé d'utiliser des puissances négatives (par exemple,  $A^{-1}B$  signifie clairement  $\frac{1}{A}B$ , que l'on ne saurait écrire  $BA^{-1}$  par inadvertance).

(b) Avec deux opérateurs, l'exponentielle de la somme n'est pas le produit des exponentielles :

$$e^{A+B} \neq e^A e^B$$

Il suffit par exemple de développer toutes les exponentielles en série et de constater la différence, qui apparaît déjà dans les termes quadratiques.

(c) Par définition de la dérivée, on a  $\frac{d}{dt} e^{A(t)} = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\delta t} [e^{A(t+\delta t)} - e^{A(t)}]$ . Supposant  $A(t)$  dérivable, on peut écrire  $A(t+\delta t) = A(t) + A'(t)\delta t + \eta(\delta t)\delta t$  où  $\text{Max}[\eta(\delta t)]$  tend vers zéro si  $\delta t \rightarrow 0$  ; le premier terme du crochet est donc  $e^{A(t)+A'(t)\delta t + \eta(\delta t)\delta t}$ , mais on ne peut pas factoriser les exponentielles, de sorte que :

$$e^{A(t)+A'(t)\delta t + \eta(\delta t)\delta t} \neq e^{A(t)} e^{A'(t)\delta t + \eta(\delta t)\delta t} ;$$

il en résulte que :

$$\boxed{\frac{d}{dt} e^{A(t)} \neq A'(t) e^{A(t)} \neq e^{A(t)} A'(t)}$$

Les mêmes complications surviennent avec une équation différentielle du genre  $\frac{dA}{dt} = B(t) A(t)$ . En intégrant formellement cette équation membre à membre, on a  $A(t) - A(t_0) = \int_{t_0}^t B(t_1) A(t_1) dt_1$ , d'où :

$$A(t) = A(t_0) + \int_{t_0}^t B(t_1) A(t_1) dt_1 .$$

Le processus peut s'itérer :

$$A(t) = A(t_0) + \int_{t_0}^t B(t_1) \left[ A(t_0) + \int_{t_0}^{t_1} B(t_2) A(t_2) dt_2 \right] dt_1 ,$$

mettant en évidence une série :

$$A(t) = A(t_0) + \int_{t_0}^t dt_1 B(t_1) A(t_0) + \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 B(t_1) B(t_2) A(t_0) + \dots$$

soit  $A(t) = U(t, t_0) A(t_0)$ , avec :

$$U(t, t_0) = \mathbf{1} + \int_{t_0}^t dt_1 B(t_1) + \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 B(t_1) B(t_2) + \dots$$

En effectuant des changements de variables élémentaires dans le terme quadratique, on voit qu'il s'écrit aussi :

$$\int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_1}^t dt_2 B(t_2) B(t_1) ,$$

mais comme *a priori*  $B(t_1) B(t_2) \neq B(t_2) B(t_1)$ , il n'est pas possible d'écrire le terme quadratique sous la forme  $\frac{1}{2!} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^t dt_2 B(t_1) B(t_2)$  - or c'est ce dernier qui apparaît dans le développement en série de  $e^{\int_{t_0}^t B(t') dt'}$ . En conclusion :

$$\boxed{\frac{dA}{dt} = B(t) A(t) \implies A(t) \neq e^{\int_{t_0}^t B(t') dt'} A(t_0)}$$

comme ce serait le cas avec des scalaires.

3. La moyenne de  $A^2$  dans l'état  $|\psi\rangle$  est par définition  $\langle \psi | A^2 | \psi \rangle$ , qui s'écrit aussi  $\langle \psi | A A | \psi \rangle$ . Comme  $A^\dagger = A$ , cette quantité est égale à  $\langle A \psi | A \psi \rangle = \|A|\psi\rangle\|^2$  : c'est le carré d'une norme, d'où :

$$\boxed{A \text{ hermitique} \implies \langle \psi | A^2 | \psi \rangle > 0 \quad \forall |\psi\rangle}$$

### 13.2 Trace d'un opérateur

La trace d'un opérateur  $A$ ,  $\text{Tr} A$ , est la somme des valeurs propres de  $A$ .

1. Montrer que la somme des éléments diagonaux de la matrice de  $A$  sur n'importe quelle base est égale à  $\text{Tr} A$  (la trace est un *invariant*).
2. Soit deux opérateurs  $A$  et  $B$  de trace finie, montrer que  $\text{Tr}(AB) = \text{Tr}(BA)$ , c'est-à-dire que :

$$\text{Tr}[A, B] = 0 . \tag{13.6}$$

Qu'en est-il de la trace du commutateur  $[q, p]$  ?

3. En déduire que la trace d'un produit est invariante par permutation circulaire (toujours si toutes les traces existent) :

$$\text{Tr}(ABC) = \text{Tr}(BCA) = \text{Tr}(CAB) \tag{13.7}$$

4. L'exponentielle d'un opérateur,  $B \stackrel{\text{def}}{=} e^A$ , peut aussi être définie par :

$$B = \lim_{N \rightarrow +\infty} \left(1 + \frac{A}{N}\right)^N \tag{13.8}$$

Montrer que :

$$\text{Dét} B = e^{\text{Tr} A} \tag{13.9}$$

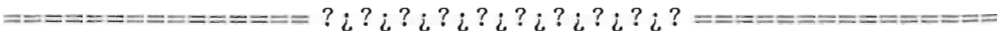
5. Montrer que :

$$\text{Tr} \ln Z = \text{Tr} \lim_{n \rightarrow 0} \frac{Z^n - 1}{n} . \tag{13.10}$$

6. Soit la matrice :

$$\sigma_y \stackrel{\text{def}}{=} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ +i & 0 \end{bmatrix} , \tag{13.11}$$

montrer que  $e^{i\theta\sigma_y} = \cos \theta \mathbf{1} + i \sin \theta \sigma_y$ .



1. Par définition, la trace de l'opérateur  $A$  est la somme de ses valeurs propres  $a_n$ . Soit  $\{|e_r\rangle\}_r$  une autre base orthonormée se déduisant de la base propre orthonormée de  $A$ ,  $\{|a_n\rangle\}_n$ , par une transformation unitaire  $U$  ; comme  $\{|e_r\rangle\}_r$  est orthonormée, les éléments de matrice de  $A$  sur cette base sont égaux à  $\langle e_r|A|e_r\rangle$ . Calculons maintenant la somme  $S$  des éléments diagonaux  $S \stackrel{\text{def}}{=} \sum_r \langle e_r|A|e_r\rangle$ . En injectant la relation de fermeture  $\sum_n |a_n\rangle\langle a_n| = \mathbf{1}$  là où il le faut, on a :

$$S \stackrel{\text{def}}{=} \sum_r \langle e_r|A|e_r\rangle = \sum_r \sum_{n,m} \langle e_r|a_n\rangle \langle a_n|A|a_m\rangle \langle a_m|e_r\rangle .$$

Comme  $\langle a_n | A | a_m \rangle = a_n \delta_{nm}$ , il vient  $S = \sum_r \sum_n a_n \langle e_r | a_n \rangle \langle a_n | e_r \rangle$ . Dans cette somme, on peut modifier l'ordre des facteurs scalaires et écrire :

$$S = \sum_r \sum_n a_n \langle a_n | e_r \rangle \langle e_r | a_n \rangle \equiv \sum_n a_n \langle a_n | \left( \sum_r | e_r \rangle \langle e_r | \right) | a_n \rangle .$$

On retrouve la relation de fermeture  $\sum_r | e_r \rangle \langle e_r | = \mathbf{1}$  d'où finalement :

$$\boxed{\sum_r \langle e_r | A | e_r \rangle = \sum_n a_n \equiv \text{Tr } A}$$

La trace est bien un *invariant*, égale à la somme des éléments diagonaux sur n'importe quelle base de représentation.

• Pour calculer les traces, choisissons la base propre de l'un des opérateurs, par exemple celle de  $A$  :

$$\text{Tr } (AB) = \sum_n \langle a_n | AB | a_n \rangle = \sum_n \langle a_n | A | a_n \rangle \langle a_n | B | a_n \rangle .$$

La trace de  $BA$  a visiblement la même expression ; si donc chacune de ces sommes existe, leur différence est nulle d'où  $\text{Tr } [A, B] = 0$ . Ce n'est évidemment pas le cas pour les variables  $q$  et  $p$ , dont le commutateur vaut  $i\hbar \mathbf{1}$ , dont la trace n'existe pas.

• Dans l'hypothèse où toutes les traces existent, on a donc  $\text{Tr } (AB) = \text{Tr } (BA)$ , et aussi :

$$\text{Tr } (ABC) \equiv \text{Tr } (A(BC)) = \text{Tr } ((BC)A) , \quad \text{Tr } (ABC) \equiv \text{Tr } ((AB)C) = \text{Tr } (C(AB)) ,$$

d'où l'invariance de la trace par permutation circulaire :

$$\boxed{\text{Tr } (ABC) = \text{Tr } (BCA) = \text{Tr } (CAB)}$$

• Sur la base propre de  $A$ ,  $\{|a_n\rangle\}_n$ , on a  $B|a_m\rangle = e^A|a_m\rangle = e^{a_m}|a_m\rangle$  : les valeurs propres de  $B$  sont donc les exponentielles  $e^{a_m}$ . Le déterminant de  $B$  est égal au produit des valeurs propres de  $B$ , d'où  $\text{Dét } B = \prod_m e^{a_m} = e^{\sum_m a_m}$ , soit

$$\boxed{\text{Dét } e^A = e^{\text{Tr } A}} \quad (13.12)$$

Ce résultat peut aussi s'obtenir à partir de la définition alternative :

$$B \stackrel{\text{déf}}{=} e^A = \lim_{N \rightarrow +\infty} \left( \mathbf{1} + \frac{A}{N} \right)^N .$$

En effet, le déterminant d'un produit étant égal au produit des déterminants, on a  $\text{Dét}[(\mathbf{1} + \frac{A}{N})^N] = [\text{Dét}(\mathbf{1} + \frac{A}{N})]^N$ . Le déterminant est aussi égal au produit des

valeurs propres, d'où  $\text{Dét}(1 + \frac{A}{N}) = \prod_n (1 + \frac{a_n}{N})$  ; le développement du produit en puissances de  $\frac{1}{N}$  donne  $\text{Dét}(1 + \frac{A}{N}) = [1 + \frac{1}{N} \sum_n a_n + \mathcal{O}(N^{-2})]$ , d'où :

$$\text{Dét}[(1 + \frac{A}{N})^N] = [1 + \frac{1}{N} \sum_n a_n + \mathcal{O}(N^{-2})]^N$$

La limite  $N \rightarrow +\infty$  redonne bien le résultat (13.12).

5. Pour établir l'égalité demandée, il suffit de remarquer que :

$$Z^n - 1 = e^{n \ln Z} - 1 = 1 + n \ln Z + \frac{1}{2!} (n \ln Z)^2 + \dots - 1 = n \ln Z + \mathcal{O}(n^2) ,$$

d'où  $\lim_{n \rightarrow 0} \frac{Z^n - 1}{n} = \ln Z$  ; prenant la trace membre à membre de cette égalité, on obtient :

$$\boxed{\text{Tr} \ln Z = \text{Tr} \lim_{n \rightarrow 0} \frac{Z^n - 1}{n}}$$

Cette égalité est souvent utilisée pour l'étude de systèmes désordonnés et est à la base de la méthode dite *des répliques*.

6. En calculant le carré de  $\sigma_y$ , on trouve :

$$\sigma_y^2 = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ +i & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ +i & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \equiv \mathbf{1} .$$

d'où  $\sigma_y^{2n} = \mathbf{1}$ ,  $\sigma_y^{2n+1} \equiv \sigma_y^{2n} \sigma_y = \sigma_y$ . En regroupant les termes pairs entre eux et impairs entre eux dans le développement de l'exponentielle  $e^{i\theta \sigma_y}$  :

$$e^{i\theta \sigma_y} = \sum_{n \in \mathbb{N}} \frac{(i\theta)^n}{n!} \sigma_y^n = \mathbf{1} \sum_{p \in \mathbb{N}} \frac{(i\theta)^{2p}}{(2p)!} + \sigma_y \sum_{p \in \mathbb{N}} \frac{(i\theta)^{2p+1}}{(2p+1)!}$$

on reconnaît les développements de sinus et cosinus d'où :

$$\boxed{e^{i\theta \sigma_y} = \cos \theta \mathbf{1} + i \sin \theta \sigma_y}$$

### 13.3 Opérateur fonction d'une variable

Soit un opérateur  $A(z)$  dépendant du paramètre continu  $z$  ; la dérivée de  $A$  est définie comme suit :

$$\frac{dA}{dz} \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{A(z + \varepsilon) - A(z)}{\varepsilon} . \tag{13.13}$$

et on dit alors que  $A$  est dérivable.

1. Montrer que pour un opérateur *constant* quelconque<sup>1</sup>  $\Omega$  :

$$\frac{d}{dz} e^{i\Omega z} = i\Omega e^{i\Omega z} . \quad (13.15)$$

2. Soit  $A$  et  $B$  deux opérateurs dérivables ; établir l'égalité :

$$\frac{d}{dz}(AB) = \frac{dA}{dz}B + A\frac{dB}{dz} . \quad (13.16)$$

Examiner le cas où  $A = B$ .

3. Soit  $A$  dérivable et possédant un inverse,  $A^{-1}$  ; montrer que :

$$\frac{d}{dz}A^{-1} = -A^{-1}\frac{dA}{dz}A^{-1} . \quad (13.17)$$

4. Soit l'opérateur  $B(z) = e^{iAz}B_0e^{-iAz}$  où  $A$  et  $B_0$  sont indépendants de  $z$ . Montrer que  $B(z)$  est la solution de l'équation :

$$B(z) = B_0 + i[A, \int_0^z dz' B(z')] . \quad (13.18)$$

et résoudre celle-ci par itération afin d'obtenir le développement de  $B$  en série de puissances de  $z$ . En déduire l'égalité :

$$e^{iAz}Ce^{-iAz} = C + \frac{iz}{1!}[A, C] + \frac{(iz)^2}{2!}[A, [A, C]] + \frac{(iz)^3}{3!}[A, [A, [A, C]]] + \dots \quad (13.19)$$

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

1. On a  $e^{i(z+\varepsilon)\Omega} = e^{i\Omega z} e^{i\Omega\varepsilon} = e^{i\Omega z}[1 + i\varepsilon\Omega + \mathcal{O}(\varepsilon^2)]$ , d'où :

$$\frac{d}{dz} e^{i\Omega z} \stackrel{\text{d'f}}{=} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} [e^{i\Omega z}(1 + i\varepsilon\Omega + \mathcal{O}(\varepsilon^2)) - e^{i\Omega z}] ,$$

soit :

$$\boxed{\frac{d}{dz} e^{i\Omega z} = i\Omega e^{i\Omega z} \quad (\Omega \text{ indépendant de } z)}$$

2.  $\frac{d}{dz}(AB) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} [A(z + \varepsilon)B(z + \varepsilon) - A(z)B(z)]$ .  $A$  étant dérivable, on a

$$A(z + \varepsilon) = A(z) + \varepsilon \frac{dA}{dz} + \mathcal{O}(\varepsilon^2) ,$$

<sup>1</sup>Attention ! Ne pas en déduire qu'avec un opérateur  $B(z)$ , on a :

$$\frac{d}{dz} e^{iB(z)} = i \frac{dB}{dz} e^{iB(z)} \quad \boxed{\text{faux !}} \quad (13.14)$$

(voir éq. (I-14-205))

et de même pour  $B$ . Le report dans le crochet ci-dessus donne :

$$\boxed{\frac{d}{dz}(AB) = \frac{dA}{dz}B + A\frac{dB}{dz}} \tag{13.20}$$

En particulier, si  $A = B$  :  $\frac{d}{dz}A^2 = \frac{dA}{dz}A + A\frac{dA}{dz} \neq 2A\frac{dA}{dz} \neq 2\frac{dA}{dz}A$ .

3. On part de  $AA^{-1} = 1$  ; la dérivation donne  $\frac{dA^{-1}}{dz}A + A^{-1}\frac{dA}{dz} = 0$ , soit :

$$\frac{dA^{-1}}{dz}A = -A^{-1}\frac{dA}{dz} ;$$

en multipliant à droite par  $A^{-1}$ , il vient :

$$\boxed{\frac{d}{dz}A^{-1} = -A^{-1}\frac{dA}{dz}A^{-1}}$$

On note que ceci est une forme symétrisée de la dérivée ordinaire<sup>2</sup> :

$$\left(\frac{1}{f(x)}\right)' = -\frac{f'}{f^2} \equiv -\frac{1}{f}f'\frac{1}{f} .$$

4. D'après les résultats précédents, la dérivée de  $B(z)$  est :

$$\frac{d}{dz}(e^{iAz}B_0e^{-iAz}) = iAe^{iAz}B_0e^{-iAz} - ie^{iAz}B_0e^{-iAz}A ,$$

soit  $\frac{dB}{dz} = i[A, B(z)]$ . En intégrant formellement terme à terme, et notant que  $B(0) \equiv B_0$  :

$$\boxed{B(z) - B_0 = i\left[A, \int_0^z dz' B(z')\right]}$$

En itérant cette relation une fois, on trouve :

$$B(z) = B_0 + i\left[A, \int_0^z dz_1 \left(B_0 + i\left[A, \int_0^{z_1} B(z_2) dz_2\right]\right)\right] ,$$

et ainsi de suite. En développant, on obtient :

$$B(z) = B_0 + i\left[A, B_0 \int_0^z dz_1\right] + i^2\left[A, \left[A, \int_0^z dz_1 \int_0^{z_1} dz_2 B(z_2)\right]\right] .$$

Les intégrations se font immédiatement ; continuant à itérer, on trouve finalement :

$$B(z) = B_0 + iz[A, B_0] + i^2\frac{z^2}{2!}[A, [A, B_0]] + i^3\frac{z^3}{3!}[A, [A, [A, B_0]]] + \dots$$

<sup>2</sup>On aurait pu aussi s'attendre à quelque chose comme

$$\frac{d}{dz}A^{-1} = -\frac{1}{3}\left(A^{-2}\frac{dA}{dz} + A^{-1}\frac{dA}{dz}A^{-1} + \frac{dA}{dz}A^{-2}\right) ;$$

ce n'est pas le cas.



### 13.5 Série entière d'opérateurs

$q$  étant une coordonnée cartésienne et  $p$  son moment conjugué, calculer les commutateurs  $[p, f(q)]$  et  $[q, f(p)]$  où  $f$  est une fonction développable en série entière :

$$f(z) = \sum_{n=0}^{+\infty} f_n z^n . \tag{13.25}$$

Préciser leur action en représentation- $q$  et en représentation- $p$ .

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

$$[q, f(p)] = \sum_{n=0}^{+\infty} f_n [q, p^n] = \sum_{n=1}^{+\infty} f_n n i \hbar p^{n-1}, \text{ d'où :}$$

$$[q, f(p)] = i \hbar f'(p)$$

Ce résultat est évident si on raisonne en représentation- $p$ , où  $q = i \hbar \frac{\partial}{\partial p}$ . De même, on trouve :

$$[p, f(q)] = -i \hbar f'(q)$$

résultat évident en représentation- $q$  où  $p = -i \hbar \frac{\partial}{\partial q}$ . Bien sûr, ces résultats ne dépendent pas de la représentation choisie !

### 13.6 Exponentielle du gradient

L'opérateur  $e^A$  est défini par la série entière :

$$e^A \stackrel{\text{déf}}{=} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{1}{n!} A^n . \tag{13.26}$$

Calculer le résultat de l'action de  $e^{a \frac{d}{dq}}$  sur une fonction analytique<sup>3</sup>  $\psi(q)$ .

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

$$e^{a \frac{d}{dq}} = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{1}{n!} \left( a \frac{d}{dq} \right)^n = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{a^n}{n!} \frac{d^n}{dq^n}, \text{ d'où :}$$

$$e^{a \frac{d}{dq}} \psi(q) = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{a^n}{n!} \frac{d^n \psi}{dq^n} .$$

On reconnaît à droite la série de Taylor d'une fonction analytique en  $q$ , égale à  $\psi(q+a)$ , d'où :

$$e^{a \frac{d}{dq}} \psi(q) = \psi(q+a)$$

<sup>3</sup>Une fonction analytique est infiniment dérivable.



### 13.8 Identité de Glauber

Soit deux opérateurs  $A$  et  $B$  commutant avec leur commutateur :

$$[A, B] = C, \quad [A, C] = [B, C] = 0. \tag{13.29}$$

1. On définit l'opérateur  $F(z)$  :

$$F(z) \stackrel{\text{def}}{=} e^{zA} e^{zB}. \tag{13.30}$$

Écrire l'équation différentielle satisfaite par  $F(z)$ .

2. Expliciter le commutateur  $[B, A^n]$  et en déduire  $[B, e^{-zA}]$ , puis  $e^{zA} B e^{-zA}$ .

3. En justifiant la procédure utilisée, intégrer l'équation différentielle pour  $F(z)$  et montrer finalement que :

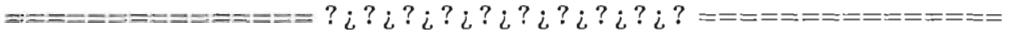
$$F(z) = e^{z(A+B)} e^{\frac{1}{2}z^2 [A, B]}. \tag{13.31}$$

4. En déduire l'identité de Glauber, vraie pour deux opérateurs  $A$  et  $B$  commutant avec leur commutateur :

$$e^{A+B} = e^A e^B e^{-\frac{1}{2}[A, B]}. \tag{13.32}$$

5. Citer un exemple d'un couple du genre  $(A, B)$ .

6. En supposant que  $A(t)$  et sa dérivée  $\frac{dA}{dt}$  satisfont la condition (13.29), calculer  $\frac{d}{dt} e^{A(t)}$ . Appliquer ces résultats au cas où  $A(t) = f(t)p + g(t)q$ ,  $[q, p] = i\hbar \mathbf{1}$ ,  $f$  et  $g$  étant deux fonctions numériques.



Dans la suite,  $A$  et  $B$  sont deux opérateurs commutant avec leur commutateur :

$$[A, B] = C, \quad [A, C] = [B, C] = 0. \tag{13.33}$$

Cette propriété est loin d'être banale, mais il existe des couples de ce genre jouant un rôle central en Mécanique quantique :  $q$  et  $p$  ou, de façon équivalente,  $a$  et  $a^\dagger$ .

1. Pour trouver l'équation différentielle satisfaite par l'opérateur  $F(z)$ , on calcule  $F'(z) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{d}{dz} e^{zA} e^{zB}$ . Suivant (13.20), on a  $F'(z) = A e^{zA} e^{zB} + e^{zA} e^{zB} B$ , c'est-à-dire :

$$F'(z) = A F(z) + F(z) B$$

2. On a  $[B, A^n] = -nA^{n-1}C = -nCA^{n-1}$ , d'où :

$$[B, e^{-zA}] = zC e^{-zA}$$

En développant, il vient  $B e^{-zA} - e^{-zA} B = zC e^{-zA}$  ; multipliant à gauche par  $e^{zA}$ , on trouve  $e^{zA} B e^{-zA} - B = z e^{zA} C e^{-zA} = zC$  - la dernière égalité venant du fait que  $A$  et  $C$  commutent - d'où :

$$e^{zA} B e^{-zA} = B + zC$$

3. Comme  $B$  et  $e^{zB}$  commutent, l'équation différentielle pour  $F(z)$  est aussi

$$F'(z) = Ae^{zA} e^{zB} + e^{zA} B e^{zB} ;$$

on écrit le second terme de droite  $e^{zA} B e^{-zA} e^{zA} e^{zB} \equiv e^{zA} B e^{-zA} F(z)$ , d'où

$$F'(z) = (A + B + Cz)F(z) .$$

$A$  et  $B$  commutant avec  $C$ , il en va de même de leur somme  $A + B$  : dans l'équation différentielle, les objets commutent tous<sup>4</sup> et on peut calculer comme avec des nombres. Dès lors, l'intégration de l'équation différentielle est élémentaire et donne  $F(z) = e^{(A+B)z + C \frac{z^2}{2}} F(0)$ . De toute évidence,  $F(0) = 1$ , d'où finalement<sup>5</sup> :

$$e^{zA} e^{zB} = e^{(A+B)z + C \frac{z^2}{2}} = e^{(A+B)z} e^{C \frac{z^2}{2}}$$

4. L'identité de Glauber, vraie pour deux opérateurs  $A$  et  $B$  commutant avec leur commutateur, s'en déduit en prenant  $z = 1$  :

$$e^A e^B = e^{A+B} e^{\frac{1}{2}[A, B]} \iff e^{A+B} = e^A e^B e^{-\frac{1}{2}[A, B]} \quad (13.34)$$

5. Exemples de couple du genre  $(A, B)$  ;  $q$  et  $p$ ,  $a$  et  $a^\dagger$ , puisque dans les deux cas le commutateur est proportionnel à l'identité 1.

6. Par définition,  $\frac{d}{dt} e^{A(t)} = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\delta t} [e^{A(t+\delta t)} - e^{A(t)}]$ . En notant  $\frac{dA}{dt} \equiv A'$ , on a  $e^{A(t+\delta t)} = e^{A(t) + \delta t A'(t) + \mathcal{O}(\delta t^2)} = e^{A(t) + \delta t A'(t)} [1 + \mathcal{O}(\delta t^2)]$ . Suivant l'identité de Glauber (13.34),  $e^{A(t) + \delta t A'(t)} = e^{A(t)} e^{\delta t A'(t)} e^{-\frac{1}{2} \delta t [A(t), A'(t)]}$ . D'où :

$$\lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\delta t} [e^{A(t+\delta t)} - e^{A(t)}] = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\delta t} e^{A(t)} \left[ e^{\delta t A'(t)} e^{-\frac{1}{2} \delta t [A(t), A'(t)]} [1 + \mathcal{O}(\delta t^2)] - 1 \right]$$

soit :

$$[A, [A, A']] = [A', [A, A']] = 0 \implies \frac{d}{dt} e^{A(t)} = e^{A(t)} \left( A'(t) - \frac{1}{2} [A(t), A'(t)] \right)$$

Avec  $A(t) = f(t)p + g(t)q$ , on trouve :

$$\frac{d}{dt} e^{f(t)p + g(t)q} = e^{f(t)p + g(t)q} \left( f'(t)p + g'(t)q + \frac{i\hbar}{2} [f(t)g'(t) - g(t)f'(t)] \right)$$

<sup>4</sup>En la circonstance, on parle parfois de "q-nombres", pour dire qu'ils commutent quoiqu'étant des objets quantiques.

<sup>5</sup>En raison de la commutation de  $A$  et  $B$  avec  $C$ , on peut ici séparer les exponentielles.



Montrer que :

$$P_i^2 = P_i, \quad P_i P_j = 0 \quad \text{si } i \neq j, \quad P_i^\dagger = P_i. \quad (13.36)$$

Un tel opérateur, idempotent et hermitique, est appelé *projecteur*.

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

Par la définition de  $P_i$ , on a  $P_i^2|\psi\rangle = P_i[(|e_i\rangle, |\psi\rangle)|e_i\rangle] = (|e_i\rangle, |\psi\rangle)P_i|e_i\rangle$ , la deuxième égalité venant du fait que  $(|e_i\rangle, |\psi\rangle)$  est un scalaire et que  $P_i$  est linéaire. Maintenant, la définition de  $P_i$  donne  $P_i|e_i\rangle = (|e_i\rangle, |e_i\rangle)|e_i\rangle = |e_i\rangle$ , d'où finalement :

$$P_i^2|\psi\rangle = (|e_i\rangle, |\psi\rangle)|e_i\rangle \equiv P_i|\psi\rangle \quad \forall |\psi\rangle \quad \iff \quad \boxed{P_i^2 = P_i}$$

$P_i P_j|\psi\rangle = P_i(|e_j\rangle, |\psi\rangle)|e_j\rangle = (|e_j\rangle, |\psi\rangle)P_i|e_j\rangle = (|e_j\rangle, |\psi\rangle)(|e_j\rangle, |e_i\rangle)|e_i\rangle = 0$  puisque le deuxième facteur est nul. Ceci est vrai quel que soit  $|\psi\rangle$ , donc :

$$\boxed{P_i P_j = 0 \quad (i \neq j)}$$

Par définition de l'adjoint d'un opérateur, on a  $(P_i^\dagger|\phi\rangle, |\psi\rangle) = (|\phi\rangle, P_i|\psi\rangle)$ . En appliquant la définition de  $P_i$ , ce dernier produit scalaire est :

$$(|\phi\rangle, (|e_i\rangle, |\psi\rangle)|e_i\rangle) = (|e_i\rangle, |\psi\rangle)(|\phi\rangle, |e_i\rangle).$$

Par ailleurs  $(P_i|\phi\rangle, |\psi\rangle) = (|\psi\rangle, P_i|\phi\rangle)^* = (|\psi\rangle, (|e_i\rangle, |\phi\rangle)|e_i\rangle)^* = (|e_i\rangle, |\phi\rangle)^*(|\psi\rangle, |e_i\rangle)^*$ . En renversant les produits scalaires, ceci est égal à  $(|e_i\rangle, |\psi\rangle)(|\phi\rangle, |e_i\rangle)$ , ce qui démontre l'égalité :

$$\boxed{P_i^\dagger = P_i}$$

## 13.11 Résolvante

Soit  $H$  un Hamiltonien d'états propres  $|E_n\rangle$ , et  $f(z)$  une fonction dotée de toutes les propriétés souhaitables.

1. Expliquer pourquoi on peut écrire :

$$f(H) = \sum_n |E_n\rangle f(E_n) \langle E_n|. \quad (13.37)$$

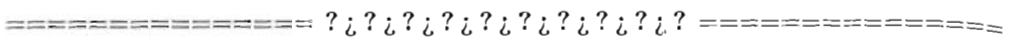
2. La *résolvante* de  $H$  est définie comme :

$$G(z) \stackrel{\text{def}}{=} (z\mathbf{1} - H)^{-1} \equiv \frac{1}{z\mathbf{1} - H}. \quad (13.38)$$

- (a) Écrire la relation précise entre  $G(z)$  et la transformée de Laplace du propagateur avancé  $U_+(t) \stackrel{\text{def}}{=} \Theta(t)U(t)$ , où  $\Theta(t)$  est la fonction échelon-unité.
- (b) Montrer<sup>6</sup> que le projecteur  $P_n \stackrel{\text{def}}{=} |E_n\rangle\langle E_n|$  peut s'écrire :

$$P_n = \frac{1}{2i\pi} \int_{C_n} \frac{1}{z\mathbf{1} - H} dz, \tag{13.39}$$

où  $C_n$  est une petite boucle entourant exclusivement la valeur propre  $E_n$ .



1. On a vu que si  $\Omega$  a pour valeurs et vecteurs propres  $(\omega_n, |\omega_n\rangle)$ , l'opérateur  $f(\Omega)$  a les mêmes vecteurs propres et des valeurs propres égales à  $f(\omega_n)$ . Si donc  $H$  a les vecteurs propres  $|E_n\rangle$ , la décomposition spectrale de  $f(H)$  est :

$$f(H) = \sum_n |E_n\rangle f(E_n)\langle E_n|.$$

2. (a) La transformée de Laplace du propagateur avancé  $U_+(t) \stackrel{\text{def}}{=} \Theta(t)U(t)$  est :

$$\mathcal{L}[U](Z) \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^{+\infty} e^{-Zt} e^{\frac{1}{i\hbar}Ht} dt = \frac{1}{Z\mathbf{1} - \frac{1}{i\hbar}H}$$

d'où :

$$G(z) = \frac{1}{i\hbar} \mathcal{L}[U]\left(\frac{z}{i\hbar}\right)$$

(b) La décomposition spectrale de  $G(z)$  est :

$$G(z) = \sum_{n'} |E_{n'}\rangle \frac{1}{z - E_{n'}} \langle E_{n'}| \equiv \sum_{n'} \frac{1}{z - E_{n'}} P_{n'}.$$

Si on intègre membre à membre le long d'une petite boucle entourant exclusivement la valeur propre  $E_n$ , le théorème des résidus (ou le théorème de Cauchy) montre que seul le terme  $n' = n$  de la somme contribue et vaut  $2i\pi \text{Res}\left[\frac{1}{z - E_n} P_n, E_n\right] = 2i\pi P_n$ , d'où  $\int_{C_n} G(z) dz = 2i\pi |E_n\rangle\langle E_n|$  et :

$$P_n = \frac{1}{2i\pi} \int_{C_n} \frac{1}{z\mathbf{1} - H} dz$$

---

<sup>6</sup>Penser au théorème des résidus.

# Évolution temporelle d'un système quantique

## 14.1 Perturbation de Dirac

Le Hamiltonien d'un système est égal à :

$$H(t) = \begin{cases} H_0 & \forall |t| > \delta t/2 \\ H_0 + \frac{\tau}{\delta t} V & \forall |t| < \delta t/2 \end{cases} ,$$

où  $\tau$  est un temps fixe ; dans la limite  $\delta t \rightarrow 0$ , ceci correspond à une perturbation  $V$  impulsionnelle.

1. Soit  $U(t_1, t_0)$  l'opérateur d'évolution associé à  $H(t)$ . Pour  $t_0 < -\frac{\delta t}{2}$  et  $t_1 > +\frac{\delta t}{2}$ , écrire  $U(t_1, t_0)$  sous la forme d'un produit de trois facteurs.
2. En déduire  $U(t_1, t_0)$  dans la limite  $\delta t \rightarrow 0$ .

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

1. En décomposant l'évolution par intervalles où le Hamiltonien est constant en temps, on a ( $t_0 < -\delta t/2, t_1 > \delta t/2$ )

$$U(t_1, t_0) = e^{\frac{1}{i\hbar} H_0(t_1 - \frac{\delta t}{2})} e^{\frac{1}{i\hbar} (H_0 + \frac{\tau}{\delta t} V) \delta t} e^{\frac{1}{i\hbar} H_0(-\frac{\delta t}{2} - t_0)}$$

2. Dans la limite  $\delta t \rightarrow 0$ , on a :

$$U(t_1, t_0) = e^{\frac{1}{i\hbar} H_0 t_1} e^{\frac{1}{i\hbar} \tau V} e^{-\frac{1}{i\hbar} H_0 t_0} \tag{14.1}$$

## 14.2 Mesure de la position et de l'impulsion d'une particule libre (suite)

On en revient à la situation décrite dans le problème 12.7 p. 233, et on se place à un instant  $t$  postérieur à la mesure de  $p$  ayant produit l'état (12.11).

1. À l'aide des équations de Heisenberg, exprimer la valeur moyenne de la position à l'instant  $t$ ,  $\langle x \rangle(t)$ , en fonction de  $p_0$ ,  $m$  et  $t$ .
2. Montrer que l'incertitude sur la position est infinie.
3. À l'instant  $t_1 > 0$ , on fait une mesure de position, et on trouve  $x_0$  à  $\delta x$  près. L'état issu de cette mesure est :

$$\Psi(p, t_1 = 0+) = \begin{cases} C' & \text{si } |x - x_0| < \delta x/2 \\ 0 & \text{si } |x - x_0| > \delta x/2 \end{cases}, \quad (14.2)$$

où  $C'$  est une constante. Quelle est à tout instant  $t' > t_1$  l'incertitude sur l'impulsion<sup>1</sup> ?

===== ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? =====

1. Pour la particule libre, les équations de Heisenberg sont  $\dot{x}_H(t) = \frac{p_H}{m}$  et  $\dot{p}_H(t) = 0$ . Comme l'impulsion est constante,  $p_H(t) = p$ , l'équation de la position s'intègre immédiatement et donne  $x_H(t) = \frac{p}{m}t + x$ . En prenant les valeurs moyennes sur l'état initial prescrit, on a :

$$\langle x \rangle(t) = \frac{\langle p \rangle}{m}t + \langle x \rangle$$

2. En prenant l'état issu de la mesure de  $p$  comme précisé dans le problème 12.7, on a  $\langle p \rangle = p_0$  et  $\langle x \rangle = 0$ , d'où  $\langle x \rangle(t) = \frac{\langle p_0 \rangle}{m}t$ .

En élevant au carré l'expression de  $x_H(t)$ , on obtient  $x_H^2(t) = \frac{p^2}{m^2}t^2 + \frac{t}{m}(px + xp) + x^2$ , d'où l'écart quadratique  $\Delta x^2$  :

$$\Delta x^2(t) = \frac{\langle p^2 \rangle}{m^2}t^2 + \frac{t}{m}\langle px + xp \rangle + \langle x^2 \rangle - \left(\frac{\langle p_0 \rangle}{m}t\right)^2 = \frac{\Delta p^2}{m^2}t^2 + \frac{t}{m}\langle px + xp \rangle + \langle x^2 \rangle.$$

Pour cet état,  $\langle x^2 \rangle = +\infty$ , d'où  $\Delta x(t) = +\infty$  (voir problème 12.7 p. 233).

3. L'impulsion étant une constante du mouvement,  $\Delta p$  a la même valeur à tout instant postérieur à la mesure de position. Il suffit donc de calculer  $\Delta p$  dans l'état issu de cette mesure, soit :

$$\Psi(p, t_1 = 0+) = \begin{cases} C' & \text{si } |x - x_0| < \delta x/2 \\ 0 & \text{si } |x - x_0| > \delta x/2 \end{cases},$$

<sup>1</sup>Il est possible de répondre à cette question sans effectuer aucun nouveau calcul ; donner une argumentation claire et précise.

où  $C'$  est une constante. Or, on sait que pour un créneau en impulsion, l'incertitude  $\Delta x$  est infinie ; ici, on a un créneau en  $x$ , donc, par dualité, l'incertitude en impulsion  $\Delta p$  est infinie :  $\Delta p(t > t_1) = \Delta p(t_1 + 0) = +\infty$ .

### 14.3 Particule dans un champ constant

Une particule chargée (masse  $m$ , charge  $q$ ) est située dans un champ électrique de module  $\mathcal{E}$ , constant et uniforme.

1. Former le Hamiltonien  $H$ .
2. Écrire les équations de Heisenberg pour la coordonnée  $x$  et l'impulsion  $p$ , et les intégrer.
3. En déduire les valeurs moyennes  $\langle x \rangle(t)$  et  $\langle p \rangle(t)$  en fonction de leurs valeurs initiales<sup>2</sup>.
4. Trouver les écarts quadratiques  $\Delta x^2(t)$  et  $\Delta p^2(t)$ . Tracer le rapport  $\frac{\Delta x(t)}{\langle x \rangle(t)}$  et conclure (comparer à la particule libre).
5. Expliciter les résultats précédents pour l'état initial suivant<sup>3</sup> :

$$\Psi(x, t = 0) = C \frac{e^{ik_0 x}}{x^2 + a^2} \quad (14.3)$$

6. On se place maintenant en représentation- $p$ .
  - (a) Écrire l'équation de Schrödinger pour la fonction  $\Phi(p, t)$ , et en trouver la solution connaissant l'état de départ  $\Phi(p, 0)$ .
  - (b) Utiliser la formule de Glauber (voir problème 13.8 p. 254), ou certains résultats des exercices 13.1 p. 241, pour expliciter le produit d'opérateurs  $e^{\frac{1}{\hbar} x_0 p} e^{-\frac{1}{\hbar} p_0 x} e^{-\frac{1}{\hbar} x_0 p}$ .
  - (c) Avec ces résultats, identifier l'opérateur  $U(t)$  et vérifier qu'il est égal à  $e^{\frac{1}{i\hbar} H t}$ .
7. On veut comparer les densités de probabilités  $\rho(x, t)$  de présence avec et sans champ appliqué, à partir du même état de départ. Montrer qu'elles sont reliées par :

$$\rho_{\mathcal{E}}(x, t) = \rho_{\mathcal{E}=0}(x - \xi(t), t) \quad (14.4)$$

et interpréter  $\xi(t)$ .

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

<sup>2</sup>Comment ces expressions se simplifient-elles si la fonction d'onde de l'état initial  $\psi(x, t = 0)$  est paire et réelle ?

<sup>3</sup>Cette fonction d'onde a déjà été étudiée dans le problème 10.2 p. 187.

1. Avec un champ électrique constant de module  $\mathcal{E}$  dirigé le long de  $Ox$ , le potentiel électrostatique est  $U(x) = -\mathcal{E}x + C^{\text{ste}}$  ; l'énergie de la particule est  $qU(x)$ , d'où le Hamiltonien (à une constante additive près) :

$$H = \frac{p^2}{2m} - q\mathcal{E}x$$

2. L'équation de Heisenberg pour  $x$  est  $i\hbar\dot{x}_H = [x_H, H] = [x, \frac{p^2}{2m}]_H = i\hbar\frac{p_H}{m}$  ; celle pour le moment conjugué est  $i\hbar\dot{p}_H = [p_H, H] = [p, -q\mathcal{E}x]_H = +i\hbar q\mathcal{E}$ , soit<sup>4</sup> :

$$\dot{x}_H = \frac{p_H}{m} \quad \dot{p}_H = q\mathcal{E}$$

On en déduit :

$$p_H(t) = q\mathcal{E}t + p$$

où  $p$  est l'impulsion au sens de Schrödinger ; cela étant obtenu, l'intégration pour  $x$  est immédiate :

$$x_H(t) = \frac{q\mathcal{E}t^2}{2m} + \frac{p}{m}t + x$$

où  $x$  désigne l'opérateur position au sens de Schrödinger.

3. Les valeurs moyennes à l'instant  $t$  s'obtiennent en prenant les moyennes des expressions de Heisenberg sur l'état initial prescrit :

$$\langle x \rangle(t) = \frac{q\mathcal{E}t^2}{2m} + \frac{\langle p \rangle}{m}t + \langle x \rangle \quad \langle p \rangle(t) = q\mathcal{E}t + \langle p \rangle$$

Si la fonction d'onde initiale  $\psi(x, t = 0)$  est paire,  $\langle x \rangle = 0$  ; si elle est réelle,  $\langle p \rangle = 0$ .

4. La valeur moyenne du carré de la position à l'instant  $t$  s'obtient en formant le carré  $x_H^2(t)$  et en en prenant la moyenne sur l'état initial :

$$\langle x^2 \rangle(t) = \left( \frac{q\mathcal{E}t^2}{2m} \right)^2 + \frac{\langle p^2 \rangle}{m^2}t^2 + \langle x^2 \rangle + \frac{q\mathcal{E}t^3}{m^2}\langle p \rangle + \frac{q\mathcal{E}t^2}{m}\langle x \rangle + \frac{t}{m}\langle xp + px \rangle .$$

Le carré de la moyenne de  $x$  est :

$$(\langle x \rangle(t))^2 = \left( \frac{q\mathcal{E}t^2}{2m} \right)^2 + \frac{\langle p \rangle^2}{m^2}t^2 + \langle x \rangle^2 + \frac{q\mathcal{E}t^3}{m^2}\langle p \rangle + \frac{q\mathcal{E}t^2}{m}\langle x \rangle + \frac{2t}{m}\langle x \rangle\langle p \rangle$$

En faisant la différence, on trouve l'écart quadratique :

$$\Delta x^2(t) = \frac{\Delta p^2}{m^2}t^2 + \Delta x^2 + (\langle xp + px \rangle - 2\langle x \rangle\langle p \rangle) \frac{t}{m}$$

<sup>4</sup>On reconnaît la version quantique de  $v = \frac{p}{m}$  et  $\dot{p} = F$ .

$\Delta p^2(t)$  s'obtient de la même façon ; on trouve :

$$\Delta p^2(t) = \Delta p^2$$

L'impulsion n'est pas une constante, mais son écart quadratique l'est.

Aux grands temps, le rapport  $\frac{\Delta x(t)}{\langle x \rangle(t)}$  varie à peu près comme  $\frac{2}{q\mathcal{E}t} \sqrt{\langle p^2 \rangle}$  et tend donc vers zéro : tout paquet d'ondes uniformément accéléré se déplace plus vite qu'il ne s'étale.

5. Avec la fonction de départ  $\Psi(x, 0) = C \frac{e^{ik_0 x}}{x^2 + a^2}$ , on a<sup>5</sup>  $C = \sqrt{2a^3/\pi}$ ,  $\langle x \rangle = 0$ ,  $\Delta x = a$ ,  $\langle p \rangle = \hbar k_0$ ,  $\Delta p = \frac{\hbar}{a\sqrt{2}}$ ,  $\langle xp + px \rangle = 0$ , d'où :

$$\Delta x^2(t) = \frac{\hbar^2}{2m^2 a^2} t^2 + a^2 \quad \Delta p^2(t) = \frac{\hbar^2}{2a^2}$$

6. (a) En représentation- $p$ , l'équation de Schrödinger pour la fonction  $\Phi(p, t)$  est :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(p, t) = \frac{p^2}{2m} \Phi(p, t) - i\hbar q \mathcal{E} \frac{\partial}{\partial p} \Phi(p, t) .$$

Pour résoudre cette équation, on suit la même procédure que celle décrite dans le Tome I à propos de la représentation- $q$  section 10.2.3, et chapitre 14 :

- i. détermination des états stationnaires ;
- ii. écriture de la solution générale ;
- iii. calage sur la condition initiale donnée.

Posons donc  $\Phi_{\text{st}}(p, t) = e^{\frac{1}{i\hbar} E t} \phi(p)$ . Une telle fonction est (une) solution de l'équation de Schrödinger à condition que la fonction  $\phi(p)$  satisfasse l'équation aux valeurs propres  $\frac{p^2}{2m} \phi(p) - i\hbar q \mathcal{E} \frac{d}{dp} \phi(p) = E \phi(p)$ . Cette équation différentielle s'intègre immédiatement en  $\phi(p) = e^{\frac{1}{i\hbar q \mathcal{E}} (\frac{p^3}{6m} - E p)}$ , à un facteur multiplicatif près sans pertinence puisque l'on va former maintenant des combinaisons linéaires de ces solutions.

La solution générale de l'équation de Schrödinger est donc :

$$\Phi(p, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dE C(E) e^{\frac{1}{i\hbar q \mathcal{E}} (\frac{p^3}{6m} - E p)} e^{\frac{1}{i\hbar} E t} ,$$

où les coefficients  $c(E)$  sont pour l'instant quelconques.

Écrivons maintenant que cette fonction doit être en fait la descendante de la fonction prescrite  $\Phi(p, t = 0)$ , donnée :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} C(E) e^{\frac{1}{i\hbar q \mathcal{E}} (\frac{p^3}{6m} - E p)} dE = \Phi(p, 0) \iff \int_{-\infty}^{+\infty} C(E) e^{i \frac{p}{\hbar q \mathcal{E}} E} dE = e^{\frac{1}{\hbar q \mathcal{E}} \frac{p^3}{6m}} \Phi(p, 0) .$$

<sup>5</sup>Voir problème 10.2 p. 187.

Le premier membre est une intégrale de Fourier, portant sur les variables conjuguées  $E$  et  $\frac{p'}{\hbar q \mathcal{E}}$ . La transformation de Fourier inverse donne l'expression intégrale des coefficients  $C(E)$  :

$$C(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\left(\frac{p'}{\hbar q \mathcal{E}}\right) e^{-i \frac{p'}{\hbar q \mathcal{E}} E} e^{\frac{i}{\hbar q \mathcal{E}} \frac{p'^3}{6m}} \Phi(p', 0) .$$

Le report dans l'expression de la solution de  $\Phi(p, t)$  donne :

$$\Phi(p, t) = \frac{1}{2\pi \hbar q \mathcal{E}} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \int_{-\infty}^{+\infty} dp' e^{\frac{p^3 - p'^3}{6im \hbar q \mathcal{E}}} e^{\frac{i}{\hbar} E(t + \frac{p' - p}{q \mathcal{E}})} \Phi(p', 0) .$$

L'intégrale sur  $E$  est l'une des représentations de la fonction de Dirac<sup>6</sup> ; l'intégration effective sur  $E$  donne  $2\pi \delta((\hbar q \mathcal{E})^{-1}(p' - p + q \mathcal{E}t))$ . Se souvenant de  $\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x)$ , et effectuant l'intégration en  $p'$ , on trouve finalement :

$$\boxed{\Phi(p, t) = e^{\frac{1}{6im \hbar q \mathcal{E}} [p^3 - (p - q \mathcal{E}t)^3]} \Phi(p - q \mathcal{E}t, 0)} \quad (14.5)$$

On peut donner une autre forme, qui sera utile pour la suite. En développant l'argument de l'exponentielle, les termes en  $p^3$  se compensent ; puis en écrivant  $p^2 - q \mathcal{E}pt = (p - \frac{1}{2} q \mathcal{E}t)^2 - \frac{1}{4} (q \mathcal{E}t)^2$ , on obtient :

$$\Phi(p, t) = c \frac{(q \mathcal{E})^2 t^3}{24im \hbar} e^{\frac{i}{\hbar} \frac{1}{2m} (p - \frac{1}{2} q \mathcal{E}t)^2} \Phi(p - q \mathcal{E}t, 0) .$$

La fonction  $\Phi(p - q \mathcal{E}t, 0)$  est la translatée de  $\Phi(p, 0)$ , et peut donc s'écrire formellement<sup>7</sup> :

$$\Phi(p - q \mathcal{E}t, 0) = e^{\frac{i}{\hbar} q \mathcal{E}t x} \Phi(p, 0) ,$$

$x$  désignant toujours l'opérateur  $i \hbar \frac{\partial}{\partial p}$  ; pour la même raison, on a :

$$e^{\frac{i}{\hbar} \frac{1}{2m} (p - \frac{1}{2} q \mathcal{E}t)^2} = e^{\frac{i}{\hbar} \frac{q \mathcal{E}t x}{2}} e^{\frac{i}{\hbar} \frac{1}{2m} p^2} e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{q \mathcal{E}t x}{2}} ,$$

Il en résulte qu'au total, on a aussi :

$$\boxed{\Phi(p, t) = e^{\frac{(q \mathcal{E})^2 t^3}{24im \hbar}} e^{\frac{i}{2\hbar} q \mathcal{E}t x} e^{\frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2m}} e^{\frac{i}{2\hbar} q \mathcal{E}t x} \Phi(p, 0)} \quad (14.6)$$

Notons encore une autre forme possible de la solution  $\Phi(p, t)$  (voir (14.5)) :

$$\Phi(p, t) = e^{\frac{1}{6im \hbar q \mathcal{E}} [p^3 - (p - q \mathcal{E}t)^3]} e^{\frac{i}{\hbar} (-q \mathcal{E}x)t} \Phi(p, 0) ,$$

soit :

$$\boxed{\Phi(p, t) = e^{\frac{(q \mathcal{E})^2 t^3}{6im \hbar}} e^{\frac{i}{\hbar} (\frac{p^2}{2m} t - \frac{q \mathcal{E}}{2m} p t^2)} e^{\frac{i}{\hbar} (-q \mathcal{E}x)t} \Phi(p, 0)} \quad (14.7)$$

expression où l'on voit commencer à apparaître des fragments du Hamiltonien  $H = \frac{p^2}{2m} - q \mathcal{E}x$ .

<sup>6</sup>  $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik(x-x')} dk = 2\pi \delta(x-x')$ .

<sup>7</sup> Voir problème 13.6 p. 252, en transposant les rôles de la position et du moment conjugué.

- (b) Une expression du genre  $Ue^{i\Omega}U^\dagger$  peut aussi s'écrire  $e^{iU\Omega U^\dagger}$ , comme on le voit en développant cette dernière exponentielle en série et en vertu de  $U^\dagger U = 1$ . Appliquant ceci au produit d'opérateurs introduit dans l'énoncé, on voit que :

$$e^{\frac{i}{\hbar}x_0 p} e^{-\frac{i}{\hbar}p_0 x} e^{-\frac{i}{\hbar}x_0 p} = e^{-\frac{i}{\hbar}p_0 e^{\frac{i}{\hbar}x_0 p} x} e^{-\frac{i}{\hbar}x_0 p}.$$

En utilisant le développement (13.21), on a  $e^{\frac{i}{\hbar}x_0 p} x e^{-\frac{i}{\hbar}x_0 p} = x + x_0$  (les commutateurs d'ordre supérieur sont nuls), d'où, multipliant à droite par  $e^{\frac{i}{\hbar}x_0 p}$  :

$$\boxed{e^{\frac{i}{\hbar}x_0 p} e^{-\frac{i}{\hbar}p_0 x} = e^{-\frac{i}{\hbar}p_0(x+x_0)} e^{\frac{i}{\hbar}x_0 p}} \quad (14.8)$$

- (c) Dans l'expression (14.7), on peut développer la deuxième exponentielle et écrire :

$$\Phi(p, t) = e^{\frac{(q\mathcal{E})^2 t^3}{6im\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar}\frac{p^2}{2m}t} e^{\frac{i}{\hbar}\frac{q\mathcal{E}}{2m}pt^2} e^{\frac{i}{\hbar}q\mathcal{E}xt} \Phi(p, 0).$$

En utilisant (14.8) avec  $x_0 = \frac{q\mathcal{E}t^2}{2m}$  et  $p_0 = q\mathcal{E}t$ , il vient :

$$e^{\frac{i}{\hbar}\frac{p^2}{2m}t} e^{\frac{i}{\hbar}\frac{q\mathcal{E}}{2m}pt^2} e^{\frac{i}{\hbar}q\mathcal{E}xt} = e^{\frac{i}{\hbar}\frac{(q\mathcal{E})^2}{2m}t^3} e^{\frac{i}{\hbar}\frac{p^2}{2m}t} e^{\frac{i}{\hbar}q\mathcal{E}tx} e^{\frac{i}{\hbar}\frac{q\mathcal{E}t^2}{2m}p}. \quad (14.9)$$

Le produit des deux exponentielles du milieu se transforme en utilisant la formule de Glauber (13.34) sous la forme  $e^A e^B = e^{A+B} e^{+\frac{1}{2}[A, B]}$  ; le facteur venant du commutateur donne un terme linéaire en  $p$ , qui se compense très exactement avec l'exponentielle située le plus à droite dans le second membre de (14.9). Au total, on obtient :

$$\boxed{\Phi(p, t) = e^{\frac{i}{\hbar}(\frac{p^2}{2m} - q\mathcal{E}x)t} \Phi(p, 0) \equiv e^{\frac{i}{\hbar}Ht} \Phi(p, 0)}$$

comme il se doit.

Donnons une autre démonstration de ce résultat. Repartons de l'expression (14.5), qui s'écrit aussi :

$$\Phi(p, t) = e^{-i\frac{p^3}{6m\hbar q\mathcal{E}}} e^{i\frac{1}{6m\hbar q\mathcal{E}}(p - q\mathcal{E}t)^3} \Phi(p - q\mathcal{E}t, 0);$$

les deux facteurs de droite étant les translatés de  $q\mathcal{E}t$ , résultant donc de l'action de l'opérateur  $e^{\frac{i}{\hbar}q\mathcal{E}xt}$ , on a aussi :

$$\Phi(p, t) = e^{-i\frac{p^3}{6m\hbar q\mathcal{E}}} e^{\frac{i}{\hbar}q\mathcal{E}xt} e^{i\frac{p^3}{6m\hbar q\mathcal{E}}} \Phi(p, 0).$$

En utilisant maintenant<sup>8</sup>  $e^{-i\alpha p^3} x e^{i\alpha p^3} = x - 3\hbar\alpha p^2$ , on voit immédiatement que l'opérateur agissant sur  $\Phi(p, 0)$  n'est autre que  $e^{\frac{i}{\hbar}(\frac{p^2}{2m} - q\mathcal{E}x)t}$ , soit  $e^{\frac{i}{\hbar}Ht}$ .

7. Il s'agit de comparer les densités de probabilités  $\rho(x, t)$  de présence avec et sans champ, à partir du même état de départ,  $\Phi(p, 0)$ . Pour cela repartons de l'expression (14.6) ; l'état en champ nul issu de  $\Phi(p, 0)$  est  $\Phi_{\mathcal{E}=0}(p, t) = e^{\frac{i}{\hbar}\frac{p^2}{2m}t} \Phi(p, 0)$ , d'où à l'envers  $\Phi(p, 0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{p^2}{2m}t} \Phi_{\mathcal{E}=0}(p, t)$ . Reportant ceci dans (14.6), il vient :

$$\Phi(p, t) = e^{\frac{(q\mathcal{E})^2 t^3}{24im\hbar}} e^{\frac{i}{2\hbar}q\mathcal{E}tx} e^{\frac{i}{\hbar}\frac{p^2}{2m}t} e^{\frac{i}{2\hbar}q\mathcal{E}tx} e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{p^2}{2m}t} \Phi_{\mathcal{E}=0}(p, t).$$

<sup>8</sup>Cette égalité se démontre aisément en utilisant le développement (13.21) d'un opérateur transformé.

Utilisant  $e^{-i\alpha p^2} x e^{i\alpha p^2} = x - 2\alpha\hbar p$ , le produit des trois exponentielles de droite vaut  $e^{i\frac{q\mathcal{E}t}{2\hbar}(x - \frac{p}{m}t)}$ , d'où :

$$\Phi(p, t) = e^{i\frac{(q\mathcal{E})^2 t^3}{24\hbar m}} e^{\frac{i}{2\hbar} q\mathcal{E}tx} e^{\frac{i}{2\hbar} q\mathcal{E}t(x - \frac{p}{m}t)} \Phi_{\mathcal{E}=0}(p, t) .$$

Les deux exponentielles de droite contiennent des opérateurs qui commutent avec leur commutateur ; on peut donc appliquer la formule de Glauber (13.34) dans le sens  $e^A e^B = e^{A+B} e^{\frac{1}{2}[A, B]}$  et écrire :

$$e^{\frac{i}{2\hbar} q\mathcal{E}tx} e^{\frac{i}{2\hbar} q\mathcal{E}t(x - \frac{p}{m}t)} = e^{\frac{i}{\hbar} (q\mathcal{E}tx - \frac{q\mathcal{E}p}{2m}t^2)} e^{\frac{1}{2} \left( \frac{iq\mathcal{E}t}{2\hbar} \right)^2 [x, x - \frac{p}{m}t]} ,$$

d'où :

$$\Phi(p, t) = e^{i\frac{(q\mathcal{E})^2 t^3}{12m\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar} q\mathcal{E}t(x - \frac{p}{2m}t)} \Phi_{\mathcal{E}=0}(p, t) .$$

Appliquons à nouveau la formule de Glauber , dans le sens  $e^{A+B} = e^A e^B e^{-\frac{1}{2}[A, B]}$ , avec  $A = -i\hbar^{-1}q\mathcal{E}\frac{p}{2m}t^2$  et  $B = i\hbar^{-1}q\mathcal{E}tx$  ; il vient :

$$\Phi(p, t) = e^{i\frac{(q\mathcal{E})^2 t^3}{3m\hbar}} e^{-\frac{i}{\hbar} q\mathcal{E}\frac{p}{2m}t^2} e^{\frac{i}{\hbar} q\mathcal{E}tx} \Phi_{\mathcal{E}=0}(p, t) = e^{i\frac{(q\mathcal{E})^2 t^3}{3m\hbar}} e^{-\frac{i}{\hbar} q\mathcal{E}\frac{p}{2m}t^2} \Phi_{\mathcal{E}=0}(p - q\mathcal{E}t, t) .$$

On peut maintenant écrire la fonction d'onde en représentation- $q$  en présence du champ  $\mathcal{E}$  :

$$\Psi_{\mathcal{E}}(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{i}{\hbar} px} e^{i\frac{(q\mathcal{E})^2 t^3}{3m\hbar}} e^{-\frac{i}{\hbar} q\mathcal{E}\frac{p}{2m}t^2} \Phi_{\mathcal{E}=0}(p - q\mathcal{E}t, t) dp ;$$

posant  $p' = p - q\mathcal{E}t$ , on a :

$$\Psi_{\mathcal{E}}(x, t) = e^{i\frac{(q\mathcal{E})^2 t^3}{3m\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar} q\mathcal{E}t(x - \frac{q\mathcal{E}}{2m}t^2)} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{i}{\hbar} (x - \frac{q\mathcal{E}}{2m}t^2)p'} \Phi_{\mathcal{E}=0}(p', t) dp' ,$$

soit :

$$\boxed{\Psi_{\mathcal{E}}(x, t) = e^{-i\frac{(q\mathcal{E})^2 t^3}{3m\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar} q\mathcal{E}tx} \Psi_{\mathcal{E}=0}\left(x - \frac{q\mathcal{E}}{2m}t^2, t\right)}$$

Les densités  $\rho_{\mathcal{E}}(x, t)$  et  $\rho_{\mathcal{E}=0}(x - \xi(t), t)$  sont les modules carrés  $|\Psi_{\mathcal{E}}(x, t)|^2$  et  $|\Psi_{\mathcal{E}=0}(x, t)|^2$  respectivement ; on a bien :

$$\boxed{\rho_{\mathcal{E}}(x, t) = \rho_{\mathcal{E}=0}(x - \xi(t), t)}$$

avec  $\xi(t) = \frac{q\mathcal{E}}{2m}t^2$ , abscisse d'une particule uniformément accélérée par la force  $q\mathcal{E}$ . Ainsi, avec un même état initial, le paquet d'ondes accéléré est, à l'instant  $t$ , le paquet d'ondes non accéléré translaté en bloc de l'abscisse  $\xi(t)$  : l'élargissement (aux grands temps) augmente comme  $t$ , l'abscisse moyenne comme  $t^2$  : comme noté plus haut (question 4), le paquet accéléré se déplace plus vite qu'il ne s'étale.



Si donc on fait une mesure d'énergie à  $t = 0+$ , la probabilité  $P(\mathcal{E})$  d'obtenir l'énergie fondamentale est  $|\langle \psi_{n=0, \mathcal{E}} | \psi_0 \rangle|^2$ , soit le module carré de l'intégrale :

$$\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}(x-x_0)^2} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} ;$$

cette intégrale gaussienne se calcule sans peine, et on trouve :

$$P(\mathcal{E}) = e^{-\frac{q^2 \mathcal{E}^2}{2m\hbar\omega^3}} \equiv e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x_0^2}$$

Le recouvrement des deux gaussiennes a une variation gaussienne par rapport à leur distance (la convolution de deux gaussiennes est une gaussienne).

- Si  $t < 0$ , on a  $U(t, t_0) = e^{\frac{i}{\hbar}H_0(t-t_0)}$  ; si  $t > 0$ ,  $U(t, t_0) = e^{\frac{i}{\hbar}Ht} e^{\frac{i}{\hbar}H_0(-t_0)}$ . À  $t > 0$ ,  $U(t, t_0)$  ne dépend pas seulement de la différence  $t - t_0$  puisqu'il n'y a pas invariance par translation dans le temps (il y a bel et bien un instant remarquable, celui où le Hamiltonien change soudainement).
- Dans la suite, on suppose  $t > 0$  :  $U(t, t_0) = U(t)U_0(-t_0)$ , où  $U(t) \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} e^{\frac{i}{\hbar}Ht}$  et  $U_0(t) \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} e^{\frac{i}{\hbar}H_0t}$  ; remplaçant chaque facteur par sa décomposition spectrale, on a :

$$U(t, t_0) = \left( \sum_n |\psi_{n, \mathcal{E}} \rangle c_{i\hbar}^{(n+\frac{1}{2})\hbar\omega - \Delta E} |\langle \psi_{n, \mathcal{E}}| \right) \left( \sum_m |\psi_m \rangle e^{-\frac{t_0}{\hbar}(m+\frac{1}{2})\hbar\omega} \langle \psi_m| \right) ,$$

avec toujours  $\Delta E = \frac{(q\mathcal{E})^2}{2m\omega^2}$ , d'où:

$$U(t, t_0) = e^{\frac{i}{\hbar}\Delta E t} e^{-i\frac{\omega}{2}(t-t_0)} \sum_{n,m} |\psi_{n, \mathcal{E}} \rangle \langle \psi_{n, \mathcal{E}} | \psi_m \rangle \langle \psi_m | e^{i\omega(mt_0 - nt)}$$

Le développement de  $|\Psi(t)\rangle$ , descendant de l'état fondamental en l'absence de champ à  $t_0$ , est donc :

$$|\Psi(t)\rangle = U(t, t_0)|\psi_0\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}\Delta E t} e^{-i\frac{\omega}{2}(t-t_0)} \sum_n |\psi_{n, \mathcal{E}} \rangle \langle \psi_{n, \mathcal{E}} | \psi_0 \rangle e^{-in\omega t} .$$

- La valeur moyenne de l'énergie à  $t > 0$  est  $\langle E \rangle = \langle \Psi(t) | H | \Psi(t) \rangle$ , soit :

$$\langle E \rangle = \sum_n E_{n, \mathcal{E}} \langle \psi_0 | \psi_{n, \mathcal{E}} \rangle \langle \psi_{n, \mathcal{E}} | \psi_0 \rangle \equiv \sum_n E_{n, \mathcal{E}} P_n(\mathcal{E}) , \quad P_n(\mathcal{E}) = |\langle \psi_{n, \mathcal{E}} | \psi_0 \rangle|^2$$

$P_{n=0}(\mathcal{E})$  n'est autre que la probabilité  $P(\mathcal{E})$  trouvée en 1.

- L'opérateur  $\mathcal{T}(x_0) \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} e^{-\frac{i}{\hbar}x_0 p}$  est tel que  $(\mathcal{T}(x_0))^\dagger = e^{+\frac{i}{\hbar}x_0 p^\dagger} = e^{+\frac{i}{\hbar}x_0 p}$  puisque  $x_0$  est réel et que  $p$  est hermitique. On a  $e^{-\frac{i}{\hbar}x_0 p} e^{+\frac{i}{\hbar}x_0 p} = \mathbf{1}$ , d'où  $(\mathcal{T}(x_0))^\dagger = (\mathcal{T}(x_0))^{-1}$ , montrant que  $\mathcal{T}(x_0)$  est unitaire.

En remplaçant  $p$  par  $-i\hbar\frac{d}{dx}$  et en développant l'exponentielle en série, on voit que  $\mathcal{T}(x_0)f(x)$  est la série de Taylor de  $f(x)$ , d'où :

$$\mathcal{T}(x_0)f(x) = f(x - x_0)$$

$\mathcal{T}(x_0)$  est l'opérateur de translation dans l'espace des états, représentant la translation de  $x_0$ ,  $T(x_0)$ , dans l'espace physique.

6. On a donc  $|\psi_{n,\varepsilon}\rangle = \mathcal{T}(x_0)|\psi_n\rangle$ , d'où  $H\mathcal{T}(x_0)|\psi_n\rangle = E_{n,\varepsilon}\mathcal{T}(x_0)|\psi_n\rangle$ . Les énergies en présence du champ étant  $E_{n,\varepsilon} = E_n - \Delta E$ , on en déduit :

$$\mathcal{T}^{-1}(x_0)H\mathcal{T}(x_0)|\psi_n\rangle = (E_n - \Delta E)|\psi_n\rangle \equiv H_0|\psi_n\rangle - \Delta E|\psi_n\rangle ,$$

quel que soit  $|\psi_n\rangle$ , d'où :

$$H = \mathcal{T}H_0\mathcal{T}^\dagger - \Delta E\mathbf{1}$$

## 14.5 Intrication de deux systèmes

Soit deux particules discernables<sup>10</sup> de même masse  $m$ , sans interaction mutuelle, confinées par un certain puits de potentiel. Le Hamiltonien  $H(1, 2)$  est donc de la forme :

$$H(1, 2) = H_1(1) + H_1(2) , \quad (14.11)$$

où  $H_1(i)$  est le Hamiltonien de la particule  $i$  dans le puits, dont les fonctions propres (décrivant les états liés) sont notées  $\psi_n(i)$ , d'énergie  $E_n$  ( $n \in \mathbb{N}^*$ ,  $E_n < E_{n+1}$ ). En raison de l'absence d'interaction entre les particules – qui assure la forme *additive* de  $H$  –, les états propres de  $H$  s'obtiennent en formant les produits tensoriels  $\psi_n(1) \otimes \psi_{n'}(2)$ . Pour simplifier les écritures, on note  $|\psi_n\psi_{n'}\rangle$  le *ket* associé à la fonction  $\psi_n(1) \otimes \psi_{n'}(2)$ .

1. Pour le système composé des deux particules, former l'état fondamental et le premier état excité. Quelles sont leurs énergies ? Quelle est leur dégénérescence ?
2. On suppose le système préparé à l'instant  $t = 0$  dans l'état<sup>11</sup> *séparé* :

$$\Psi_s(1, 2; 0) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(1) + \psi_2(1)] \otimes \frac{1}{\sqrt{3}}[\psi_1(2) + \sqrt{2}\psi_2(2)] . \quad (14.12)$$

Donner l'expression du *ket*  $|\Psi_s(t)\rangle$  représentant la fonction d'onde  $\Psi_s(1, 2; t)$  à l'instant  $t$ .

3. À l'instant  $t$ , on mesure l'énergie totale du système ; quelles valeurs peut-on obtenir et avec quelles probabilités ?

<sup>10</sup>Par exemple : les deux particules n'ont pas la même charge.

<sup>11</sup>Un état *séparé* est de la forme  $\psi_a(1) \otimes \psi_b(2)$ , alors qu'un état non-séparé (*enchevêtré*, ou encore *intriqué*) est de la forme  $\sum_{a,b} C_{ab}\psi_a(1) \otimes \psi_b(2)$ , avec au moins deux coefficients  $C_{ab}$  non nuls (et non égaux à des produits du genre  $c_a c_b$ ).

4. Quelles sont les valeurs moyennes à l'instant  $t$  :

- (a) De l'énergie de la particule 1, soit  $\langle H_1(1) \rangle$  ?  
 (b) De l'énergie de la particule 2, soit  $\langle H_1(2) \rangle$  ?  
 (c) Du produit des énergies  $H_1(1)H_1(2)$ , soit  $\langle H_1(1)H_1(2) \rangle$  ?  
 (d) Comment se comparent  $\langle H_1(1) \rangle \langle H_1(2) \rangle$  et  $\langle H_1(1)H_1(2) \rangle$  ? Commenter

5. Dans la suite, on suppose que l'état initial est l'état non-séparé (*intriqué*)  $|\Psi_i(0)\rangle$  :

$$|\Psi_i(0)\rangle \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\sqrt{5}}|\psi_1\psi_1\rangle + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{5}}|\psi_1\psi_2\rangle + \frac{1}{\sqrt{5}}|\psi_2\psi_1\rangle . \quad (14.13)$$

Reprendre les questions (a) - (d) de la question 4.

6. On mesure  $H_1(1)$  et on trouve  $E_2$  ; quel est l'état issu de la mesure ? Peut-on alors dire quelle est l'énergie de la particule 2 sans effectuer une mesure de son énergie ? Et si on trouve  $E_1$  pour  $H_1(1)$ , qu'en est-il ?
7. Toujours à partir de l'état (14.13), on mesure d'abord  $H_1(1)$ , puis  $H_1(2)$  ; faire l'inventaire des différents résultats de mesure et préciser leurs probabilités.
8. Reprendre la question 7 quand les mesures sont effectuées dans l'autre ordre : d'abord  $H_1(2)$  puis  $H_1(1)$ . Commenter.

===== ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? =====

1. L'état fondamental s'obtient en mettant chaque particule dans l'état de plus basse énergie, soit  $|\psi_1\psi_1\rangle$  ; son énergie est  $E_{\text{fond}} = 2E_1$  ; pour le premier état excité, on a le choix entre  $|\psi_1\psi_2\rangle$  et  $|\psi_2\psi_1\rangle$  d'énergie  $E_1 + E_2$ , qui est donc deux fois dégénérée.
2. Le système est préparé à l'instant  $t = 0$  dans l'état :

$$|\Psi_s(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(|\psi_1\psi_1\rangle + \sqrt{2}|\psi_1\psi_2\rangle + |\psi_2\psi_1\rangle + \sqrt{2}|\psi_2\psi_2\rangle) .$$

Il en résulte que l'état à l'instant  $t$  est la combinaison linéaire où chaque coefficient est flanqué du bon facteur de phase  $e^{i\frac{E}{\hbar}t}$ . En mettant  $e^{i\frac{1}{\hbar}2E_1t}$  en facteur, et en posant  $\hbar\omega_{21} \stackrel{\text{def}}{=} E_2 - E_1$ , on a ainsi :

$$\boxed{|\Psi_s(t)\rangle = \frac{e^{-2\frac{i}{\hbar}E_1t}}{\sqrt{6}} \left[ |\psi_1\psi_1\rangle + e^{-i\omega_{21}t}(\sqrt{2}|\psi_1\psi_2\rangle + |\psi_2\psi_1\rangle) + \sqrt{2}e^{-2i\omega_{21}t}|\psi_2\psi_2\rangle \right]}$$

3. L'énergie étant une constante du mouvement, toutes les valeurs moyennes sont indépendantes du temps. La mesure de l'énergie totale du système à tout instant  $t$  donne les valeurs suivantes avec les probabilités correspondantes :

$$\boxed{2E_1 : \text{Prob} = \frac{1}{6}, \quad E_1 + E_2 : \text{Prob} = \frac{1}{3} + \frac{1}{6} = \frac{1}{2}, \quad 2E_2 : \text{Prob} = \frac{2}{6}}$$

4. On remarque que l'état de départ est un état *séparé* :

$$|\Psi_s(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle) \otimes \frac{1}{\sqrt{3}}(|\psi_1\rangle + \sqrt{2}|\psi_2\rangle) \equiv |\Psi(1)\rangle \otimes |\Psi(2)\rangle .$$

(a) L'énergie moyenne de la particule 1,  $\langle E(1)\rangle$ , s'obtient en calculant la valeur moyenne de  $H_1$  dans l'état ci-dessus. Comme  $H_1$  n'agit pas sur le second facteur du produit tensoriel, on a :

$$\langle \Psi(1)| \otimes \langle \Psi(2)| H_1(1) |\Psi(1)\rangle \otimes |\Psi(2)\rangle = \langle \Psi(1)| H_1(1) |\Psi(1)\rangle \langle \Psi(2)| \Psi(2)\rangle ;$$

le second facteur vaut 1, le premier est  $\frac{1}{2}(E_1 + E_2)$ , d'où  $\langle E(1)\rangle = \frac{1}{2}(E_1 + E_2)$ .

(b) De même, l'énergie de la particule 2 est  $\langle E(2)\rangle = \frac{1}{3}(E_1 + 2E_2)$ .

(c) La moyenne du produit des énergies est  $\frac{1}{6}(E_1 + E_2)(E_1 + 2E_2)$ .

(d) L'état étant séparé, on a  $\langle H_1(1)H_1(2)\rangle = \langle H_1(1)\rangle\langle H_1(2)\rangle$ . Il n'y a ainsi aucune corrélation entre les énergies des deux particules (moyenne du produit = produit des moyennes).

5. L'état initial est maintenant l'état non-séparé (*intriqué*) :

$$|\Psi_i(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{5}}|\psi_1\psi_1\rangle + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{5}}|\psi_1\psi_2\rangle + \frac{1}{\sqrt{5}}|\psi_2\psi_1\rangle .$$

(a) L'énergie moyenne de la particule 1,  $\langle E(1)\rangle$ , s'obtient en calculant la valeur moyenne de  $H_1$  dans l'état  $|\Psi_i(0)\rangle$  ; elle vaut  $\langle E(1)\rangle = \frac{1}{5}E_1 + \frac{3}{5}E_1 + \frac{1}{5}E_2$ , soit  $\langle E(1)\rangle = \frac{4}{5}E_1 + \frac{1}{5}E_2$ .

(b) De même, l'énergie de la particule 2 est ici  $\langle E(2)\rangle = \frac{2}{5}E_1 + \frac{3}{5}E_2$ .

(c) La moyenne du produit  $H_1H_2$  est  $\frac{1}{5}E_1^2 + \frac{3}{5}E_1E_2 + \frac{1}{5}E_2E_1$ , soit :

$$\langle H_1H_2\rangle = \frac{1}{5}E_1(E_1 + 4E_2)$$

(d) L'état étant intriqué,  $\langle H_1(1)H_1(2)\rangle \neq \langle H_1(1)\rangle\langle H_1(2)\rangle$ . La corrélation peut être mesurée par le coefficient  $\langle H_1(1)H_1(2)\rangle - \langle H_1(1)\rangle\langle H_1(2)\rangle$ . On trouve qu'il vaut  $-\frac{3}{25}(E_1 - E_2)^2$ .

6. La mesure de  $H_1(1)$  ayant donné  $E_2$ , l'état issu de la mesure est  $|\psi_2\psi_1\rangle$ . Sans effectuer une mesure de l'énergie de la particule 2, on est certain qu'elle a l'énergie  $E_1$ .

Si on trouve  $E_1$  pour  $H_1(1)$ , l'état normalisé issu de la mesure est au contraire  $\frac{1}{2}(|\psi_1\psi_1\rangle + \sqrt{3}|\psi_1\psi_2\rangle)$ . Une mesure ultérieure de l'énergie de la particule 2 donne  $E_1$  avec la probabilité  $\frac{1}{4}$ ,  $E_2$  avec la probabilité  $\frac{3}{4}$ .

7. On mesure d'abord  $H_1$ , puis  $H_2$ . La première mesure donne  $E_1$  avec la probabilité  $\frac{1}{5} + \frac{3}{5} = \frac{4}{5}$ , et  $E_2$  avec la probabilité  $\frac{1}{5}$ .

(a) Si on a trouvé  $E_1$ , l'état issu de cette mesure est  $\frac{1}{2}(|\psi_1\psi_1\rangle + \sqrt{3}|\psi_1\psi_2\rangle)$  (après normalisation). La mesure ultérieure de  $H_2$  fournira les valeurs  $E_1$  et  $E_2$  avec les probabilités respectives  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$ .

- (b) Si on a trouvé  $E_2$ , l'état normalisé issu de cette mesure est  $|\psi_2\psi_1\rangle$ . La mesure ultérieure de  $H_2$  fournira les valeurs  $E_1$  et  $E_2$  avec les probabilités respectives 0 et 1.
8. On inverse maintenant l'ordre des mesures : on mesure d'abord  $H_2$ , puis  $H_1$ . La première mesure donne  $E_1$  avec la probabilité  $\frac{1}{5} + \frac{1}{5} = \frac{2}{5}$ , et  $E_2$  avec la probabilité  $\frac{3}{5}$ .
- (a) Si on a trouvé  $E_1$ , l'état normalisé issu de cette mesure est  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_1\psi_1\rangle + |\psi_2\psi_1\rangle)$ . La mesure ultérieure de  $H_1$  fournira les valeurs  $E_1$  et  $E_2$  avec les probabilités respectives  $\frac{1}{2}$  et  $\frac{1}{2}$ .
- (b) Si on a trouvé  $E_2$ , l'état normalisé issu de cette mesure est  $|\psi_1\psi_2\rangle$ . La mesure ultérieure de  $H_2$  fournira les valeurs  $E_1$  et  $E_2$  avec les probabilités respectives 1 et 0.

## 14.6 Évolution d'un système à trois niveaux

Soit un système à trois niveaux d'énergie équidistants :

$$E_1 = -\hbar\omega_0, \quad E_2 = 0, \quad E_3 = +\hbar\omega_0 \quad (14.14)$$

associés aux trois états propres  $\{|\psi_i\rangle\}_{i=1,2,3}$  :  $H_0|\psi_i\rangle = E_i|\psi_i\rangle$ . À partir de  $t = 0$ , le Hamiltonien change en  $H(t) = H_0 + V(t)$ , où l'opérateur  $V(t)$  est représenté sur la base  $\{|\psi_i\rangle\}_{i=1,2,3}$  par la matrice<sup>12</sup> :

$$V(t) = \hbar\Omega \begin{bmatrix} 0 & e^{i\omega t} & 0 \\ e^{-i\omega t} & 0 & e^{i\omega t} \\ 0 & e^{-i\omega t} & 0 \end{bmatrix}. \quad (14.15)$$

On introduit par ailleurs les trois matrices suivantes<sup>13</sup> :

$$J_z = \hbar \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad J_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad J_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{bmatrix}. \quad (14.16)$$

1. Calculer les commutateurs  $[J_u, J_v]$ .
2. Exprimer  $H(t)$  en combinaison linéaire des  $J_u$  ( $u = x, y, z$ ).
3. Montrer que  $V(t)$  peut être mis sous la forme :

$$V(t) = \sqrt{2}\Omega R(t)J_xR^\dagger(t), \quad (14.17)$$

où  $R(t)$  est une transformation unitaire de la forme  $e^{i\lambda(t)J_z}$ .

<sup>12</sup>Pour simplifier les écritures, on désigne par un même symbole un opérateur et sa matrice.

<sup>13</sup>Ces matrices représentent les trois composantes d'un moment cinétique  $J = 1$  (voir Tome II, section 18.4).

4. Compte tenu de ce qui précède,  $H(t)$  s'écrit :

$$H(t) = R(t)(-\omega_0 J_z + \sqrt{2}\Omega J_x)R^\dagger(t) . \tag{14.18}$$

$|\Psi(t)\rangle$  désignant le vecteur d'état solution de l'équation de Schrödinger, on pose  $|\Psi(t)\rangle = R(t)|\Psi'(t)\rangle$ . Quelle est l'équation satisfaite par  $|\Psi'(t)\rangle$  ?

5. Montrer que l'opérateur apparaissant dans cette dernière équation peut se mettre sous la forme  $\tilde{\omega}_0 S(\theta)J_z S^\dagger(\theta)$ , où  $S(\theta)$  est la transformation unitaire  $e^{\frac{i}{\hbar}\theta J_y}$  – dont l'angle  $\theta$  sera précisé par son sinus ou son cosinus –, et où  $\tilde{\omega}_0 = \sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + 2\Omega^2}$ .

6. Dédire des résultats précédents que l'opérateur d'évolution  $U(t)$  engendrant  $|\Psi(t)\rangle$  à partir de  $|\Psi(t=0)\rangle$  est donné par :

$$U(t) = R(t) S(\theta)\tilde{U}(t) S^\dagger(\theta) , \tag{14.19}$$

où  $\tilde{U}(t)$  est un opérateur à identifier.

7. Rappeler d'où vient la relation  $J_y(J_y^2 - \hbar^2\mathbf{1}) = 0$ .

8. Utiliser la relation précédente pour déterminer les deux fonctions  $f$  et  $g$  dans l'écriture suivante :

$$e^{\frac{i}{\hbar}\alpha J_y} = \mathbf{1} + \hbar^{-1}f(\alpha)J_y + \hbar^{-2}g(\alpha)J_y^2 . \tag{14.20}$$

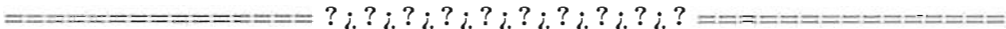
9. Juste avant l'arrivée de la perturbation  $V(t)$ , le système est dans son état fondamental  $|\psi_1\rangle$ . Calculer  $A_{1\rightarrow 3}$ , amplitude de probabilité de transition vers l'état  $|\psi_3\rangle$ .

10. En déduire la probabilité  $P_{13}(t)$  de trouver le système dans l'état  $|\psi_3\rangle$  lors d'une mesure effectuée à l'instant  $t$ .

11.  $P_{13}(t)$  contient le facteur  $\sin^4\theta$  : expliquer physiquement l'origine de cette dépendance.

12. Préciser l'expression de la probabilité  $P_{13}(t)$  dans les trois cas suivants<sup>14</sup> :

- (a)  $\omega = \omega_0$  (excitation à la résonance).
- (b)  $\omega \ll \omega_0$  ("diffusion Rayleigh").
- (c)  $\Omega \ll \omega_0 \ll \omega$  ("diffusion Thomson").



1. En effectuant les produits de matrice reconstituant les commutateurs demandés, on trouve  $[J_x, J_y] = i\hbar J_z$  et les permutations circulaires.

2. De toute évidence, on a  $H_0 = -\omega_0 J_z$  ; un peu de réflexion montre que l'opérateur  $V(t)$  est égal à  $\Omega\sqrt{2}(J_x \cos \omega t - J_y \sin \omega t)$ , d'où :

$$H(t) = -\omega_0 J_z + \Omega\sqrt{2}(J_x \cos \omega t - J_y \sin \omega t)$$

---

<sup>14</sup>On reconnaîtra la terminologie utilisée antérieurement à propos de la diffusion classique de la lumière (voir problème 6.5 p. 92).

3. On a (voir (13.21))  $e^{i\lambda J_z} J_x e^{-i\lambda J_z} = J_x + i\lambda [J_z, J_x] + \frac{(i\lambda)^2}{2!} [J_z, [J_z, J_x]] + \dots$ , soit  $e^{i\lambda J_z} J_x e^{-i\lambda J_z} = J_x - \hbar\lambda J_y - \frac{\lambda^2}{2!} J_x + \dots$ . L'inspection des commutateurs d'ordre supérieur montre rapidement que l'on retrouve les développements de  $\sin \lambda$  et  $\cos \lambda$ . Finalement :

$$e^{i\lambda J_z} J_x e^{-i\lambda J_z} = J_x \cos \lambda - J_y \sin \lambda .$$

Cette relation s'interprète en disant que  $e^{\frac{i\hbar}{\hbar}\lambda J_z}$  est l'opérateur de rotation autour de Oz de l'angle  $\lambda$ . Il en résulte que  $V(t)$  s'écrit :

$$V(t) = \sqrt{2} \Omega e^{\frac{i\hbar}{\hbar}\omega t J_z} J_x e^{-\frac{i\hbar}{\hbar}\omega t J_z} \iff R(t) = e^{\frac{i\hbar}{\hbar}\omega t J_z}$$

4. Compte tenu de ce qui précède,  $H(t)$  s'écrit  $(-\omega_0 J_z + \sqrt{2}\Omega R(t)J_x R^\dagger(t))$ , mais comme  $[R(t), J_z] = 0$ , on a aussi  $H(t) = R(t)(-\omega_0 J_z + \sqrt{2}\Omega J_x)R^\dagger(t)$ . En reportant  $|\Psi(t)\rangle = R(t)|\Psi'(t)\rangle$  dans l'équation de Schrödinger  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = H(t)|\Psi(t)\rangle$ , et en notant que  $\dot{R}(t) = \frac{i}{\hbar}\omega J_z R(t)$ , on trouve l'équation pour  $|\Psi'(t)\rangle$  :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi'(t)\rangle = [(\omega - \omega_0) J_z + \sqrt{2}\Omega J_x] |\Psi'(t)\rangle \tag{14.21}$$

5. L'opérateur au second membre est une combinaison linéaire de  $aJ_z + bJ_x$ , que l'on peut toujours écrire  $\sqrt{a^2 + b^2} (\frac{a}{\sqrt{a^2 + b^2}} J_z + \frac{b}{\sqrt{a^2 + b^2}} J_x)$ , de façon à interpréter les coefficients comme un cosinus et un sinus, et faire apparaître cette combinaison linéaire comme l'opérateur  $J_z$  (qui est diagonal) transformé par une certaine rotation autour de Oy. Plus précisément, on introduit  $S(\theta) \stackrel{\text{def}}{=} e^{\frac{i\hbar}{\hbar}\theta J_y}$  et on calcule  $e^{\frac{i\hbar}{\hbar}\theta J_y} J_z e^{-\frac{i\hbar}{\hbar}\theta J_y}$ . Les mêmes arguments que précédemment montrent que :

$$e^{\frac{i\hbar}{\hbar}\theta J_y} J_z e^{-\frac{i\hbar}{\hbar}\theta J_y} = J_z \cos \theta + J_x \sin \theta .$$

Il en résulte que l'équation (14.21) se récrit :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi'(t)\rangle = \tilde{\omega}_0 S(\theta) J_z S^\dagger(\theta) |\Psi'(t)\rangle \equiv \tilde{H} |\Psi'(t)\rangle$$

avec  $\tilde{\omega}_0 = \sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + 2\Omega^2}$ ,  $\cos \theta = \frac{\omega - \omega_0}{\tilde{\omega}_0}$ ,  $\sin \theta = \frac{\sqrt{2}\Omega}{\tilde{\omega}_0}$ .

6. L'opérateur Hamiltonien  $\tilde{H}$  étant indépendant du temps, cette dernière équation s'intègre immédiatement en  $|\Psi'(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\tilde{\omega}_0 t S J_z S^\dagger} |\Psi'(0)\rangle$ . En revenant à  $|\Psi(t)\rangle$ , on voit que  $|\Psi(t)\rangle = R(t)S(\theta) e^{\frac{i}{\hbar}\tilde{\omega}_0 t J_z} S^\dagger(\theta) |\Psi(0)\rangle$ , ce qui fournit l'opérateur d'évolution  $U(t)$  associé à  $H(t)$  :

$$U(t) = R(t) S(\theta) e^{\frac{i}{\hbar}\tilde{\omega}_0 t J_z} S^\dagger(\theta) \iff \tilde{U}(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\tilde{\omega}_0 t J_z}$$

7. Les valeurs propres des  $J_u$  sont 0,  $\pm 1$  ; la relation  $J_y (J_y^2 - \hbar^2 \mathbf{1}) = 0$  est l'expression du théorème de Cayley - Hamilton.

8. En développant l'exponentielle en série, on a :

$$e^{\frac{i}{\hbar}\alpha J_y} = \mathbf{1} + \frac{i}{\hbar}\alpha J_y + \frac{1}{2!}\left(\frac{i}{\hbar}\alpha J_y\right)^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{i}{\hbar}\alpha J_y\right)^3 + \dots$$

La relation rappelée en 7 se lit aussi  $J_y^3 = \hbar^2 J_y$  ; toutes les puissances de  $J_y$  supérieures à 2 s'expriment donc en fonction de l'identité  $\mathbf{1}$ , de  $J_y$  et de  $J_y^2$ . Il en résulte que le développement en série de l'exponentielle est en fait une combinaison linéaire quadratique en  $J_y$ . Un peu d'attention permet de reconnaître les développements en série des lignes trigonométriques, et finalement :

$$\boxed{e^{\frac{i}{\hbar}\alpha J_y} = \mathbf{1} + \frac{i}{\hbar}\sin\alpha J_y + \frac{1}{\hbar^2}(\cos\alpha - 1)J_y^2 \iff f(\alpha) = i\sin\alpha, \quad g(\alpha) = \cos\alpha - 1} \quad (14.22)$$

9. L'amplitude de probabilité de transition vers l'état  $|\psi_3\rangle$ ,  $A_{1\rightarrow 3}$ , est donnée par le produit scalaire  $\langle\psi_3|\Psi(t)\rangle = \langle\psi_3|U(t)|\psi_1\rangle$  :

$$A_{1\rightarrow 3} = \langle\psi_3|\Psi(t)\rangle = \langle\psi_3|R(t)S(\theta)e^{\frac{i}{\hbar}\tilde{\omega}_0 t J_z}S^\dagger(\theta)|\psi_1\rangle,$$

comme  $|\psi_3\rangle$  est propre de  $J_z$  avec la valeur propre  $-\hbar$ , on peut faire agir simplement  $R(t)$  sur le *bra* pour obtenir :

$$A_{1\rightarrow 3} = e^{-i\omega t}\langle\psi_3|S(\theta)e^{\frac{i}{\hbar}\tilde{\omega}_0 t J_z}S^\dagger(\theta)|\psi_1\rangle \equiv e^{-i\omega t}\langle S^\dagger|\psi_3\rangle, \quad e^{\frac{i}{\hbar}\tilde{\omega}_0 t J_z}S^\dagger(\theta)|\psi_1\rangle. \quad (14.23)$$

On utilise maintenant l'expression (14.22) pour calculer  $S^\dagger(\theta)|\psi_1\rangle \equiv e^{\frac{i}{\hbar}\theta J_y}|\psi_1\rangle$  ; le retour vers la matrice de  $J_y$  permet d'écrire :

$$S^\dagger(\theta)|\psi_1\rangle = \left[1 - \frac{1}{2}(1 - \cos\theta)\right]|\psi_1\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\theta|\psi_2\rangle + \frac{1}{2}(1 + \cos\theta)|\psi_3\rangle,$$

d'où :

$$e^{\frac{i}{\hbar}\tilde{\omega}_0 t J_z}S^\dagger(\theta)|\psi_1\rangle = e^{-i\tilde{\omega}_0 t}\cos^2\frac{\theta}{2}|\psi_1\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\theta|\psi_2\rangle + e^{i\tilde{\omega}_0 t}\sin^2\frac{\theta}{2}|\psi_3\rangle.$$

De même, on a  $S^\dagger(\theta)|\psi_3\rangle = \cos^2\frac{\theta}{2}|\psi_3\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\theta|\psi_2\rangle + \sin^2\frac{\theta}{2}|\psi_1\rangle$ . On peut maintenant calculer le produit scalaire donnant  $A_{1\rightarrow 3}$  (voir (14.23)) en faisant la somme du produit deux à deux des composantes (puisque la base est orthonormée) :

$$e^{i\omega t}A_{1\rightarrow 3} = e^{-i\tilde{\omega}_0 t}\cos^2\frac{\theta}{2}\sin^2\frac{\theta}{2} - \frac{1}{2}\sin^2\theta + e^{i\tilde{\omega}_0 t}\sin^2\frac{\theta}{2}\cos^2\frac{\theta}{2},$$

soit finalement :

$$\boxed{A_{1\rightarrow 3}(t) = -e^{-i\omega t}\sin^2\theta\sin^2\frac{\tilde{\omega}_0 t}{2}}$$

10. La probabilité  $P_{13}(t)$  de trouver le système dans l'état  $|\psi_3\rangle$  lors d'une mesure effectuée à l'instant  $t$  est  $|A_{1\rightarrow 3}(t)|^2$ , soit :

$$\boxed{P_{13}(t) = \sin^4\theta\sin^4\frac{\tilde{\omega}_0 t}{2}}$$

11.  $V(t)$  ne couple pas directement  $|\psi_1\rangle$  à  $|\psi_3\rangle$  ; il faut deux interactions de type  $V$  pour assurer le passage en deux temps de l'un à l'autre de ces deux états :  $|\psi_1\rangle \rightarrow |\psi_2\rangle$ , puis  $|\psi_2\rangle \rightarrow |\psi_3\rangle$ . L'amplitude de probabilité est donc forcément  $\propto \Omega^2$ , et la probabilité est  $\propto (\Omega^2)^2 \propto \sin^4 \theta$ . Noter que la puissance 4 dans la variation temporelle entraîne que la probabilité varie assez lentement au voisinage de ses *extrema*.

12. (a) Pour l'excitation à la résonance ( $\omega = \omega_0, \theta = \frac{\pi}{2}$ ), on a  $\tilde{\omega}_0 = \sqrt{2}\Omega$  et :

$$P_{13}(t) = \sin^4 \frac{\Omega t}{\sqrt{2}}$$

C'est l'oscillation de Rabi pour un système à trois niveaux : le système oscille entre les deux états  $|\psi_1\rangle$  et  $|\psi_3\rangle$  avec la période  $\frac{\pi\sqrt{2}}{\Omega}$ , nullement déterminée par la fréquence propre  $\omega_0$  du système, mais par l'intensité  $\hbar\Omega$  du couplage avec le champ exciteur.

(b) Si  $\omega \ll \omega_0$  ("diffusion Rayleigh"), et en supposant  $\Omega \ll \omega_0$  (cas physique) on a  $\tilde{\omega}_0 \simeq \omega_0$ , d'où :

$$P_{13}(t) \simeq 4 \frac{\Omega^4}{\omega_0^4} \sin^4 \frac{\omega_0 t}{2}$$

La probabilité oscille à la fréquence propre  $\omega_0$ , en prenant toujours de très petites valeurs.

(c)  $\Omega \ll \omega_0 \ll \omega$  ("diffusion Thomson"). En supposant toujours  $\Omega \ll \omega_0$ , on a maintenant  $\tilde{\omega}_0 \simeq \omega$  et :

$$P_{13}(t) \simeq 4 \frac{\Omega^4}{\omega_0^4} \sin^4 \frac{\omega t}{2}$$

C'est maintenant une oscillation forcée (à la fréquence du champ exciteur), avec une très faible amplitude.

## 14.7 Évolution d'un paquet d'ondes gaussien

Une particule libre de masse  $m$  est à l'instant  $t = 0$  dans l'état  $\Psi(x, 0)$  :

$$\Psi(x, 0) = C e^{-\frac{x^2}{4a^2}} e^{ik_0 x} \quad (a \in \mathbb{R}_+, k_0 \in \mathbb{R}_+) . \quad (14.24)$$

1. Sans calcul, donner la signification physique de  $a$ . Quelle est la dimension de  $k_0$  ?
2. Trouver la constante  $C$ , prise réelle et positive dans la suite.

3. Expliquer pourquoi l'état à l'instant  $t$  peut être cherché sous la forme :

$$\Psi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(k) e^{i(kx - \frac{\hbar k^2}{2m} t)} dk \quad (14.25)$$

Donner l'expression intégrale de la fonction  $A(k)$  et la calculer explicitement.

4. En partant de sa définition, trouver la vitesse de  $v_g$  du paquet d'ondes.
5. Écrire les équations de Heisenberg pour la coordonnée  $x$  et pour l'impulsion  $p$ . Les intégrer et en déduire les valeurs moyennes de  $x$ ,  $\langle x \rangle(t)$ , et de  $p$ ,  $\langle p \rangle(t)$ . Commenter.
6. Les valeurs moyennes des puissances de l'énergie sont  $E^n \equiv \langle H^n \rangle$ . Dépendent-elles du temps ?
7. Calculer les valeurs moyennes de  $\langle p^2 \rangle$  et de  $\langle p^4 \rangle$ . En déduire l'écart quadratique de l'énergie, et tracer la variation du rapport  $\Delta E/E$  en fonction de  $s \stackrel{\text{def}}{=} \hbar^{-1} m v_g a$ . Qu'en est-il pour une particule classique et pour une particule quantique ?

===== ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? =====

Le paquet d'ondes ici considéré se démarque de celui analysé dans le problème 10.2, lequel est de nature lorentzienne au sens où  $|\Psi(x)| \sim |x|^{-2}$  pour  $|x|$  grand.

1.  $a$  est l'ordre de grandeur de la largeur du paquet d'ondes.  $k_0$  est homogène à l'inverse d'une longueur.
2. La condition de normalisation est  $|C|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{2a^2}} dx = 1$ , d'où  $C = \frac{1}{\sqrt{\sqrt{2\pi} a}}$ .
3. Les modes propres de la particule libre sont les ondes planes  $e^{ikx}$ , et ont l'énergie (propre de  $H = \frac{p^2}{2m}$ )  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ . La forme écrite dans l'énoncé est donc la solution générale développée sur ces modes propres.

La fonction  $A(k)$  s'obtient par calage de la solution générale sur l'état initial prescrit. En faisant  $t = 0$  dans l'expression de la solution générale, la condition initiale prend la forme explicite  $\Psi(x, 0) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(k) e^{ikx} dk$ , d'où par inversion de Fourier :

$$A(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x, 0) e^{-ikx} dx$$

Reportant l'expression de  $\Psi(x, 0)$ , on rencontre une intégrale dont le calcul donne :

$$A(k) = (2\pi)^{-1/4} \sqrt{\frac{a}{\pi}} e^{-a^2(k-k_0)^2}$$

$\Psi(x, 0)$  a une largeur d'ordre  $a$  ; comme il se doit, sa transformée de Fourier  $A(k)$  a une largeur  $\sim \frac{1}{a}$  autour de  $k_0$ . L'une et l'autre sont des gaussiennes (l'application gaussienne est stable par la transformation de Fourier).

4. La vitesse de groupe  $v_g$  du paquet d'ondes est égale à la dérivée  $\hbar^{-1} \frac{dE}{dk} = \frac{d}{dk} \frac{\hbar k^2}{2m}$ , calculée au point où l'amplitude de Fourier est maximum, ici c'est  $k_0$ . La vitesse de groupe du paquet d'ondes est donc  $v_g = \frac{\hbar k_0}{m}$ .
5. Les équations de Heisenberg pour la coordonnée  $x$  et pour l'impulsion  $p$  sont  $\dot{x}_H(t) = \frac{p_H(t)}{m}$  et  $\dot{p}_H(t) = 0$ , d'où l'on déduit  $\langle p \rangle(t) = \langle p \rangle$ ,  $\langle x \rangle(t) = \frac{1}{m} \langle p \rangle t + \langle x \rangle$ , toutes les moyennes étant calculées avec l'état initial. Ici, le module carré de l'état de départ est pair, d'où  $\langle x \rangle = 0$  ; par ailleurs  $\langle p \rangle = \hbar k_0$ , d'où :

$$\langle x \rangle(t) = \frac{\hbar k_0}{m} t \quad \langle p \rangle(t) = \hbar k_0$$

6. Les valeurs moyennes des puissances de l'énergie à l'instant  $t$  sont

$$E^n(t) \equiv \langle \Psi(t) | H^n | \Psi(t) \rangle = \langle \Psi(0) | U^\dagger(t) H^n U(t) | \Psi(0) \rangle .$$

L'opérateur d'évolution est  $U(t) = e^{\frac{i}{\hbar} H t}$ , et commute avec  $H$  (et toutes ses puissances), d'où :

$$E^n(t) = \langle \Psi(0) | H^n U^\dagger(t) U(t) | \Psi(0) \rangle = \langle \Psi(0) | H^n | \Psi(0) \rangle \equiv E^n(0) ,$$

la deuxième égalité venant de l'unitarité de  $U(t)$ . Ces moyennes sont indépendantes du temps (c'est la conservation de l'énergie en Mécanique quantique).

7. Toutes les valeurs moyennes demandées sont indépendantes du temps (conservation de l'impulsion pour une particule libre), et peuvent donc se calculer en considérant l'état initial.

La moyenne de  $p^2$  est  $\langle p^2 \rangle = |C|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x, 0) (-\hbar^2) \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x, 0) dx$  ; en faisant une intégration par parties, on voit que :

$$\langle p^2 \rangle = \hbar^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dx |\Psi'(x, 0)|^2 = \hbar^2 |C|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left| -\frac{x}{2a^2} + ik_0 \right|^2 e^{-\frac{x^2}{2a^2}} ;$$

après calcul, on obtient :

$$\langle p^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{4a^2} + \hbar^2 k_0^2$$

La moyenne de  $p^4$  est  $\langle p^4 \rangle = |C|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x, 0) \hbar^4 \frac{d^4}{dx^4} \Psi(x, 0) dx$ . Après deux intégrations par parties, on voit que  $\langle p^4 \rangle = \hbar^4 \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi''(x, 0)|^2 dx$  ; avec :

$$\Psi''(x, 0) = C \left[ -\frac{1}{2a^2} + \left( -\frac{x}{2a^2} + ik_0 \right)^2 \right] e^{-\frac{x^2}{4a^2}} e^{ik_0 x} ,$$

il vient :

$$\langle p^4 \rangle = \hbar^4 |C|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \left( \frac{x^2}{4a^4} - \frac{1}{2a^2} - k_0^2 \right)^2 + k_0^2 \frac{x^2}{a^4} \right] e^{-\frac{x^2}{2a^2}} dx ;$$

toutes les intégrales sont de la forme  $\int_{-\infty}^{+\infty} dx x^{2p} e^{-\lambda x^2}$  et se déduisent par dérivation en  $\lambda$  de l'intégrale gaussienne  $G(\lambda) \stackrel{\text{déf}}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\lambda x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}$  ; on trouve :

$$\langle p^4 \rangle = \frac{\hbar^4}{16a^4} [3 + 24(k_0 a)^2 + 16(k_0 a)^4]$$

L'écart quadratique de l'énergie est  $\Delta E^2 = \frac{1}{(2m)^2} (\langle p^4 \rangle - \langle p^2 \rangle^2)$ , d'où :

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{4ma^2} \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + 8(k_0 a)^2}$$

Sachant que  $\langle E \rangle = \frac{1}{2m} \langle p^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{8ma^2} [1 + 4(k_0 a)^2]$ , on obtient la fluctuation relative d'énergie en fonction de  $s = mv_g a / \hbar \equiv k_0 a$  :

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} = \sqrt{2} \frac{\sqrt{1 + 8s^2}}{1 + 4s^2}$$

Ce rapport varie à peu près comme  $\sqrt{2}(1 - 8s^4)$  quand  $s \ll 1$  et comme  $\frac{1}{s}$  pour  $s \gg 1$ . On pourra comparer ces diverses expressions à leurs équivalents pour un paquet d'ondes lorentzien (voir problème 10.2 p. 187).

L'action typique  $S_{\text{typ}}$  du problème se construit comme d'habitude en formant une quantité d'action simple avec les paramètres physiques pertinents. Ici, ce ne peut être que  $S_{\text{typ}} \sim mv_g a$ . Pour une particule classique,  $S_{\text{typ}} \gg \hbar$ , soit  $s \gg 1$ , auquel cas  $\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} \sim \frac{1}{s} = \frac{\hbar}{mv_g a} \ll 1$  : pour une particule classique, la fluctuation relative d'énergie est "infiniment" petite ; c'est évidemment le contraire pour une particule quantique,  $\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} \lesssim 1$ .

## 14.8 Mouvement uniformément accéléré

Dans ce problème, on décrit de deux façons équivalentes la dynamique d'une particule de masse  $m$  et de charge  $q$ , astreinte à se déplacer le long de l'axe  $Ox$  et soumise à un champ électrique parallèle à  $Ox$  de module  $\mathcal{E}$ . On désigne par  $x$  et  $p$  respectivement la coordonnée et l'impulsion de la particule : donner l'expression du Hamiltonien classique,  $H_{c1}(x, p)$ .

- Dans cette partie, on utilise le point de vue de Heisenberg ; l'état initial normalisé est noté  $\Psi(x, t = 0) \equiv \Psi_0(x)$  ; la fonction  $\Psi_0(x)$  est supposée réelle et paire.
  - Écrire les équations de Heisenberg pour la coordonnée et l'impulsion.
  - Intégrer ces équations.
  - En déduire la valeur moyenne à l'instant  $t$  de la coordonnée,  $\langle x \rangle(t)$ , et celle de l'impulsion,  $\langle p \rangle(t)$ . Préciser le rôle de  $\Psi_0(x)$  dans les expressions ainsi obtenues.

(d) À partir de la solution obtenue en 1b, donner l'expression des écarts quadratiques  $\Delta x^2(t)$  et  $\Delta p^2(t)$  (on montrera sans calcul que l'opérateur  $xp + px$  a une valeur moyenne nulle dans tout état réel).

2. Dans cette partie, c'est au contraire le point de vue de Schrödinger qui est utilisé ; par ailleurs, on adopte la représentation- $p$ .

(a) Donner l'expression de l'opérateur Hamiltonien,  $H$ , en fonction de  $p$  et de  $\frac{\partial}{\partial p}$ .

(b) Soit  $\Phi_{\text{st}}(p, t)$  un état stationnaire :

$$\Phi_{\text{st}}(p, t) = e^{\frac{i}{\hbar}Et} \phi(p) .$$

À quelle équation différentielle obéit la fonction  $\phi(p)$  ?

(c) En déduire que  $\phi(p)$  est de la forme :

$$\phi(p) = \phi_E(p) \equiv C e^{\frac{i}{\hbar}(ap+bp^3)} , \tag{14.26}$$

où  $a, b$  et  $C$  ne dépendent pas de  $p$ . Donner les expressions de  $a$  et  $b$ .

(d) Pour des raisons physiques évidentes, le problème présent ne possède pas d'états liés et d'ailleurs, la fonction  $\phi(p)$  donnée en (14.26) (paramétrée par l'énergie  $E$  qui varie de  $-\infty$  à  $+\infty$ ) n'est pas normalisable au sens usuel. Il est néanmoins possible de fixer la constante  $C$  en imposant la condition suivante :

$$\langle \phi_E | \phi_{E'} \rangle = \delta(E - E') . \tag{14.27}$$

En déduire<sup>15</sup> la constante  $C$ , prise réelle et positive.

(e) Le propagateur  $U(p, t; p')$  permet d'écrire la fonction d'onde à l'instant  $t$  sous la forme suivante :

$$\Phi(p, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} U(p, t; p') \Phi(p', t=0) dp' ,$$

où  $\Phi(p, t=0) \equiv \Phi_0(p)$  est la transformée de Fourier de  $\Psi_0(x)$  :

$$\Phi_0(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{i}{\hbar}px} \Psi_0(x) dx .$$

Rappeler brièvement pourquoi  $U$  est donné par :

$$U(p, t; p') = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_E(p) e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \phi_E^*(p') dE . \tag{14.28}$$

En utilisant les résultats obtenus dans les questions 2c et 2d, trouver l'expression explicite de  $U(p, t; p')$

<sup>15</sup>On rappelle que  $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} dx = 2\pi\delta(k)$  et que  $\delta(ak) = |a|^{-1} \delta(k)$  ( $a$  réel).

(f) En déduire que la fonction d'onde à l'instant  $t$  s'obtient suivant :

$$\Phi(p, t) = e^{i\theta(p, t)} \Phi_0(p - q\mathcal{E}t) , \quad (14.29)$$

où  $\theta$  est une phase dont on donnera l'expression.

(g) Faire le lien entre ce dernier résultat<sup>16</sup> et les valeurs moyennes de la coordonnée et de l'impulsion déduites des équations de Heisenberg obtenues en 1c.

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

Ce problème aborde d'autres aspects de la situation physique déjà étudiée dans le problème 14.3 p. 261, auquel le lecteur est renvoyé implicitement le cas échéant. Le Hamiltonien classique est  $H_{cl}(x, p) = \frac{p^2}{2m} - q\mathcal{E}x$ .

### 1. Point de vue de Heisenberg

- (a)  $\dot{x}_H(t) = \frac{p_H(t)}{m}$ ,  $\dot{p}_H(t) = q\mathcal{E}$ .
- (b)  $x_H(t) = \frac{q\mathcal{E}t^2}{2m} + \frac{p}{m}t + x$ ,  $p_H(t) = q\mathcal{E}t + p$ .
- (c) Il faut prendre les moyennes avec l'état initial prescrit ; comme la fonction d'onde initiale est paire et réelle en  $x$ ,  $\langle x \rangle(t) = \frac{q\mathcal{E}t^2}{2m}$ ,  $\langle p \rangle(t) = q\mathcal{E}t$ .
- (d) Pour une fonction d'onde réelle, la valeur moyenne  $\langle xp + px \rangle$  est forcément nulle : l'opérateur est hermitique, or l'intégrale est proportionnelle à  $-i\hbar$  (venant de  $p$ ). La seule possibilité est donc  $\langle xp + px \rangle = (-i\hbar) \times 0 = 0$ . D'où  $\Delta x^2(t) = \frac{\Delta p^2}{m^2}t^2 + \Delta x^2$ . Par ailleurs  $\Delta p^2(t) = \Delta p^2$ .

### 2. Point de vue de Schrödinger

- (a) En représentation- $p$ ,  $H = \frac{p^2}{2m} - i\hbar q\mathcal{E} \frac{\partial}{\partial p}$ .
- (b)  $\phi(p)$  obéit à l'équation différentielle  $\frac{p^2}{2m}\phi(p) - i\hbar q\mathcal{E}\phi'(p) = E\phi(p)$ .
- (c) L'équation s'intègre immédiatement en  $\phi(p) \equiv \phi_E(p) = C e^{\frac{1}{i\hbar q\mathcal{E}}(\frac{p^3}{6m} - Ep)}$ .
- (d) Quoique  $\phi_E(p)$  n'est pas normalisable, on peut fixer la constante  $C$  comme indiqué dans le texte, choix qui assure que le propagateur  $U(p, t = 0; p')$  est égal à la fonction  $\delta(p - p')$ . Il faut donc :

$$\langle \phi_E | \phi_{E'} \rangle \equiv |C|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{-\frac{1}{i\hbar q\mathcal{E}}(\frac{p^3}{6m} - Ep)} e^{\frac{1}{i\hbar q\mathcal{E}}(\frac{p^3}{6m} - E'p)} = \delta(E - E') .$$

L'intégrand se simplifie, et on trouve que l'intégrale est  $2\pi\delta(\frac{E-E'}{\hbar q\mathcal{E}})$ , d'où :

$$C = (2\pi\hbar q\mathcal{E})^{-1/2}$$

<sup>16</sup>On notera que  $\Psi_0(x)$  étant normalisée, sa transformée de Fourier  $\Phi_0(p)$  l'est également. Par ailleurs,  $\Phi_0(p)$  est une fonction paire puisque  $\Psi_0(x)$  est à valeurs réelles.

- (e) Le propagateur  $U(p, t; p')$  est le noyau  $\langle p|U(t)|p' \rangle$  ; la décomposition spectrale de  $U(t)$  est  $\int_{-\infty}^{+\infty} |\phi_E\rangle e^{i\hbar^{-1}Et} \langle \phi_E| dE$ , d'où :

$$U(p, t; p') = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle p|\phi_E\rangle e^{i\hbar^{-1}Et} \langle \phi_E|p'\rangle dE .$$

En remplaçant  $\langle p|\phi_E\rangle = \phi_E(p)$  par son expression :

$$U(p, t; p') = \frac{1}{2\pi\hbar q\mathcal{E}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{+i\hbar^{-1}q\mathcal{E}(\frac{p^3}{6m} - Ep)} e^{i\hbar^{-1}Et} e^{-i\hbar^{-1}q\mathcal{E}(\frac{p'^3}{6m} - Ep')} dE .$$

L'intégrale en  $E$  se fait immédiatement et on obtient :

$$U(p, t; p') = \delta(p - p' - q\mathcal{E}t) e^{\frac{i}{6m\hbar q\mathcal{E}}(p^3 - p'^3)}$$

- (f) La fonction d'onde à l'instant  $t$  s'obtient suivant :

$$\Phi(p, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} U(p, t; p')\Phi_0(p') dp' ,$$

où  $\Phi_0(p)$  est la transformée de Fourier de  $\Psi_0(x)$  ; en utilisant l'expression explicite de  $U(p, t; p')$ , il vient :

$$\Phi(p, t) = e^{i\theta(p, t)} \Phi_0(p - q\mathcal{E}t)$$

avec  $\theta(p, t) = \frac{1}{6m\hbar q\mathcal{E}}[(p - q\mathcal{E}t)^3 - p^3]$ .

- (g) Connaissant  $\Phi(p, t)$ , on a immédiatement la valeur moyenne de l'impulsion à l'instant  $t$  :

$$\langle p \rangle(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} p |\Phi(p, t)|^2 dp = \int_{-\infty}^{+\infty} p |e^{i\theta(p, t)} \Phi_0(p - q\mathcal{E}t)|^2 dp ,$$

soit :

$$\langle p \rangle(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} (p' + q\mathcal{E}t) |\Phi_0(p')|^2 dp' .$$

Comme  $\Psi_0(x)$  est une fonction paire,  $\Phi_0(p)$  est une fonction réelle (et elle est normalisée : la transformation de Fourier conserve la norme). Le terme linéaire en  $p'$  donne donc une contribution nulle et on obtient  $\langle p \rangle(t) = q\mathcal{E}t$ , comme il se doit.

La valeur moyenne de la coordonnée est donnée par :

$$\langle x \rangle(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi^*(p, t) i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \Phi(p, t) dp = i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_0^*(p - q\mathcal{E}t) i \frac{\partial \theta}{\partial p} \Phi_0(p - q\mathcal{E}t) dp ,$$

la deuxième égalité venant du fait que  $\Phi_0$  étant une fonction paire, sa dérivée est impaire et ne contribue pas à l'intégrale. En définitive :

$$\langle x \rangle(t) = -\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} |\Phi_0(p - q\mathcal{E}t)|^2 \frac{\partial \theta}{\partial p} dp ;$$

l'intégration est élémentaire et redonne bien  $\langle x \rangle(t) = \frac{q\mathcal{E}}{2m} t^2$ .

## 14.9 Exemple de factorisation du propagateur

Quand le Hamiltonien est la somme de deux termes statiques  $H \stackrel{\text{def}}{=} H_0 + V$ , l'opérateur d'évolution est  $U(t) = e^{\frac{1}{i\hbar}(H_0+V)t}$ ; comme on le sait, l'exponentielle de la somme n'est pas le simple produit des exponentielles (sauf quand  $[H_0, V] = 0$ , cas trivial).

Il est parfois utile de factoriser  $U(t)$  en produit de termes contenant chacun un certain type de degré de liberté. Par exemple, pour une particule dans un champ constant, on a  $H_0 = \frac{p^2}{2m}$  et  $V = -fx$ , où  $f$  est la force appliquée. Pour ce cas particulier :

1. Calculer l'opérateur transformé  $\tilde{x} \stackrel{\text{def}}{=} e^{-i\alpha p^3} x e^{+i\alpha p^3}$  où  $\alpha$  est un scalaire.
2. En déduire l'égalité :

$$e^{\frac{1}{i\hbar}(\frac{p^2}{2m}-fx)t} = e^{-i\frac{p^3}{6m\hbar f}} e^{it\frac{fx}{\hbar}} e^{+i\frac{p^3}{6m\hbar f}} \quad , \quad (14.30)$$

donnant  $U(t)$  par un produit de facteurs dont chacun n'implique que  $x$  ou  $p$ .

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

1. En utilisant le développement (13.21), on a :

$$\tilde{x} = x - i\alpha[p^3, x] + \frac{(-i\alpha)^2}{2!}[p^3, [p^3, x]] + \dots$$

Comme  $[p^3, x] = -3i\hbar p^2$ , tous les commutateurs multiples sont nuls à partir du second inclus, d'où :

$$\boxed{e^{-i\alpha p^3} x e^{+i\alpha p^3} = x - 3\hbar\alpha p^2}$$

2. Le second membre s'écrit aussi  $e^{i\frac{fx}{\hbar}} e^{-i\frac{p^3}{6m\hbar f}} x e^{i\frac{p^3}{6m\hbar f}} = e^{i\frac{fx}{\hbar}(x-\frac{p^2}{2mf})}$ , d'où l'égalité demandée :

$$\boxed{U(t) \equiv e^{\frac{1}{i\hbar}(\frac{p^2}{2m}-fx)t} = e^{-i\frac{p^3}{6m\hbar f}} e^{it\frac{fx}{\hbar}} e^{+i\frac{p^3}{6m\hbar f}}$$

donnant  $U(t)$  par un produit d'opérateurs dont chacun ne contient que  $x$  ou  $p$ .

## 14.10 La molécule d'ammoniac

Après avoir moyenné le mouvement rapide des électrons, la molécule d'ammoniac  $\text{NH}_3$  est représentable exclusivement en terme des coordonnées des noyaux. Pour certains aspects de la dynamique, il est légitime de considérer que les trois atomes H sont fixes<sup>17</sup>, situés aux

<sup>17</sup>Cette hypothèse peut être comprise en admettant que chaque atome d'hydrogène est au fond d'un puits très profond, dont les niveaux d'énergie sont séparés d'une quantité très supérieure à celle qui pilote le passage de l'azote d'un côté à l'autre du plan.

sommets d'un triangle équilatéral, alors que l'atome d'azote N se déplace le long de l'axe perpendiculaire ; sa coordonnée est notée  $Z$  (voir fig. 14.1).

Dans le modèle ainsi défini, le Hamiltonien  $H$  possède deux états propres normalisés  $|\psi_{\pm}\rangle$  d'énergies  $E_{\pm}$  :

$$H|\psi_{\pm}\rangle = E_{\pm}|\psi_{\pm}\rangle, \quad E_{\pm} = E_0 \pm \hbar\omega \quad (\omega > 0); \quad (14.31)$$

dans chacun de ces états, l'atome d'azote n'est ni d'un côté ni de l'autre, mais des deux côtés "à la fois". Ces états sont-ils orthogonaux ?

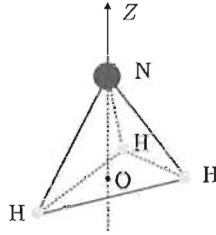


Figure 14.1: Géométrie de la molécule d'ammoniac

1. Écrire la matrice de  $H$  sur la base  $|\psi_{-}\rangle, |\psi_{+}\rangle$ .
2. À  $t = 0$ , l'état de la molécule est :

$$|\Psi(t=0)\rangle = c_{+}|\psi_{+}\rangle + c_{-}|\psi_{-}\rangle \quad (c_{\pm} \in \mathbb{C}). \quad (14.32)$$

Écrire l'expression de l'état à l'instant  $t$ ,  $|\Psi(t)\rangle$ , sur la base  $|\psi_{\pm}\rangle$ .

3. L'opérateur associé à la coordonnée de l'atome d'azote,  $Z$ , est représenté sur la base  $|\psi_{-}\rangle, |\psi_{+}\rangle$  par la matrice :

$$Z = a \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad (14.33)$$

où  $a$  est une certaine longueur<sup>18</sup>.

- (a) Quels sont la valeur moyenne et l'écart quadratique de  $Z$  dans l'état propre  $|\psi_{+}\rangle$  ?
  - (b) Quelles sont les valeurs propres  $z_i$  de l'observable  $Z$  ( $i = 1, 2, z_1 < z_2$ ) ?
  - (c) Soit  $|z_i\rangle$  les vecteurs propres normalisés de  $Z$  ; donner les expressions des  $|z_i\rangle$  sur la base  $|\psi_{\pm}\rangle$ .
  - (d) Quelle est la valeur moyenne de l'énergie,  $\langle E \rangle_i$ , dans l'état  $|z_i\rangle$  ?
  - (e) Inversement, exprimer les  $|\psi_{\pm}\rangle$  en fonction des  $|z_i\rangle$ .
4. On suppose qu'à  $t = 0$ , la molécule est dans l'état  $|z_2\rangle$  et soit  $|\Psi(t)\rangle$  l'état à l'instant  $t$ .

<sup>18</sup>C'est la distance de N au plan des hydrogènes dans la vision classique de la molécule.

- (a) Donner les développements de  $|\Psi(t)\rangle$  sur les  $|\psi_{\pm}\rangle$  et sur les  $|z_i\rangle$ .
- (b) Quelles sont les probabilités  $P_i$  de trouver les valeurs  $z_i$  lors d'une mesure de  $Z$  effectuée à l'instant  $t$  ?
- (c) À quels instants est-on sûr de trouver l'une de ces valeurs avec certitude ?
- (d) En déduire la fréquence d'inversion de la pyramide,  $\nu$ . La calculer en prenant  $2\hbar\omega = 10^{-4}$  eV.
- (e) Calculer la position moyenne,  $\langle Z \rangle(t)$ , de l'atome d'azote.
5. La molécule est maintenant soumise à un champ électrique statique  $\mathcal{E}$ . Expliquer (physiquement) pourquoi le Hamiltonien est maintenant, sur la base  $|\psi_{-}\rangle, |\psi_{+}\rangle$ , représenté par la matrice :

$$H = \begin{bmatrix} E_0 - \hbar\omega & -C \\ -C & E_0 + \hbar\omega \end{bmatrix} \quad (C \in \mathbb{R}, C \propto \mathcal{E}) . \quad (14.34)$$

- (a) Quelles sont maintenant les valeurs possibles de l'énergie ?
- (b) Calculer le commutateur de  $H$  avec  $Z$ . Décrire physiquement ce qui se passe en champ intense ( $C \gg \hbar\omega$ ).

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

Les états  $|\psi_{\pm}\rangle$  sont orthogonaux puisqu'ils sont propres d'un opérateur hermitique et associés à deux valeurs propres  $E_{\pm}$  distinctes.

1.  $H = \hbar\omega \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & +1 \end{bmatrix}$ .

2. L'état à l'instant  $t$ ,  $|\Psi(t)\rangle$  est :

$$|\Psi(t)\rangle = c_+ e^{i\frac{1}{\hbar}E_+t} |\psi_+\rangle + c_- e^{i\frac{1}{\hbar}E_-t} |\psi_-\rangle = e^{i\frac{1}{\hbar}E_0t} (c_+ e^{-i\omega t} |\psi_+\rangle + c_- e^{+i\omega t} |\psi_-\rangle)$$

La phase globale  $e^{i\frac{1}{\hbar}E_0t}$  est inessentielle<sup>19</sup>. On suppose l'état normalisé au départ, d'où  $|c_+|^2 + |c_-|^2 = 1$ .

3. (a) On a  $Z|\psi_{\pm}\rangle = a|\psi_{\mp}\rangle$ , donc la valeur moyenne de  $Z$  dans chacun des états propres est nulle ; ou encore : les éléments de matrice de  $Z$  sur la base des  $|\psi_{\pm}\rangle$  sont nuls. L'opérateur  $Z^2$  est proportionnel à l'identité ( $Z^2 = a^2\mathbf{1}$ ), il en résulte que  $\Delta Z^2 = a^2$  dans chacun des états propres  $|\psi_{\pm}\rangle$ .
- (b) Les valeurs propres  $z_i$  de l'observable  $Z$  sont  $\pm a$ , d'où  $z_1 = -a$ ,  $z_2 = +a$ .
- (c) Les vecteurs propres normalisés de  $Z$  s'obtiennent immédiatement :

$$|z_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_+\rangle - |\psi_-\rangle) , \quad |z_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_+\rangle + |\psi_-\rangle)$$

<sup>19</sup>Il suffirait d'ailleurs, pour qu'elle n'apparaisse nulle part, de définir  $E_0$  comme l'origine des énergies, ce qui est toujours loisible : seules comptent les différences d'énergie.

(d) La valeur moyenne de l'énergie,  $\langle E \rangle_i$ , dans l'état  $|z_i\rangle$  est égale à  $E_0$ .

(e) On a immédiatement :

$$|\psi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|z_1\rangle + |z_2\rangle) , \quad |\psi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(-|z_1\rangle + |z_2\rangle)$$

4. Si on suppose qu'à  $t = 0$  la molécule est dans l'état  $|z_2\rangle$ , on a  $c_+ = c_- = +\frac{1}{\sqrt{2}}$ .

(a) Avec cette condition initiale,  $|\Psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{\frac{i}{\hbar} E_0 t} (e^{-i\omega t} |\psi_+\rangle + e^{+i\omega t} |\psi_-\rangle)$ .

(b) Les probabilités  $P_i$  de trouver les valeurs  $z_i$  lors d'une mesure de  $Z$  effectuée à l'instant  $t$  se lisent à partir de l'expression du vecteur d'état  $|\Psi(t)\rangle$  développé sur la base propre de  $Z$  ; en exprimant les  $|\psi_{\pm}\rangle$  en fonction des  $|z_i\rangle$ , on trouve :

$$|\Psi(t)\rangle = e^{\frac{i}{\hbar} E_0 t} (\cos \omega t |z_2\rangle - i \sin \omega t |z_1\rangle) ,$$

d'où :

$$P_2(t) \stackrel{\text{def}}{=} \text{Prob}[Z = +a, t] = \cos^2 \omega t \quad P_1(t) \stackrel{\text{def}}{=} \text{Prob}[Z = -a, t] = \sin^2 \omega t$$

(c) On trouve  $+a$  avec certitude si la mesure est faite à un instant  $t_n = n\frac{\pi}{\omega}$  ( $n \in \mathbb{N}$ ),  $-a$  avec certitude si on fait la mesure à  $t'_n = \frac{(n+\frac{1}{2})\pi}{\omega} = t_n + \frac{\pi}{2\omega}$ .

(d) La valeur moyenne de  $Z$  bascule donc de  $\pm a$  à  $\mp a$  en un intervalle de temps  $\frac{\pi}{2\omega}$  ; la fréquence d'inversion est donc  $\nu = \frac{2\omega}{\pi} = \frac{2 \times 10^{-4} \times 1,6 \times 10^{-19}}{6,6 \times 10^{-34}} \simeq 50 \text{ GHz}$ .

(e) La position moyenne,  $\langle Z \rangle(t)$ , de l'atome d'azote a pour expression :

$$\langle Z \rangle(t) = \frac{1}{2} (e^{-i\omega t} |\psi_+\rangle + e^{+i\omega t} |\psi_-\rangle, Z(e^{-i\omega t} |\psi_+\rangle + e^{+i\omega t} |\psi_-\rangle)) ,$$

soit  $\langle Z \rangle(t) = \frac{a}{2} (e^{-i\omega t} |\psi_+\rangle + e^{+i\omega t} |\psi_-\rangle, e^{-i\omega t} |\psi_-\rangle + e^{+i\omega t} |\psi_+\rangle)$ , c'est-à-dire :

$$\langle Z \rangle(t) = a \cos 2\omega t$$

5. La molécule se couple principalement au champ par une interaction dipolaire électrique impliquant son moment dipolaire, lequel est proportionnel à  $Z$  ; le couplage avec le champ introduit donc les deux éléments non-diagonaux notés  $-C$ .

(a) L'équation caractéristique est  $\begin{vmatrix} E_0 - \hbar\omega - E & -C \\ -C & E_0 + \hbar\omega - E \end{vmatrix} = 0$ , dont les solutions sont  $E_{\pm} = E_0 \pm \sqrt{(\hbar\omega)^2 + C^2}$ .

(b) Le commutateur de  $H$  avec  $Z$  s'écrit en termes de matrices<sup>20</sup> :

$$\begin{bmatrix} -\hbar\omega & -C \\ -C & +\hbar\omega \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & a \\ a & 0 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 & a \\ a & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\hbar\omega & -C \\ -C & +\hbar\omega \end{bmatrix} = 2a\hbar\omega \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} .$$

Si  $C \gg \hbar\omega$ , la molécule est fortement polarisée,  $H \simeq -\frac{C}{a}Z$ , de sorte que la coordonnée de l'atome d'azote est (presque) une constante du mouvement.

<sup>20</sup>On laisse tomber l'élément diagonal constant  $E_0$ , qui donne un terme additif  $E_0\mathbf{1}$ , lequel ne contribue pas au commutateur.

## 14.11 Allongement du temps de retour avec la densification des états

Le but de ce problème est l'étude détaillée des propriétés d'un modèle simple montrant comment la densification du spectre d'énergie augmente le temps de retour d'un système à son état initial (*revival*). À la limite d'un spectre *continu*, on obtient formellement une dynamique *irréversible*.

Le modèle défini ci-dessous peut représenter des situations où certains degrés de liberté sont fortement quantifiés (grandes différences d'énergie), relativement à d'autres degrés de liberté très rapprochés en énergie. Les premiers donnent lieu typiquement à des transitions radiatives, alors que les autres représentent plutôt des processus de relaxation ou de conversion interne ne produisant pas d'émission de lumière (transitions *non-radiatives*). Cette situation est assez fréquente dans les grosses molécules.

Le Hamiltonien  $H$  d'un système est la somme de deux termes,  $H = H_0 + V$ . Les états propres de  $H_0$  sont d'une part deux états  $|f\rangle$  et  $|e\rangle$  séparés en énergie de  $E_e - E_f = \hbar\omega_e^{(0)}$ , d'autre part un grand nombre d'états notés  $|n\rangle$ , tous groupés en énergie au voisinage de  $|e\rangle$  (voir fig. 14.2) :  $H_0|n\rangle = \hbar\omega_n^{(0)} \sim \hbar\omega_e^{(0)}$ .

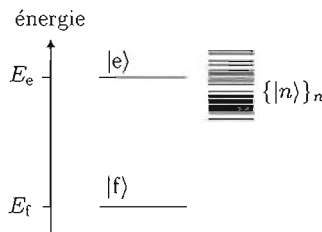


Figure 14.2: Représentation du spectre de  $H_0$  ; c'est juste pour la clarté que les niveaux formant la variété dense sont décalés vers la droite.

$V$  est une petite interaction résiduelle purement non-diagonale, ne couplant que l'état  $|e\rangle$  aux états  $|n\rangle$ . On pose ainsi :

$$\langle f|V|f\rangle = \langle e|V|e\rangle = \langle e|V|f\rangle = \langle f|V|n\rangle = \langle n|V|n'\rangle = 0, \quad \langle e|V|n\rangle = g\hbar\Omega_n. \quad (14.35)$$

$g$  désigne une constante de couplage sans dimension, introduite pour la commodité. Dans un premier temps, on procède à la diagonalisation de  $H$  en établissant très simplement l'équation donnant ses valeurs propres ; dans un deuxième temps, on détermine la dynamique du système supposé préparé au départ dans l'état  $|e\rangle$ . Les calculs vont jusqu'au bout moyennant une modélisation simple du couplage  $V$ .



1. Diagonalisation de  $H$ 

Compte tenu des éléments définissant le modèle, la décomposition du Hamiltonien est<sup>22</sup> :

$$\hbar^{-1}H = \omega_e^{(0)}|e\rangle\langle e| + \sum_{n'} \omega_{n'}^{(0)}|n'\rangle\langle n'| + g \sum_{n'} (\Omega_{n'}^*|n'\rangle\langle e| + \Omega_{n'}|e\rangle\langle n'|) . \quad (14.37)$$

(a) On décompose l'état propre suivant  $|\psi_\nu\rangle = a_\nu|e\rangle + \sum_n b_{\nu n}|n\rangle$  et on reporte dans l'équation  $\hbar^{-1}H|\psi_\nu\rangle = \omega_\nu|\psi_\nu\rangle$ . Multipliant scalairement par  $\langle e|$  puis par  $\langle n|$ , on obtient le système linéaire :

$$(\omega_e^{(0)} - \omega_\nu)a_\nu + g \sum_n \Omega_n b_{\nu n} = 0 , \quad \left\{ g\Omega_n^* a_\nu + (\omega_n^{(0)} - \omega_\nu)b_{\nu n} = 0 \right\}_n .$$

On élimine  $b_{\nu n}$  en reportant  $b_{\nu n} = -\frac{g\Omega_n^*}{\omega_n^{(0)} - \omega_\nu}$  dans la première équation pour obtenir :

$$\left[ \omega_e^{(0)} - \omega_\nu - g^2 \sum_n \frac{|\Omega_n|^2}{\omega_n^{(0)} - \omega_\nu} \right] a_\nu = 0 .$$

Écartant la solution triviale  $a_\nu = 0$ , on voit qu'il faut que la valeur propre  $\omega$  soit solution de :

$$\omega_\nu = \omega_e^{(0)} + g^2 R(\omega_\nu) , \quad (14.38)$$

avec  $R(\omega) \stackrel{\text{déf}}{=} \sum_n \frac{|\Omega_n|^2}{\omega - \omega_n^{(0)}}$ . La figure 14.3 est une illustration graphique schématique de l'équation aux valeurs propres (14.38). Les différents arcs constituent le graphe de la fonction  $R(\omega)$ , qui a des asymptotes verticales aux abscisses  $\omega_n^{(0)}$  ; les deux arcs extrêmes ont une allure vaguement hyperbolique,  $R(\omega)$  décroissant en module essentiellement comme  $\frac{1}{\omega}$ .

La droite oblique a pour équation  $\frac{1}{g^2}(\omega - \omega_e^{(0)})$ . Les racines de (14.38) sont les abscisses des intersections de cette droite avec les arcs représentant  $R(\omega)$ .

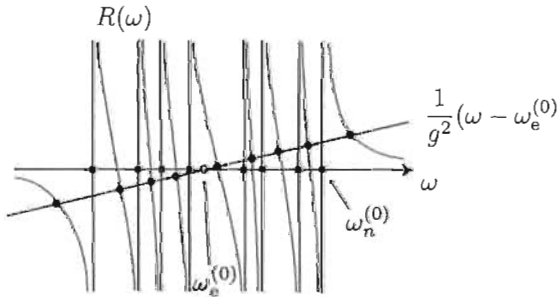


Figure 14.3: Illustration graphique de l'équation aux valeurs propres (14.38) (voir le texte).

<sup>22</sup>La dyade  $|f\rangle\langle f|$  n'apparaît pas puisque l'on a pris l'énergie de l'état  $|f\rangle$  comme origine des énergies :  $E_f = 0$ .

Si le couplage est fort ( $g \gg 1$ ), la droite est presque horizontale, les valeurs propres étant voisines des intersections du graphe de  $R(\omega)$  avec l'axe des abscisses ; noter aussi que dans ce cas, deux racines se "détachent" nettement de la bande des fréquences  $\omega_n^{(0)}$ .

Au contraire, si le couplage est faible ( $g \ll 1$ ), la droite est presque verticale à l'abscisse  $\omega_e$ , et les valeurs propres sont, pour l'essentiel, groupées au voisinage de  $\omega_e$ .

- (b)  $|a_\nu|^2$  se trouve par la condition de normalisation  $|a_\nu|^2 + \sum_n |b_{\nu n}|^2 = 1$ . En exprimant les  $b_{\nu n}$  comme ci-dessus, on voit que :

$$|a_\nu|^2 = \left[ 1 + g^2 \sum_n \frac{|\Omega_n|^2}{(\omega_n^{(0)} - \omega_\nu)^2} \right]^{-1},$$

ce qui s'écrit aussi :

$$|a_\nu|^2 = \frac{1}{1 - g^2 \left( \frac{dR}{d\omega} \right)_{\omega=\omega_\nu}} \tag{14.39}$$

On note que  $|a_\nu|^2$  est le résidu en  $\omega_\nu$  de  $\frac{1}{z - \omega_e^{(0)} - g^2 R(z)}$ , qui est une fonction de Green où  $R(z)$  joue le rôle d'une *self-energy*.

Le sous-espace  $\{|e\rangle, \{|n\rangle\}_n\}$  est stable par  $H$ . Il existe en particulier une décomposition de  $|e\rangle$  sur les fonctions propres  $|\psi_\nu\rangle$ ,  $|e\rangle = \sum_\nu \alpha_\nu |\psi_\nu\rangle$ , avec  $\alpha_\nu = \langle \psi_\nu | e \rangle = a_\nu^*$  ; comme  $|e\rangle$  est de norme unité, on a  $\sum_\nu |\alpha_\nu|^2 = 1$ .

## 2. Modélisation du couplage $V$

La modélisation choisie permet de faire les calculs simplement jusqu'au bout ; noter que le calage  $\Omega = \delta\omega$  est tout à fait licite, puisque l'intensité du couplage est mesurée par la constante sans dimension  $g$ . Dans la suite, on se place essentiellement dans le cas  $g \gg 1$ .

- (a) Maintenant, on a :

$$R(\omega) = \sum_{n=-N}^{+N} \frac{|\Omega|^2}{\omega - \omega_0^{(0)} - n\delta\omega},$$

avec  $\omega_0^{(0)} = \omega_e^{(0)} + \frac{1}{2}\delta\omega$ . Comme  $N \gg 1$ , on a envie de pousser  $N$  à l'infini, ce qui est légitime à condition de définir convenablement la série, qui est conditionnellement convergente. Posant  $S_N(x) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{n=-N}^{+N} \frac{1}{x-n}$ , on écrit :

$$S_N = \frac{1}{x} + \sum_{n=1}^N \left( \frac{1}{x-n} + \frac{1}{x+n} \right) \equiv \frac{1}{x} + 2x \sum_{n=-N}^{+N} \frac{1}{x^2 - n^2}$$

ce qui est licite tant que  $N$  est fini ; on définit maintenant  $S \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{N \rightarrow +\infty} S_N$ , qui reproduit<sup>23</sup> le développement de Mittag - Læffler de la fonction  $\pi \cot \pi x$ .

<sup>23</sup> On peut aussi recalculer  $S$  par résidus en considérant l'intégrale  $\int_C \pi \cot \pi z' f(z') dz'$  en prenant  $f(z') \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{z^2 - z'^2}$  ( $C$  est une boucle à l'infini).

On en déduit, après ce tour de passe-passe (et en posant  $\Omega = \delta\omega$ ) :

$$R(\omega) = \pi\delta\omega \cot \pi \frac{\omega - \omega_0^{(0)}}{\delta\omega} = -\pi\delta\omega \tan \pi \frac{\omega - \omega_e^{(0)}}{\delta\omega}$$

(b) Les pulsations propres  $\omega_\nu$  sont maintenant les solutions de :

$$\omega = \omega_e^{(0)} + g^2 \pi \delta\omega \cot \pi \frac{\omega - \omega_0^{(0)}}{\delta\omega} ;$$

dans le cas du couplage fort (droite oblique presque horizontale), on a

$$\omega_\nu \simeq \omega_e^{(0)} + \nu\delta\omega, \quad \nu \in \mathbb{Z} .$$

L'erreur commise est d'autant plus grande que  $\nu$  est grand. On doit donc s'attendre à ce que la partie haute fréquence de  $R(\omega)$  soit mal représentée, ce qui se traduira, par dualité, à des comportements aux petits temps affectés de quelques défauts indésirables<sup>24</sup> ; ceux-ci seront arrangés *à la main* en temps utile.

Les poids  $|a_\nu|^2$  sont donnés par (14.39) ; en calculant la dérivée  $R'(\omega)$ , et en utilisant l'équation satisfaite par les  $\omega_\nu$ , on trouve :

$$|a_\nu|^2 = \frac{(g\delta\omega)^2}{(\omega_\nu - \omega_e^{(0)})^2 + (1 + \pi^2 g^2)(g\delta\omega)^2} \stackrel{g \gg 1}{\simeq} \frac{(g\delta\omega)^2}{(\omega_\nu - \omega_e^{(0)})^2 + \pi^2 g^4 \delta\omega^2} ,$$

soit :

$$|a_\nu|^2 = \frac{\delta\omega}{2\pi} \frac{\Gamma}{(\omega_\nu - \omega_e^{(0)})^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} \quad \Gamma = 2\pi g^2 \delta\omega \quad (14.40)$$

C'est donc une distribution lorentzienne de largeur  $\Gamma$ .

Compte tenu des approximations faites, il n'est pas inutile d'examiner la normalisation de la somme des  $|a_\nu|^2$ . En utilisant  $\omega_\nu = \omega_e^{(0)} + \nu\delta\omega$ , il vient :

$$\sum_\nu |a_\nu|^2 = \sum_\nu \frac{g^2}{\nu^2 + g^2(1 + \pi^2 g^2)} \equiv \sum_\nu \frac{g^2}{\nu^2 - (ig\sqrt{1 + \pi^2 g^2})^2} ;$$

la somme est égale à  $-S(ig\sqrt{1 + \pi^2 g^2}) = \frac{\pi g}{\sqrt{1 + \pi^2 g^2}} \cot(\pi g\sqrt{1 + \pi^2 g^2})$ . Comme  $g \gg 1$ , elle vaut donc  $(1 - \frac{1}{2\pi^2 g^2} + \dots)(1 + 2e^{-2\pi g\sqrt{1 + \pi^2 g^2}} + \dots)$  : à des corrections en  $g^{-2} \ll 1$ , la somme est bien normalisée.

(c) Adoptant les approximations faites précédemment, et notamment l'équidistance des valeurs propres,  $\omega_\nu = \omega_e^{(0)} + \nu\delta\omega$ , l'expression des  $|a_\nu|^2$  retenue dans la suite est :

$$|a_\nu|^2 = \frac{g^2}{\nu^2 + (\pi g^2)^2} .$$

<sup>24</sup>Ces anomalies concernent la fonction  $G(t)$  définie ci-dessous.

Par ailleurs, la fonction  $G(t) \stackrel{\text{déf}}{=} \sum_{\nu} |a_{\nu}|^2 e^{-i\omega_{\nu} t}$  est  $T$ -périodique avec  $T = \frac{2\pi}{\delta\omega}$ . Pour simplifier les notations, définissons  $F_a(x) \stackrel{\text{déf}}{=} \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{e^{inx}}{n^2 + a^2}$ ; les coefficients de Fourier de  $F_a(x)$  décroissant comme  $n^{-2}$ , la série est uniformément convergente et sa somme, la fonction  $F_a(x)$ , est une fonction continue – en revanche, la dérivée  $F'_a(x)$  a des sauts en  $x = 2k\pi$ . La dérivée seconde de  $F_a(x)$  est  $F''_a(x) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{-n^2 e^{inx}}{n^2 + a^2} = -\sum_n e^{inx} + a^2 F_a(x)$ . Le terme inhomogène au second membre est, au signe près, la série de Fourier du peigne de Dirac, d'où :

$$F''_a(x) - a^2 F_a(x) = -\sum_{k \in \mathbb{Z}} \delta(x - 2k\pi)$$

Sur sa définition par la série, on voit que  $F_a(x)$  est une fonction paire et  $2\pi$ -périodique ; il suffit donc de résoudre cette équation sur  $]0, \pi[$ . Sur cet intervalle, on peut oublier le peigne de Dirac, qui traduit le fait que  $F''_a(x)$  a des singularités en  $x = 2k\pi$  (sauts de la dérivée première). Par ailleurs, on note que  $F_a(2\pi - x) = F_a(x)$  : la fonction est donc de surcroît symétrique par rapport à  $x = \pi$ .

La solution générale de  $F''_a(x) - a^2 F_a(x) = 0$ , avec  $0 < x < +\pi$ , est visiblement  $F_a(x) = A \cosh ax + B \sinh ax$  ; il faut deux conditions pour caler les constantes d'intégration, or on connaît  $F_a(0)$  et  $F_a(\pi)$  :

$$F_a(0) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{1}{n^2 + a^2} = \frac{\pi}{a} \coth \pi a, \quad F_a(\pi) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{(-1)^n}{n^2 + a^2} = \frac{\pi}{a} \frac{1}{\sinh \pi a}.$$

Ceci permet de trouver  $A = \frac{\pi}{a} \coth \pi a$  et  $B = -\frac{\pi}{a}$ , d'où :

$$F_a(x) = \frac{\pi}{a \sinh \pi a} \cosh(|x| - \pi)a, \quad -\pi \leq x \leq +\pi. \quad (14.41)$$

En revenant aux paramètres physiques du problème, on obtient :

$$G(t) = e^{-i\omega_0^{(0)} t} \frac{1}{\sinh(\pi^2 g^2)} \cosh[\pi g^2 (t\delta\omega - \pi)] \quad (0 < t < T = \frac{2\pi}{\delta\omega})$$

une autre écriture est :

$$G(t) = e^{-i\omega_0^{(0)} t} \frac{1}{\sinh(\pi^2 g^2)} \cosh \left[ \pi^2 g^2 \left( 2\frac{t}{T} - 1 \right) \right] \quad (0 < t < T)$$

La fonction complète sur  $\mathbb{R}$  s'obtient par périodisation sur  $T$  :

$$G(t + nT) = G(t) \quad 0 < t < 2\pi, \quad n \in \mathbb{N}$$

La fonction  $G(t)$  ainsi obtenue a des petits défauts ; en particulier, en  $t = nT$ , elle vaut  $\coth(\pi^2 g^2) \simeq 1 + 2e^{-2\pi^2 g^2} \gtrsim 1$ , alors qu'elle devrait être égale à 1, mais l'erreur est exponentiellement petite. Notons que pour la demi-période,  $t = \frac{\pi}{\delta\omega}$ , on a  $G\left(\frac{T}{2}\right) = \frac{1}{\sinh \pi^2 g^2} \simeq 2e^{-\pi^2 g^2}$ , qui est également exponentiellement

petit. La fonction  $G(t)$  part donc essentiellement de la valeur 1, tombe à presque zéro au milieu de l'intervalle  $[0, T]$  et retrouve la valeur  $\simeq 1$  en  $t = T$ . Le temps caractéristique d'effondrement est  $\tau \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\pi g^2 \delta \omega} \equiv \frac{2}{\Gamma}$ , où  $\Gamma$  est la largeur définie en (14.40).

$G'(t)$  a des discontinuités pour  $t_k = kT$  ; on a  $G'((kT)_{\pm}) = \mp \frac{\Gamma}{2}$ . Par exemple, pour  $t \simeq 0_+$ ,  $G(t) \simeq 1 - \frac{\Gamma}{2}t$ , qui confirme que  $\tau = \frac{2}{\Gamma}$  est bien le temps caractéristique de déclin de  $G(t)$  à partir de 1 pour  $t \gtrsim 0$ .

- (d) Le système étant préparé à  $t = 0$  dans l'état excité  $|e\rangle$ , il est à l'instant  $t$  dans l'état  $|\Psi(t)\rangle = \sum_{\nu} e^{-i\omega_{\nu}t} |\psi_{\nu}\rangle \langle \psi_{\nu}|e\rangle$ . La probabilité  $P_e(t)$  de le trouver encore à l'instant  $t$  dans l'état  $|e\rangle$  est égale à  $|\langle e|\Psi(t)\rangle|^2 = |\sum_{\nu} |a_{\nu}|^2 e^{-i\omega_{\nu}t}|^2$  soit :

$$P_e(t) = |G(t)|^2$$

Ainsi, la probabilité chute très vite à zéro au bout d'un temps  $\sim \tau = \frac{1}{\Gamma}$ , reste à peu près nulle jusqu'à un instant  $\sim T - \tau$ , puis remonte rapidement à la valeur 1 : le système manifeste donc des réurrences (*revivals*), alors que, sur une échelle de temps un peu au-delà de  $\tau$ , il semblait avoir relaxé.

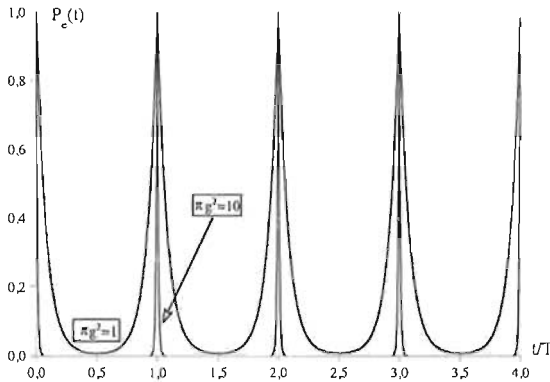


Figure 14.4: Graphe de la probabilité  $P_e(t)$  pour deux valeurs de  $\pi g^2$ .  $T$  est la période du mouvement, égale à  $\frac{2\pi}{\delta\omega}$ . Compte tenu des approximations faites, seul le cas  $\pi g^2 = 10 \gg 1$  a une signification, l'autre courbe n'étant donnée que pour la comparaison. Quand  $\pi g^2 \gg 1$ , les *revivals* sont presque des fonctions de Dirac à l'échelle  $\frac{1}{\delta\omega}$ .

- (e) L'expression de  $G(t)$  est :

$$G(t) = e^{-i\omega_e^{(0)}t} \sum_{n \in \mathbb{N}} \frac{g^2 \delta\omega e^{-in\delta\omega t}}{(n\delta\omega)^2 + \pi^2 (g^2 \delta\omega)^2} \delta\omega .$$

Quand  $\delta\omega$  tend vers 0, la somme devient une intégrale ; en effectuant strictement la limite précisée dans l'énoncé, on obtient :

$$G(t) = e^{-i\omega_e^{(0)}t} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(\Gamma/2\pi) e^{-i\omega t}}{\omega^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} d\omega$$

Cette intégrale se calcule par résidus, et on trouve immédiatement (si  $t > 0$ ) :

$$G(t) = e^{-i\omega_e^{(0)}t} e^{-\frac{\Gamma}{2}t} \quad (t > 0)$$

Dans cette limite, on a donc :

$$P_e(t) = e^{-\Gamma t}$$

Le point remarquable est que la limite  $\delta\omega \rightarrow 0$  produit un mouvement *strictement irréversible*, le temps  $T$  de récurrence étant devenu infiniment grand. Dans cette limite, la variété dense a en fait un spectre d'énergie *continu*.

On retiendra ce scénario élémentaire montrant que l'irréversibilité temporelle est tout à fait descriptible en Mécanique quantique avec le formalisme standard, à condition de coupler un système (ici modélisé par les deux états  $|f\rangle$  et  $|e\rangle$ ) avec un *continuum* d'énergie. La réalisation la plus simple est un atome (à deux niveaux) couplé au champ électromagnétique (dont les excitations élémentaires – les photons ! ) – ont une loi de dispersion  $\hbar\omega_{\vec{k}} = \hbar kc$  jouant le rôle des  $\hbar\omega_n^{(0)}$  une fois densifiées.

Une autre situation bien représentée par le modèle étudié ci-dessus est une grosse molécule dont les états électroniques (ici  $|f\rangle$  et  $|e\rangle$ ) sont couplés à des niveaux vibrationnels denses relatifs à un état électronique non-radiatif (un état triplet par exemple). Alors, l'évacuation irréversible d'énergie ne se retrouve pas sous forme lumineuse – comme ce serait le cas si l'état  $|e\rangle$  avait le temps d'émettre un photon en revenant au fondamental  $|f\rangle$  –, mais est dégradée en interne dans les degrés de vibration intramoléculaires (d'où l'expression *transition non-radiative*).

◆ *Remarque*

La largeur  $\Gamma$  est égale à  $2\pi g^2 \delta\omega$  ; comme il y a un niveau dense tous les  $\delta\omega$ , on peut dire que la densité des niveaux en énergie,  $\rho$ , est égale à  $\frac{1}{\hbar\delta\omega}$ . Cela étant posé, on voit que :

$$\Gamma = 2\pi \frac{1}{\delta\omega} (g\delta\omega)^2 \equiv 2\pi(\hbar\rho) \left| \frac{V}{\hbar} \right|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} \rho |V|^2 .$$

La relation :

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \rho |V|^2$$

est l'un des avatars de la *Règle d'or de Fermi* (Tome II, section 24.4). ◆

## 14.12 Quelques résultats pour l'opérateur d'évolution avec un Hamiltonien dépendant du temps

L'attention a été attirée sur le fait que quand le Hamiltonien  $H(t)$  dépend du temps, l'intégration de l'équation (1-14.20) est une affaire complexe et que, notamment, le résultat naïf (1-14.28) est faux.

Il s'agit ici de traiter quelques exemples illustrant cette difficulté. On pourra avoir besoin de l'égalité suivante (voir [18]), parfois appelée *égalité de Snider* :

$$\frac{d}{dx} e^{A(x)} = \int_0^1 du e^{uA(x)} \left( \frac{d}{dx} A(x) \right) e^{-uA(x)} e^{A(x)} , \quad (14.42)$$

où  $A(x)$  est un opérateur dépendant du scalaire  $x$ .

1. Trouver une condition suffisante pour  $H(t)$  assurant que l'expression (1-14.28) est *correcte*.
2. Qu'en est-il si  $H(t) = f(t)\tilde{H}$ , où  $\tilde{H}$  est indépendant du temps ?
3. Et si  $H(t) = f(t)q + g(t)p$  où  $f$  et  $g$  sont deux fonctions numériques ?

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

1. D'après la formule de Snider, on a :

$$\frac{d}{dt} e^{\frac{1}{i\hbar} \int_0^t H(t') dt'} = \int_0^1 e^{\frac{u}{i\hbar} \int_0^t H(t') dt'} \frac{1}{i\hbar} H(t) e^{-\frac{u}{i\hbar} \int_0^t H(t') dt'} e^{\frac{1}{i\hbar} \int_0^t H(t') dt'} du .$$

Maintenant, si l'égalité :

$$[H(t), e^{\frac{u}{i\hbar} \int_0^t H(t') dt'}] = 0 \quad (14.43)$$

est vraie quel que soit  $u \in [0, 1]$ , on peut faire l'inversion des facteurs dans l'intégrale et on trouve :

$$i\hbar \frac{d}{dt} e^{\frac{1}{i\hbar} \int_0^t H(t') dt'} = \int_0^1 H(t) e^{\frac{1}{i\hbar} \int_0^t H(t') dt'} du = H(t) e^{\frac{1}{i\hbar} \int_0^t H(t') dt'} ,$$

qui reconstitue l'équation satisfaite par  $U(t)$  et montre que, *dans ce cas* :

$$U(t) = e^{\frac{1}{i\hbar} \int_0^t H(t') dt'}$$

La condition de commutation (14.43) est certainement vraie si le commutateur  $[H(t), \int_0^t H(t') dt']$  est nul quel que soit  $t$ .

2. Si  $H(t) = f(t)\tilde{H}$ , où  $\tilde{H}$  est indépendant du temps, la condition suffisante est visiblement satisfaite – on a même  $[H(t'), H(t'')] = 0 \forall t', t''$ , assurant alors que  $U(t) = e^{\frac{1}{i\hbar} \int_0^t f(t')\tilde{H} dt'} = e^{\frac{1}{i\hbar} F(t)\tilde{H}}$  où  $F(t) = \int_0^t f(t') dt'$ .
3. Si  $H(t) = f(t)q + g(t)p$ , alors  $\int_0^t H(t') dt' = F(t)q + G(t)p$ ,  $F$  et  $G$  étant la variation des primitives de  $f$  et  $g$  entre 0 et  $t$ . Dès lors, on a :

$$[H(t), \int_0^t H(t') dt'] = [f(t)q + g(t)p, F(t)q + G(t)p] = i\hbar(F'G - G'F) .$$

Si donc le Wronskien<sup>25</sup>  $W[F, G]$  est nul, la condition suffisante est satisfaite.

Néanmoins, ce cas n'est pas si intéressant qu'il y paraît : le Wronskien étant nul, ceci signifie que les deux fonctions  $F$  et  $G$  sont proportionnelles, ce qui revient à dire que  $f$  et  $g$  le sont aussi ( $g(t) = \alpha f(t)$ ) ;  $H(t)$  étant alors de la forme  $f(t)(q + \alpha p)$ , c'est juste un cas très particulier de la situation précédente où  $H(t) = f(t)\tilde{H}$ , avec  $\tilde{H}$  indépendant du temps.

---

<sup>25</sup>Pour la définition du Wronskien et son utilité, voir Tome I, section 15.1.

# Potentiels à une dimension constants par morceaux

## 15.1 Diffusion par un puits de potentiel

On envoie des particules de masse  $m$  en direction d'un puits de potentiel de forme quelconque, tel que  $V(x) = 0$  si  $x < a$  et si  $x > b$  ( $a < b$ ). Les régions  $x < a$  et  $x > b$  sont respectivement désignées par I et III.

1. Expliquer pourquoi les fonctions propres dans ces deux régions sont de la forme :

$$\psi_{\text{I}}(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \quad \psi_{\text{III}}(x) = Ce^{ikx} + De^{-ikx}. \quad (15.1)$$

Relier le nombre d'onde  $k$  à l'énergie  $E$  des particules.

2. En utilisant la conservation du courant, écrire la relation entre les modules carrés des quatre constantes  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$ .
3. Expliquer pourquoi il existe une relation du genre suivant entre ces constantes :

$$\begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C \\ D \end{bmatrix}. \quad (15.2)$$

4. On peut tout autant introduire une matrice  $S$  telle que :

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ D \end{bmatrix}. \quad (15.3)$$

Montrer que la matrice  $S$  est unitaire.

5. Soit  $R$  et  $T$  les coefficients de réflexion et de transmission. Exprimer  $R$  et  $T$  en fonction de  $S_{11}$  et  $S_{21}$ . Vérifier que l'on a bien  $R + T = 1$ .
6. Si  $\psi(x)$  est une solution de l'équation aux valeurs propres, que peut-on dire (et pourquoi) de sa complexe conjuguée  $\psi^*(x)$  ? Montrer que la relation suivante est vraie :

$$\begin{bmatrix} A^* \\ D^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B^* \\ C^* \end{bmatrix} . \quad (15.4)$$

En déduire que la matrice  $S$  est de surcroît symétrique.

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

1. Le potentiel étant nul à l'infini, les états de diffusion ont une énergie  $E > 0$ . Dans les régions où le potentiel est nul, l'équation aux fonctions propres est  $-\frac{\hbar^2}{2m}\psi'' = E\psi$ . En posant  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  ( $k$  est réel puisque  $E > 0$ ), l'équation devient  $\psi'' + k^2\psi = 0$ , dont la solution générale est une combinaison linéaire des deux ondes planes  $e^{\pm ikx}$  ; on note précisément  $\psi_I(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ ,  $\psi_{III}(x) = Ce^{ikx} + De^{-ikx}$ .
2. Le courant a pour expression  $j = \frac{\hbar}{2im}(\psi^*\psi' - \psi\psi'^*)$ . Il vaut donc  $\frac{\hbar k}{2m}(|A|^2 - |B|^2)$  dans la région I,  $\frac{\hbar k}{2m}(|C|^2 - |D|^2)$  dans la région III. La conservation du courant permet donc d'écrire :

$$\boxed{|A|^2 - |B|^2 = |C|^2 - |D|^2} \quad (15.5)$$

3. Dans la région centrale, les fonctions propres sont de la forme  $\alpha e_1(x) + \beta e_2(x)$  où les  $e_i(x)$  sont deux fonctions propres linéairement indépendantes associées à la même énergie  $E$ , dont la forme précise dépend de celle de la fonction  $V(x)$ . Les conditions de raccordement (continuité de  $\psi$  et de sa dérivée  $\psi'$ ) à la frontière droite de la région I ( $x = a$ ) fournissent un système linéaire reliant  $A$  et  $B$  à  $\alpha$  et  $\beta$ . De la même façon, le raccordement à la frontière gauche de la région III ( $x = b$ ) fournissent un système linéaire reliant  $C$  et  $D$  à  $\alpha$  et  $\beta$ . L'élimination de  $\alpha$  et  $\beta$  donne une relation linéaire entre  $A$  et  $B$ , d'une part,  $C$  et  $D$  d'autre part, qui peut s'écrire sous forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C \\ D \end{bmatrix} .$$

4. L'égalité (15.5) est  $|A|^2 + |D|^2 = |B|^2 + |C|^2$  ; cette relation traduit l'invariance de la norme entre la gauche et la droite, et montre que la matrice  $S$  est unitaire.
5. Pour définir précisément  $R$  et  $T$ , on suppose la source située en  $x = -\infty$ . Dès lors,  $D = 0$ ,  $R = \frac{|B|^2}{|A|^2}$  et  $T = \frac{|C|^2}{|A|^2}$ . Comme ici  $B = S_{11}A$  et  $C = S_{21}A$ , on a :

$$\boxed{R = |S_{11}|^2 \quad T = |S_{21}|^2}$$

La matrice  $S$  étant unitaire,  $S^\dagger = S^{-1}$ , soit  $S^\dagger S = \mathbf{1}$  ; il en résulte en particulier que  $S_{11}^* S_{11} + S_{21}^* S_{21} = 1$ , comme on le voit en calculant l'élément de matrice  $(S^\dagger S)_{11}$ , d'où  $R + T = 1$ , comme il se doit.

6. Si  $\psi(x)$  est une solution de l'équation aux valeurs propres, la fonction complexe conjuguée  $\psi^*$  est aussi solution (puisque  $V(x)$  est à valeurs réelles). Si donc la combinaison linéaire  $Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$  est solution,  $A^*e^{-ikx} + B^*e^{+ikx}$  est aussi solution, et de même pour l'autre région III. ce qui revient à échanger  $A \leftrightarrow B^*$ ,  $C \leftrightarrow D^*$ , les relations de raccordement restant les mêmes entre les constantes échangées, d'où :

$$\begin{bmatrix} A^* \\ D^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B^* \\ C^* \end{bmatrix},$$

et donc :

$$\begin{bmatrix} A \\ D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11}^* & S_{12}^* \\ S_{21}^* & S_{22}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix}.$$

Par comparaison avec la définition première de la matrice  $S$  donnée dans l'énoncé, on voit ainsi que  $S^* = S^{-1}$  ; comme on sait déjà que  $S$  est unitaire, on en déduit que la matrice  $S$  est symétrique.

## 15.2 Puits infiniment profond : valeurs moyennes dans un état non stationnaire

Une particule de masse  $m$  est située dans un puits infiniment profond de largeur  $a$  ( $V(x) = 0$  si  $0 < x < a$ ,  $V(x) = +\infty$  autrement).

1. Rappeler l'expression des fonctions propres normalisées  $\psi_n(x)$  et des énergies propres  $E_n$ .
2. Quelle est la symétrie des  $\psi_n$  ?
3. Quelles sont les valeurs moyennes de  $x$  et de  $p$  dans chacun de ces états propres ?
4. À l'instant  $t = 0$ , on prépare le système dans une combinaison linéaire de l'état fondamental et du premier état excité :

$$\Psi(x, t = 0) = C[\psi_1(x) + e^{i\alpha}\psi_2(x)] \quad (C \text{ et } \alpha \text{ réels}). \quad (15.6)$$

Normaliser cet état.

5. Pour cet état initial, exprimer en fonction de  $E_1$  la moyenne de l'énergie  $\langle E \rangle(0)$  et son écart quadratique  $\Delta E^2(0)$ . Si on effectuait une mesure de l'énergie à  $t = 0+$ , quelle serait la probabilité de trouver une valeur supérieure à  $\frac{\pi^2 \hbar^2}{ma^2}$  ?
6. On introduit la pulsation  $\omega = \frac{3\hbar\pi^2}{2ma^2}$  et la période  $T$  correspondante. Écrire l'expression de  $\Psi(x, t)$ .
7. Que sont devenues à l'instant  $t$  les valeurs moyennes calculées en 5 ? Combien vaut le produit  $T \Delta E$  ?

8. Exprimer les valeurs moyennes initiales de la position et de l'impulsion à l'aide des quantités :

$$X \stackrel{\text{def}}{=} \langle \psi_1 | x | \psi_2 \rangle , \quad V \stackrel{\text{def}}{=} \frac{i}{m} \langle \psi_1 | p | \psi_2 \rangle . \quad (15.7)$$

9. Trouver les valeurs moyennes à l'instant  $t$  de la position,  $\langle x \rangle(t)$ , et de l'impulsion  $\langle p \rangle(t)$ .
10. On fixe désormais la phase  $\alpha$  dans (15.6) à la valeur  $\frac{\pi}{2}$ . Soit  $x_{cl}(t)$  la position à l'instant  $t$  d'une particule classique de même masse partie à  $t = 0$  de l'abscisse  $x_0$  avec l'impulsion  $p_0$ . Quelle est la période  $T_{cl}$  de ce mouvement classique ? La comparer à  $T$ .
11. Calculer  $X$  et  $V$  en fonction de  $a$ ,  $\hbar$  et  $m$ .
12. Sur un même dessin, représenter les deux coordonnées  $\langle x \rangle(t)$  et  $x_{cl}(t)$ . Commenter.
13. D'une façon plus générale, soit l'état initial :

$$\Psi(x, 0) = \sum_{n \in \mathbb{N}^*} c_n \psi_n(x) , \quad (15.8)$$

où les  $c_n$  sont donnés (ce sont eux qui spécifient l'état initial).

- (a) Montrer que le mouvement de  $\Psi(x, t)$  est toujours périodique, et trouver sa période  $T$ . Dépend-elle de l'énergie (moyenne)  $E$  ?
- (b) À quelle condition sur les  $\{c_n\}_n$  la valeur moyenne de l'énergie  $E \stackrel{\text{def}}{=} \langle H \rangle$  est-elle finie ?
- (c) Calculer  $E$  quand  $c_n = \sqrt{\frac{90}{\pi^4}} \frac{1}{n^2}$ . Dans ce cas, combien vaut l'écart quadratique de l'énergie ?
- (d) Qu'en est-il si  $c_n = \sqrt{\frac{6}{\pi^2}} \frac{1}{n}$  ?

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

1. L'équation aux valeurs propres est  $\psi'' + k^2\psi = 0$ , avec  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ , les fonctions propres étant nulles en  $x = \pm \frac{a}{2}$  et pour  $|x| > \frac{a}{2}$ . La solution générale de cette équation différentielle est  $A \cos kx + B \sin kx$ . L'annulation aux bornes donne les deux équations  $A \cos \frac{ka}{2} + B \sin \frac{ka}{2} = 0$  ( $x = \frac{a}{2}$ ) et  $A \cos \frac{ka}{2} - B \sin \frac{ka}{2} = 0$  ( $x = -\frac{a}{2}$ ). On doit donc avoir  $A \cos \frac{ka}{2} = 0$  et  $B \sin \frac{ka}{2} = 0$ , tout en rejetant la solution triviale  $A = B = 0$ . Il n'y a donc que deux possibilités :

- (a)  $A \neq 0, B = 0$  mais il faut  $\cos \frac{ka}{2} = 0$ , ce qui signifie que  $k = \text{entier impair} \times \frac{\pi}{a}$ ,
- (b)  $A = 0, B \neq 0$  mais il faut  $\sin \frac{ka}{2} = 0$ , ce qui signifie que  $k = \text{entier pair} \times \frac{\pi}{a}$ .

Il en résulte que :

$$\psi_n(x) = \begin{cases} C \cos \frac{n\pi x}{a} & \text{si } n = 1, 3, 5, \dots \\ C' \sin \frac{n\pi x}{a} & \text{si } n = 2, 4, 6, \dots \end{cases} \quad E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \equiv n^2 E_1 \quad (n \in \mathbb{N}^*) .$$

Les constantes de normalisation  $C$  et  $C'$  se trouvent en écrivant :

$$\int_{-\frac{a}{2}}^{+\frac{a}{2}} |\psi_n(x)|^2 dx = 1 \quad \Longleftrightarrow \quad C = C' = \sqrt{\frac{2}{a}}.$$

2. Les états propres sont alternativement pairs et impairs, traduisant la symétrie de  $H$  et l'absence de dégénérescence pour les états liés à une dimension d'espace.
3. La valeur moyenne de  $x$  est toujours nulle, puisque  $x$  est impair et que, dans tous les cas,  $|\psi_n(x)|^2$  est une fonction paire. La moyenne de  $p$  est aussi toujours nulle puisque  $\psi_n(x)$  est une fonction à valeurs réelles<sup>1</sup> ; d'ailleurs, une vitesse moyenne finie serait de toute évidence une absurdité physique.
4. Les fonctions  $\psi_n(x)$  étant réelles, la normalisation de  $\Psi(x, 0)$  s'écrit

$$|C|^2 \int_{-\frac{a}{2}}^{+\frac{a}{2}} dx [\psi_1(x) + e^{-i\alpha}\psi_2(x)][\psi_1(x) + e^{i\alpha}\psi_2(x)] = 1 ;$$

le développement fournit quatre termes ; les termes croisés sont nuls, en vertu de l'orthogonalité de deux fonctions propres associées à deux valeurs propres distinctes. Les termes carrés sont égaux chacun à 1 (la phase  $e^{i\alpha}$  disparaît), d'où la constante de normalisation de  $\Psi$  :  $C = \frac{1}{\sqrt{2}}$  et :

$$\Psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(x) + e^{i\alpha}\psi_2(x)]$$

5. La moyenne de l'énergie dans l'état  $\Psi(x, 0)$  est

$$\langle E \rangle(0) = \langle \Psi(0) | H | \Psi(0) \rangle = \frac{1}{2}(\langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle + e^{-i\alpha} \langle \psi_2 | H | \psi_2 \rangle e^{i\alpha}),$$

soit :

$$\langle E \rangle(0) = \frac{1}{2}(E_1 + E_2) = \frac{5\pi^2 \hbar^2}{4ma^2}$$

La valeur moyenne de  $H^2$  est  $\frac{1}{2}(E_1^2 + E_2^2) = \frac{17}{2}E_1^2$ , d'où

$$\Delta E \equiv \sqrt{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2} = \frac{3}{2}E_1$$

L'énergie  $\frac{\pi^2 \hbar^2}{ma^2} \equiv 2E_1$  est comprise entre  $E_1$  et  $E_2$ . Toute mesure de l'énergie sur  $\Psi(x, 0+)$  ne peut donner que l'une des deux valeurs  $E_1$  ou  $E_2$  avec la probabilité  $\frac{1}{2}$  dans chaque cas. La probabilité de trouver  $E > E_1$  est donc égale à la probabilité de trouver  $E_2$  soit  $\frac{1}{2}$ .

<sup>1</sup>Il est bien évident que si l'on mettait une phase quelconque dans la constante de normalisation, rien ne serait changé... heureusement !

6. La pulsation  $\omega = \frac{3\hbar\pi^2}{2ma^2}$  est égale à  $\hbar^{-1}(E_2 - E_1)$ , d'où :

$$|\Psi(t)\rangle = \frac{e^{\frac{i}{\hbar}E_1 t}}{\sqrt{2}}(|\psi_1\rangle + e^{i\alpha}e^{-i\omega t}|\psi_2\rangle) .$$

7. La valeur moyenne de l'énergie à l'instant  $t$  est de toute évidence inchangée par rapport à sa valeur en  $t = 0$ . Le produit  $T \Delta E$  vaut  $2\pi \frac{2ma^2}{3\pi^2\hbar} \times \frac{3}{2}E_1 = \pi\hbar$ .

8. La valeur moyenne initiale de  $x$  est  $\langle x \rangle(0) = \frac{1}{2}(\langle \psi_1 | + \langle \psi_2 | e^{-i\alpha})x(|\psi_1\rangle + e^{i\alpha}|\psi_2\rangle)$ . Les éléments diagonaux  $\langle \psi_i | x | \psi_i \rangle$  sont nuls par symétrie, d'où :

$$\langle x \rangle(0) = X \cos \alpha$$

De même, après simplification, on voit que  $\langle p \rangle(0) = \Re(e^{i\alpha} \langle \psi_1 | p | \psi_2 \rangle)$  où  $p$  est l'opérateur  $-i\hbar \frac{d}{dx}$  ; le calcul de l'intégrale donne :

$$\langle p \rangle(0) = mV \sin \alpha$$

9. Les valeurs moyennes à l'instant  $t$ ,  $\langle x \rangle(t)$  et  $\langle p \rangle(t)$ , se calculent sans difficulté ; on trouve :

$$\langle x \rangle(t) = X \cos(\omega t - \alpha) \quad \langle p \rangle(t) = -mV \sin(\omega t - \alpha)$$

10. Avec  $\alpha = \frac{\pi}{2}$ , on a  $\langle x \rangle(t) = X \sin \omega t$  et  $\langle p \rangle(t) = mV \cos \omega t$ . Par ailleurs, pour une particule classique de même masse partie à  $t = 0$  avec l'impulsion  $p_0$ , la période du mouvement est  $T_{cl} = \frac{2a}{p_0/m} \equiv \frac{2a}{v_0}$ , avec  $v_0 \leftrightarrow V$  ;  $T_{cl} = \frac{3\pi}{2} \frac{\hbar}{ma v_0} T$ .

11. On a  $X = \frac{2}{a} \int_{-a/2}^{+a/2} x \cos \frac{\pi x}{a} \sin \frac{2\pi x}{a} dx$  et  $V = \frac{\hbar}{m} \frac{4\pi}{a^2} \int_{-a/2}^{+a/2} \cos \frac{\pi x}{a} \cos \frac{2\pi x}{a} dx$ . Les intégrales sont élémentaires et on trouve :

$$\langle x \rangle = \frac{16}{9\pi^2} a \quad V = \frac{8\hbar}{3ma}$$

12. Des résultats précédents on tire :

$$\langle x \rangle(t) = \frac{16}{9\pi^2} a \sin \omega t \quad \langle p \rangle(t) = \frac{8\hbar}{3a} \cos \omega t$$

Par ailleurs,  $T = \frac{16}{9\pi} T_{cl} \simeq 0,57 T_{cl}$  ; noter que le rapport des périodes n'est pas rationnel, entraînant que les deux mouvements ne reviennent jamais à l'identique au même instant.

La figure 15.1 montre les variations de la position de la particule classique, comparées à celles de  $\langle x \rangle(t)$ . La particule classique atteint les murs et fait demi-tour ; la particule quantique rebrousse chemin (en moyenne) avant d'avoir atteint les bords du puits. Ceci peut se comprendre en disant que les "ailes" du paquet d'onde sont en avance par rapport au centre du paquet et se réfléchissent en premier, donnant

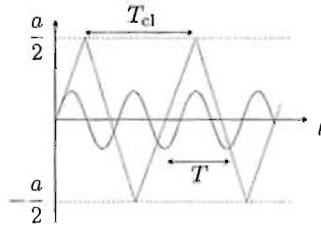


Figure 15.1: Variations en temps de la coordonnée d'une particule classique confinée entre deux murs (ligne brisée) et de la moyenne  $\langle x \rangle(t)$  d'une particule quantique de même masse et de même vitesse (moyenne) initiale.

des interférences destructives venant réduire la densité de probabilité de présence. Au total, la particule quantique ne va pas en moyenne au-delà d'une distance à l'origine égale à :

$$d_{\max} = \frac{32}{9\pi^2} \frac{a}{2} \simeq 0,36 \frac{a}{2} . \quad (15.9)$$

(comparer avec le résultat (15.28) du problème 15.4, p. 317). Noter aussi que la différence classique/quantique est très marquée puisque le cas considéré n'implique que des *petits* nombres quantiques.

13. On analyse maintenant quelques aspects du mouvement issu de l'état initial :

$$\Psi(x, 0) = \sum_{n \in \mathbb{N}^*} c_n \psi_n(x) ,$$

les  $c_n$  étant donnés.  $\Psi(x, 0)$  est supposée normalisable et  $\sum_{n \in \mathbb{N}^*} |c_n|^2 = 1$  ; les  $\{c_n\}$  doivent donc décroître (en module) plus vite que  $n^{-1}$ . La fonction de départ est d'autant plus étroite que ces coefficients décroissent *lentement* (*a contrario*, s'ils décroissent très vite, on récupère  $\Psi(x, 0) \simeq \psi_1(x)$  qui est large, bien répartie sur  $[-\frac{a}{2}, +\frac{a}{2}]$ ).

(a) L'état à l'instant  $t$  est  $\Psi(x, t) = \sum_n c_n e^{\frac{i}{\hbar} E_n t} \psi_n(x)$ , soit ( $\omega_1 = \hbar^{-1} E_1$ ) :

$$\Psi(x, t) = \sum_n c_n e^{-in^2 \omega_1 t} \psi_n(x)$$

Toutes les pulsations  $n^2 \omega_1$  étant des multiples entiers de  $\omega_1$ , le mouvement est toujours périodique, quels que soient les  $\{c_n\}_n$ , de période  $T = \frac{2\pi}{\omega_1}$ . Cette période est ce qu'elle est, totalement indépendante de l'énergie moyenne, qui vaut  $E = \sum_{n \in \mathbb{N}^*} |c_n|^2 E_n = E_1 \sum_{n \in \mathbb{N}^*} n^2 |c_n|^2$ .

(b) La valeur moyenne de l'énergie est finie si la série  $\sum_{n \in \mathbb{N}^*} n^2 |c_n|^2$  est convergente, ce qui exige que les  $|c_n|^2$  décroissent plus vite que  $n^{-3}$ .

(c) Quand  $c_n = \sqrt{\frac{90}{\pi^4}} \frac{1}{n^2}$ , la série est  $\frac{90}{\pi^4} \sum_{n \in \mathbb{N}^*} n^{-2} = \frac{90}{\pi^4} \frac{\pi^2}{6}$ , d'où :

$$E \equiv \langle H \rangle = \frac{15}{\pi^2} E_1 = \frac{15\hbar^2}{2ma^2}$$

L'écart quadratique de l'énergie est ici *infini* puisque la série  $\sum_{n \in \mathbb{N}} n^4 |c_n|^2$  est divergente. Comme les  $\{|c_n|^2\}_n$  ne décroissent pas assez vite, les grandes énergies jouent un rôle pertinent et la *fluctuation* d'énergie est divergente.

(d) Si  $c_n = \sqrt{\frac{6}{\pi^2}} \frac{1}{n}$ , l'énergie moyenne est infinie :  $\langle H \rangle = E_1 \sum_{n \in \mathbb{N}} n^2 \frac{6}{\pi^2} \frac{1}{n^2} = +\infty$ .

### 15.3 Expansion soudaine d'un puits infiniment profond

On examine ici la dynamique d'une particule localisée dans un puits infiniment profond lorsque, à un certain instant (pris comme origine), la dimension du puits passe de  $a$  à  $\lambda a$  ( $\lambda > 1$ ). Les nouveaux états propres normalisés sont notés  $\psi_{n\lambda}(x)$ .

1. Écrire les expressions des  $\psi_{n\lambda}(x)$ . Quelles sont les énergies  $E_{n\lambda}$  ? Observer que si  $\lambda^2$  est irrationnel, les deux spectres ne présentent aucune coïncidence.
2. À  $t < 0$ , la particule est dans l'état fondamental  $\psi_1(x)$ . On écrit l'état à l'instant  $t > 0$  sous la forme :

$$\Psi(x, t) = \sum_{n \in \mathbb{N}^*} c_n e^{i\frac{E_{n\lambda} t}{\hbar}} \psi_{n\lambda}(x) . \quad (15.10)$$

Trouver les coefficients  $c_n$ . Combien vaut la somme  $\sum_{n \in \mathbb{N}^*} |c_n|^2$  ? Examiner le cas particulier où  $\lambda$  est un certain entier  $n_0$ .

3. En déduire la probabilité  $P_n$  de trouver l'énergie  $E_{n\lambda}$  lors d'une mesure d'énergie effectuée à  $t > 0$ . Discuter l'allure de cette probabilité selon la valeur de  $\lambda$ . Quelle est la moyenne d'une série de telles mesures ?
4. Montrer que la valeur moyenne de  $H^2$  est donnée par une série divergente ; qu'en résulte-t-il pour la variance de l'énergie ? Analyser l'origine de ce fait.
5. Discuter la possibilité du processus inverse (compression du puits,  $\lambda < 1$ ).

===== ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? =====

1. Le puits à  $t < 0$  étant entre les abscisses  $x = 0$  et  $x = a$ , les fonctions propres sont  $\psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \theta(x) \theta(a - x) \sin \frac{n\pi x}{a}$ , les énergies valant toujours  $E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \equiv n^2 E_1$ . À  $t > 0$ , les fonctions et énergies propres sont :

$\psi_{\lambda, n} = \sqrt{\frac{2}{\lambda a}} \theta(x) \theta(\lambda a - x) \sin \frac{n\pi x}{\lambda a}$	$E_{\lambda, n} = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m(\lambda a)^2} \equiv \frac{n^2}{\lambda^2} E_1$
--	---

---

<sup>2</sup> $\theta(x)$  désigne la fonction échelon-unité.

Si  $\lambda^2$  est irrationnel, les deux spectres  $\{E_n\}_n$  et  $\{E_{\lambda,n}\}_n$  ne présentent en effet aucune coïncidence. La dilatation du puits fait globalement descendre le spectre, tout en le densifiant<sup>3</sup>.

2. Avec l'état initial donné, l'état à l'instant  $t > 0$  est  $|\Psi(t)\rangle = \sum_{n \in \mathbb{N}^*} c_n e^{\frac{i}{\hbar} E_{\lambda,n} t} |\psi_{\lambda,n}\rangle$ . Le mouvement est périodique (quel que soit d'ailleurs l'état initial choisi) avec la période  $T = \lambda^2 T_1$ , avec  $T_1 = \frac{2\pi}{\omega_1}$  et  $\omega_1 = \hbar^{-1} E_1 = \frac{\pi^2 \hbar}{2ma^2}$ . Tout naturellement, agrandir le puits *augmente* la période du mouvement. Si  $\lambda \rightarrow +\infty$ , la particule se retrouve libre sur  $\mathbb{R}_+$ , et le mouvement est irréversible (notamment, le paquet d'ondes s'étale indéfiniment, voir la Remarque en fin de corrigé, p. 313).

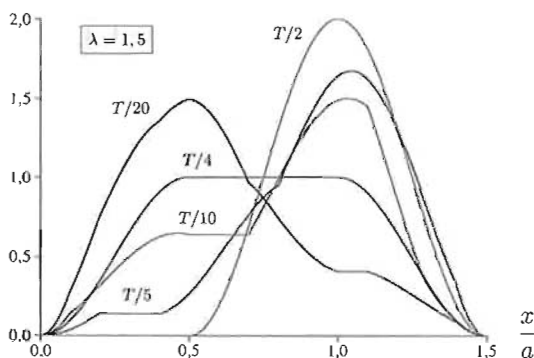


Figure 15.2: Module carré  $|\Psi(x, t)|^2$  de l'état issu du fondamental du puits non dilaté ; ici,  $\lambda = 1,5$ . Chaque courbe est repérée par la valeur du temps compté en période du mouvement dilaté ( $T = \lambda^2 T_1$  avec  $T_1 = \frac{2\pi}{\omega_1}$ ).

La condition initiale s'écrit  $\sum_{n' \in \mathbb{N}^*} c_{n'} |\psi_{n', \lambda}\rangle = |\psi_1\rangle$  ; en multipliant scalairement par  $\langle \psi_{\lambda, n} |$ , on obtient  $c_n = \langle \psi_{\lambda, n} | \psi_1 \rangle$ , soit<sup>4</sup>  $c_n = \frac{2}{a\sqrt{\lambda}} \int_0^a \sin \frac{\pi x}{a} \sin \frac{n\pi x}{\lambda a} dx$ . L'intégrale est élémentaire et on trouve :

$$c_n = \frac{2\lambda^{3/2}}{\pi} \frac{\sin \frac{n\pi}{\lambda}}{\lambda^2 - n^2}$$

L'expression de la fonction d'onde à l'instant  $t$  est donc<sup>5</sup> :

$$\Psi(x, t) = \frac{2\lambda}{\pi} \sqrt{\frac{2}{a}} \theta(x)\theta(\lambda a - x) \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\sin \frac{n\pi}{\lambda}}{\lambda^2 - n^2} \sin \frac{n\pi x}{\lambda a} e^{-i\lambda^{-2} n^2 \omega_1 t} \quad (15.12)$$

<sup>3</sup>Dans l'espace infini, le spectre est *continu*.

<sup>4</sup>L'intégrale va bien de 0 à  $a$  puisque  $\psi_1(x)$  est nulle au-delà de  $x = a$ .

<sup>5</sup>Une autre forme peut-être plus agréable est :

$$\Psi(x, t) = \frac{i\lambda}{\pi} \sqrt{\frac{2}{a}} \theta(x)\theta(\lambda a - x) \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{\sin \frac{n\pi}{\lambda}}{n^2 - \lambda^2} e^{i \frac{n\pi x}{\lambda a}} e^{-i\lambda^{-2} n^2 \omega_1 t} \quad (15.11)$$

La série au second membre est  $2\lambda a$ -périodique, mais le produit  $\theta(x)\theta(\lambda a - x)$  la projette dans l'intervalle accessible (dans la suite, on omettra parfois ce produit, étant alors sous-entendu que les écritures supposent implicitement  $0 \leq x \leq \lambda a$ ). Noter que ce développement donne  $\Psi(x, t)$  sur l'intervalle dilaté  $[0, \lambda a]$  : pour  $t = 0$ , il reconstitue la fonction  $\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} \theta(a - x)$ .

En vue de la suite, il est utile d'observer que, à  $t = 0$ , la somme de cette série est une fonction nulle pour  $a \leq x \leq \lambda a$ , exhibant ainsi un plateau d'ordonnée nulle entre ces deux abscisses. Noter aussi que si  $\lambda \rightarrow 1$ , seul le terme  $n = 1$  de la série survit à la limite, assurant que  $\Psi(x, t) \rightarrow \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} e^{-i\omega_1 t}$ , comme il se doit.

Plus généralement, si  $\lambda$  est un certain entier  $n_0 > 1$ ,  $c_n = \frac{2n_0^{3/2}}{\pi} \frac{\sin \frac{n\pi}{n_0}}{n_0^2 - n^2}$  si  $n \neq n_0$  ; le coefficient  $c_{n_0}$ , indéterminé au vu de l'expression ci-dessus, s'obtient en posant  $\lambda = n_0 + \varepsilon$  et en prenant la limite  $\varepsilon \rightarrow 0$  :

$$c_{n_0} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{2(n_0 + \varepsilon)^{3/2}}{\pi} \frac{\sin \frac{n_0 \pi}{(n_0 + \varepsilon)}}{(n_0 + \varepsilon)^2 - n_0^2} = \frac{1}{\sqrt{n_0}} . \tag{15.13}$$

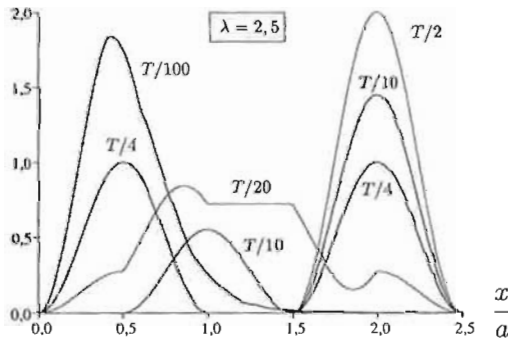


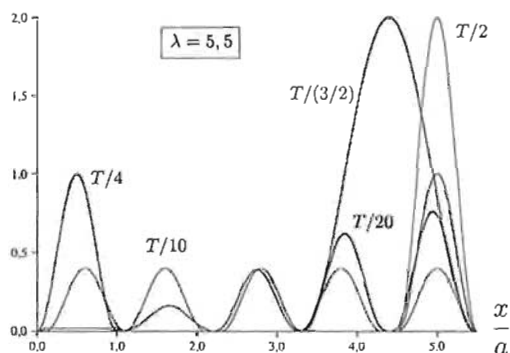
Figure 15.3: Identique à fig. 15.2 avec  $\lambda = 2,5$ .

Par ailleurs,  $\Psi(x, T - t) = \Psi^*(x, t)$ , de sorte que  $|\Psi(x, t)|^2 = |\Psi(x, T - t)|^2$  : en deux instants  $t$  et  $T - t$  les deux profils coïncident, mais se différencient l'un de l'autre par le signe de leur vitesse de groupe (et les courants sont opposés).

La somme  $\sum_{n \in \mathbb{N}} |c_n|^2$  est égale à 1, puisque l'état de départ est normalisé :

$$\frac{4\lambda^3}{\pi^2} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\sin^2 \frac{n\pi}{\lambda}}{(\lambda^2 - n^2)^2} = 1$$

On peut vérifier cette égalité en écrivant la série  $-\frac{\partial}{\partial(\lambda^2)} \left[ \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\sin^2 \frac{n\pi}{\lambda}}{\lambda^2 - n^2} \right]_{t=\pi/\lambda}$  ; cette dernière somme s'exprime simplement à l'aide de la fonction  $F_a$  introduite dans le problème 14.11 (voir p. 292).

Figure 15.4: Identique à fig. 15.2 avec  $\lambda = 5, 5$ .

Le module carré de  $\Psi(x, t)$  est tracé sur les figures 15.2 à 15.5 pour quelques valeurs du temps compté en unité  $T$  ; noter les surprenants plateaux, nettement visibles, notamment pour  $\lambda = 1, 5$  et  $\lambda = 2, 5$  (le carré de la norme a été vérifié<sup>6</sup>), qui peuvent être vus comme les souvenirs récurrents du plateau d'ordonnée nulle entre  $a$  et  $\lambda a$  à  $t = 0$ . L'explication théorique de leur existence est brièvement donnée ci-après (pour en savoir plus, et pour d'autres résultats également assez surprenants, voir <http://arxiv.org/abs/0709.1101> et [19]).

#### À propos des plateaux

L'existence des surprenants plateaux trouvés numériquement peut être prouvée théoriquement comme suit. L'idée suivie est d'utiliser les singularités de la dérivée seconde  $\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) \equiv \partial_{x^2} \Psi$  comme *détecteurs* de ces plateaux. En effet, l'existence d'un plateau entre deux abscisses  $x_0$  et  $x_1$  ( $x_0 < x_1$ ) traduit le fait que la dérivée  $\partial_x \Psi$  est nulle entre  $x_0$  et  $x_1$  ; si  $(\partial_x \Psi)_{x=x_0-} \neq 0$ , et de même pour  $(\partial_x \Psi)_{x=x_1+}$ , alors  $\partial_{x^2} \Psi$  contient<sup>7</sup> des fonctions  $\delta(x - x_0)$  et  $\delta(x - x_1)$ . Bien sûr, il se pourrait que  $\Psi(x, t)$  arrive de la gauche en  $x_0$  avec une pente nulle, auquel cas la singularité n'apparaîtrait que dans la dérivée troisième au moins. Le pari est que ces singularités se produisent dès la dérivée seconde, cette conviction étant établie sur les propriétés générales de l'équation de Schrödinger : en présence de singularités du potentiel, c'est de fait la dérivée seconde qui "encaisse le coup", traduction physique de l'image classique : un saut de  $V(x)$  se traduit par des variations instantanées du carré de la vitesse, elle-même associée à  $p^2 \propto \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ .

La dérivée seconde de  $\Psi(x, t)$  s'obtient à partir de l'expression (15.12) ; la dérivation

<sup>6</sup>Indépendamment d'autres arguments, cette vérification ne saurait constituer une garantie absolue contre un *artefact* numérique : penser à la construction de Maxwell pour arranger à la main les arcs instables des isothermes de van der Waals pour les températures inférieures à la température critique.

<sup>7</sup>On rappelle que si une fonction  $f(x)$  possède un saut fini  $\Delta f$  en  $x = x_0$ , sa dérivée est :

$$f'(x) + \Delta f \delta(x - x_0) \equiv f'(x) + D_{\text{sing}} f$$

(penser à la fonction de Heaviside, ou raisonner intuitivement avec un précurseur de la fonction de Dirac).

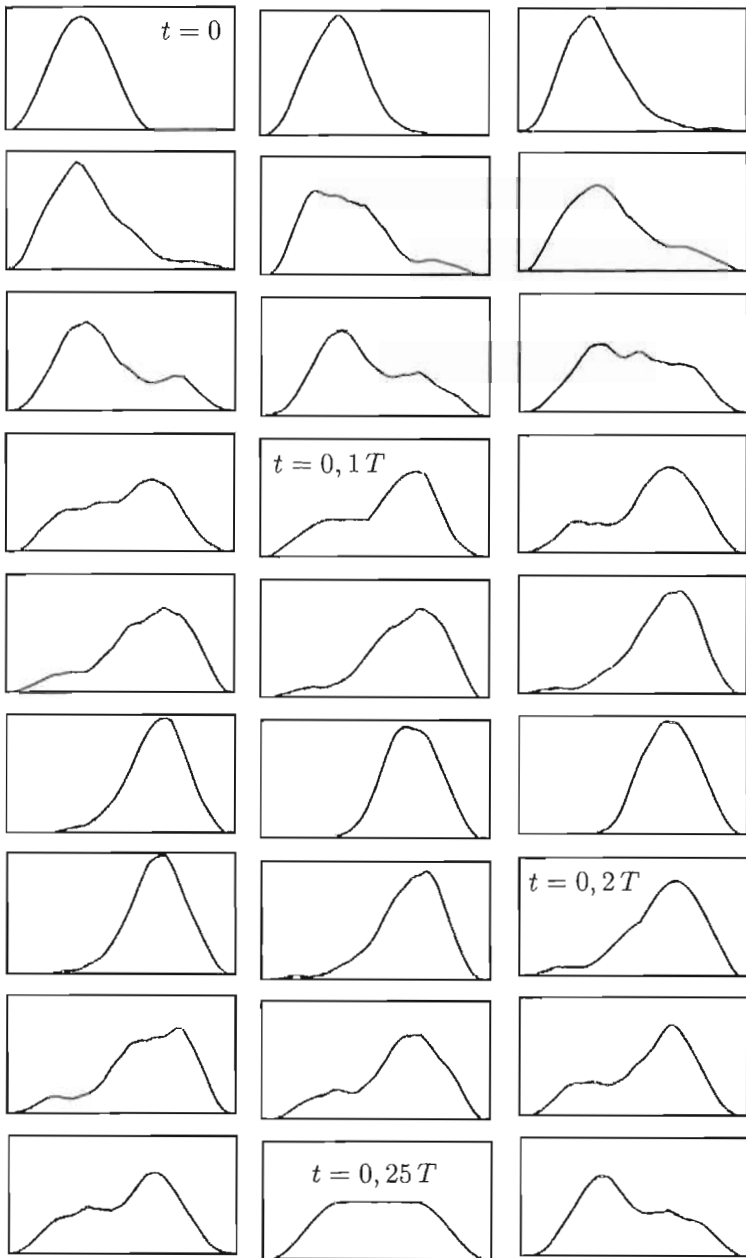


Figure 15.5: Module carré  $|\Psi(x, t)|^2$  de l'état issu du fondamental du puits non dilaté ; ici,  $\lambda = 1,5$ . Le temps se déroule de gauche à droite et de haut en bas ; deux prises de vues sont séparées de  $1/100^{\text{e}}$  de période  $T$ . Noter le plateau spectaculaire pour  $t = \frac{T}{4}$  (en bas, au milieu).

terme à terme donne :

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{\pi^2}{a^2} \Psi(x, t) + D_{\text{sing}}^2 \Psi ,$$

où :

$$D_{\text{sing}}^2 \Psi \stackrel{\text{déf}}{=} -\frac{i\pi}{\lambda a^2} \sqrt{\frac{2}{a}} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sin \frac{n\pi}{\lambda} e^{in k x} e^{-in^2 \omega \lambda t} ,$$

est la partie singulière de  $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}$ .  $\Psi(x, t)$  étant continue, c'est le terme  $D_{\text{sing}}^2 \Psi$  qui contient éventuellement des fonctions de Dirac ; ce sera effectivement le cas si l'on trouve dans la série une infinité de termes du genre  $e^{i \times \text{entier} \times 2\pi}$ , avec un coefficient indépendant de l'indice de sommation <sup>8</sup>.  $D_{\text{sing}}^2 \Psi$  s'écrit aussi :

$$D_{\text{sing}}^2 \Psi = \frac{\pi}{2\lambda a^2} \sqrt{\frac{2}{a}} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \left( e^{i \frac{n\pi}{\lambda a} (x-a)} - e^{i \frac{n\pi}{\lambda a} (x+a)} \right) e^{-in^2 \omega \lambda t} .$$

Remarquons que si  $x = a$ , la première exponentielle vaut 1 quel que soit  $n$  ; un peigne de Dirac apparaît alors si  $e^{in^2 \omega t}$  vaut également 1 pour une infinité de valeurs de  $n$  : il suffit de prendre  $\frac{\omega t}{2\pi}$  rationnel, de la forme  $\frac{p}{q}$  pour que  $n^2 \omega t = n^2 \frac{p}{q} \times 2\pi$ . Alors, toutes les valeurs de  $n$  multiples de  $q$ ,  $n = kq$ , donnent  $n^2 \omega t = k^2 q p \times 2\pi$ , qui est de la forme souhaitée : entier  $\times 2\pi$ . Ainsi, en  $x = a$  et pour tous les instants  $t$  de la forme  $\frac{p}{q} T$ , la première exponentielle produit un point anguleux<sup>9</sup>, avec  $(\partial_x \Psi)_{a+} - (\partial_x \Psi)_{a-} > 0$  puisque le poids de  $\delta(x - a)$  est visiblement positif. Un tel point est donc candidat pour être l'extrémité *droite* d'un plateau d'où  $\Psi$  repart avec une pente positive, ou l'extrémité *gauche* où  $\Psi$  arrive avec une pente négative. Il en irait de même pour toutes les valeurs de  $x$  telles que  $\frac{x-a}{\lambda a} = \text{entier pair}$ , mais toutes ces valeurs sortent de l'intervalle  $[0, \lambda a]$  et peuvent être ignorées.

Montrons maintenant que d'autres valeurs de  $x$  et du temps  $t$  donnent lieu à une singularité de ce type, sans chercher à en faire le catalogue exhaustif, visant juste à donner quelques conditions suffisantes pour qu'il en soit ainsi. La seconde exponentielle  $e^{i \frac{n\pi}{\lambda a} (x+a)}$  vaut aussi 1 quel que soit  $n$  si  $\frac{x+a}{\lambda a} = \frac{r}{s}$ ,  $r$  et  $s$  entiers, et si  $n$  est un multiple pair de  $s$  ; la contrainte  $0 \leq x \leq \lambda a$  entraîne  $1 \leq \frac{r}{s} \leq 1 + \frac{1}{\lambda}$ . Compte tenu du signe de l'exponentielle impliquée, un tel point est donc candidat pour être l'extrémité *droite* d'un plateau d'où  $\Psi$  repart avec une pente négative, ou l'extrémité *gauche* où  $\Psi$  arrive avec une pente positive. Cela étant acquis, les conditions sur le facteur temporel  $e^{-in^2 \omega t}$  sont les mêmes que ci-dessus, à savoir  $t = \frac{p}{q} T$  (une fraction rationnelle de la période).

Un exemple est fourni par le tracé de la fig. 15.2, où  $\lambda = \frac{3}{2}$ . Pour  $t = \frac{T}{4}$ ,  $p=1$ ,  $q=4$  dans les notations ci-dessus. On voit bien l'extrémité droite du plateau en  $x = a$ .

<sup>8</sup>La décomposition de Fourier du peigne de Dirac  $\text{III}$  est :

$$\sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{in x} = 2\pi \sum_{p \in \mathbb{Z}} \delta(x - 2\pi p) = \sum_{p \in \mathbb{Z}} \delta\left(\frac{x}{2\pi} - p\right) \stackrel{\text{déf}}{=} \text{III}\left(\frac{x}{2\pi}\right) .$$

<sup>9</sup>Ce point anguleux n'est pas toujours très visible compte tenu de la résolution graphique des tracés, et peut de surcroît être compensé si la deuxième exponentielle présente la même anomalie au même point (ce qui est possible).

Prenant maintenant  $r = s = 1$ , l'extrémité gauche apparaît en  $x = \frac{a}{2}$ . À cet instant, on observe bien un plateau s'étendant de l'abscisse  $x = \frac{a}{2}$  à l'abscisse  $x = a$ .

Il ne s'agit que d'exemples ; noter que les plateaux ne sont pas toujours visibles en raison de la résolution graphique. Noter aussi que les signes des poids des fonctions de Dirac peuvent être inversés : avec  $\frac{x+a}{\lambda a} = \frac{r}{s}$ , si  $r$  est impair et si  $n$  est un multiple impair de  $s$ ,  $e^{i(2k+1)s\pi \frac{r}{s}} = e^{i(2k+1)r\pi} = -1$ .

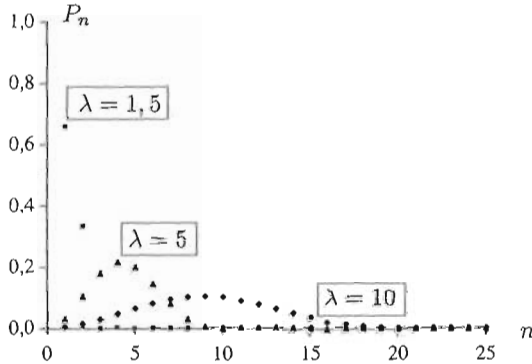


Figure 15.6: Distributions des probabilités  $P_n$  pour trois valeurs de  $\lambda$ .

3. La probabilité  $P_n$  de trouver l'énergie  $E_{n\lambda}$  lors d'une mesure d'énergie effectuée à  $t > 0$  est égale à  $|c_n|^2$ , soit :

$$P_n = \frac{4\lambda^3}{\pi^2} \frac{1}{(\lambda^2 - n^2)^2} \sin^2 \frac{n\pi}{\lambda}$$

Si  $\lambda$  est  $\sim 1$ , la distribution des  $P_n$  est monotone décroissante en fonction de  $n$  ; au contraire, si  $\lambda$  est grand,  $P_n$  présente un maximum pour  $n \simeq \lambda$ , mais la distribution des  $P_n$  est relativement plate, ce qui est bien naturel. Le maximum s'interprète aisément : la probabilité "résonne" pour l'état d'énergie  $E_{\lambda, n}$  qui coïncide à peu près avec  $E_1$ , qui est la valeur constante de l'énergie.

La moyenne d'une série de telles mesures est  $\langle E \rangle = \sum_{n \in \mathbb{N}^*} P_n E_{\lambda, n}$ , et elle doit coïncider avec  $E_1$  : l'énergie est une constante du mouvement, et prend donc la même valeur qu'en  $t = 0_+$  ; or à cet instant la fonction d'onde coïncide avec  $\psi_1(x)$ .

Ceci se vérifie aisément par le calcul direct ; avec  $E_{\lambda, n} = \frac{n^2}{\lambda^2} E_1$ , l'espérance mathématique de l'énergie s'écrit explicitement :

$$\langle E \rangle = \frac{4E_1\lambda}{\pi^2} \sum_{n \in \mathbb{N}^*} \frac{n^2 \sin^2 \frac{n\pi}{\lambda}}{(\lambda^2 - n^2)^2} \equiv \frac{4E_1\lambda}{\pi^2} S(\lambda) .$$

Pour calculer la somme  $S(\lambda)$ , introduisons la fonction  $F(x, t) \stackrel{\text{déf}}{=} \sum_{n \in \mathbb{N}^*} \frac{\sin^2 \frac{nt}{\lambda}}{\lambda^2 - n^2 x}$ , grâce à laquelle on peut écrire  $S(\lambda) = \left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)_{x=1, t=\pi/\lambda}$ . La fonction  $F(x, t)$  elle-même s'écrit comme  $F(x, t) = \frac{1}{4} [G(x, 0) - G(x, t)]$ , où  $G(x, t) \stackrel{\text{déf}}{=} \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{e^{2int}}{\lambda^2 - n^2 x}$ .

En écrivant  $G(x, t) = -\frac{1}{x} \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{e^{2int}}{n^2 + (i\lambda/\sqrt{x})^2}$ , on voit apparaître la fonction  $F_a(2t)$  définie dans le problème 14.11 p. 292, avec  $a = i\lambda/\sqrt{x}$ . Utilisant le résultat (14.41), on trouve finalement  $F(x, t) = \frac{\pi}{2\lambda\sqrt{x}} \sin \frac{\lambda t}{\sqrt{x}}$ , puis  $S(\lambda) = \frac{\pi^2}{4\lambda}$ , comme il se doit.

4. La valeur moyenne de  $H^2$  est donnée par une série dont le terme général contient un facteur  $n^4$  (venant du carré de  $E_{\lambda, n}$ ), alors que  $|c_n|^2$  varie en  $n^{-4}$  : la série donnant  $\langle H^2 \rangle$  est donc divergente. La variance de l'énergie est infinie ( $\Delta E = +\infty$ ), venant du fait que les coefficients  $|c_n|$  ne décroissent pas assez vite, les états fortement excités jouent leur rôle ; ainsi, les grandes énergies sont pertinentes et donnent une fluctuation *infinie*.
5. Le processus inverse – compression instantanée du puits ( $\lambda < 1$ ) – est impossible : on ne peut pas passer instantanément d'une fonction  $\psi_1(x)$  non-nulle sur  $[0, a]$  à une fonction identiquement nulle sur le segment  $[\lambda a, a]$ . Une particule dans un puits infini ne peut donc être comprimée *brutalement* : seule est possible une compression à vitesse *finie*.

### Appendice

On donne ici quelques compléments techniques utiles, permettant aussi de retrouver des concepts introduits par ailleurs (dont celui de propagateur).

Les séries apparues ci-dessus sont des *séries de Gauss*<sup>10</sup>, caractérisées par le fait que le terme général contient une exponentielle  $e^{in^2\omega t}$ , ce qui les démarque radicalement des séries de Fourier, où c'est  $e^{in\omega t}$  qui apparaît. Grâce à une astuce technique, et en délaissant toute discussion sur la rigueur mathématique, elles peuvent s'écrire sous la forme d'une intégrale portant sur une série de Fourier. Cela étant fait, on obtient une relation intégrale pour la fonction d'étude qui peut se révéler utile, à la fois techniquement et sur le plan de la compréhension physique.

Soit une certaine fonction  $f(x, t)$  définie comme la somme de la série :

$$f(x, t) \stackrel{\text{déf}}{=} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e^{inkx} e^{-in^2\omega t} . \quad (15.14)$$

Les  $\{c_n\}_n$  sont des coefficients donnés,  $k$  et  $\omega$  sont des paramètres positifs. Toutes les propriétés de convergence souhaitables sont supposées acquises. La fonction  $f(x, t)$  est périodique en  $x$  et en  $t$  :  $f(x + nL, t + mT) = f(x, t)$ ,  $L = \frac{2\pi}{k}$ ,  $T = \frac{2\pi}{\omega}$  ( $n, m \in \mathbb{Z}$ ). L'astuce consiste à utiliser à l'envers l'égalité gaussienne :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-au^2 - ibu} du = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} e^{-\frac{b^2}{4a}} , \quad (15.15)$$

en écrivant :

$$e^{-\frac{b^2}{4a}} = \left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-au^2 - ibu} du ,$$

<sup>10</sup>Elles ont été brièvement évoquées dans le Tome I, section 15.3.

écriture qui a pour vertu, au prix d'une intégrale, de *linéariser* la variable  $b$ . Ces égalités, bien connues avec  $a > 0$  et  $b \in \mathbb{R}$ , se prolongent analytiquement à  $a \in \mathbb{C}$  ; la fonction au second membre de (15.15) est analytique dans  $\mathbb{C}$  privé du demi-axe réel négatif, qui constitue la coupure de la fonction racine carrée complexe. Autrement dit, ces égalités sont vraies<sup>11</sup>  $\forall b \in \mathbb{R}$  et  $\forall a, -\pi < \text{Arg} a < +\pi$ . Avec  $b=n$  et  $a=\frac{1}{i\omega t}$ , on peut ainsi écrire :

$$e^{-in^2\omega t} = \left(\frac{1}{i\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{iX^2 - 2in\sqrt{\omega t} X} dX .$$

À n'en pas douter, c'est *a priori* une façon compliquée d'écrire un objet simple, mais ce peut être fort utile. En effet, reportons cette *représentation* de  $e^{-in^2\omega t}$  dans le développement (15.14), et (sans état d'âme), commutons sommation infinie et intégration :

$$f(x, t) = \left(\frac{1}{i\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dX e^{iX^2} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e^{inkx} e^{-2in\sqrt{\omega t} X} .$$

En regroupant les exponentielles, on voit apparaître  $e^{ink(x-\frac{2}{k}\sqrt{\omega t} X)}$ , d'où :

$$f(x, t) = \left(\frac{1}{i\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dX e^{iX^2} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e^{ink(x-\frac{2}{k}\sqrt{\omega t} X)} .$$

La série reconstitue la fonction  $f$  au point d'espace-temps  $(x - \frac{2}{k}\sqrt{\omega t} X, 0)$ , d'où<sup>12</sup> :

$$\boxed{f(x, t) = \left(\frac{1}{i\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dX e^{iX^2} f\left(x - \frac{2}{k}\sqrt{\omega t} X, 0\right)} \quad (15.16)$$

On aura reconnu l'expression formelle d'un *propagateur*, qui permet d'engendrer une fonction  $f(x, t)$  à partir d'une condition initiale  $f(x, 0)$  donnée.

Montrons comment ceci peut s'appliquer dans le cadre du problème qui vient d'être traité, en revenant à l'expression (15.11). Rien n'interdit de définir une autre fonction  $\Psi_{\text{per}}(x, t)$  définie par la même série, mais affranchie de la contrainte  $0 \leq x \leq \lambda a$  : il s'agit alors de la fonction  $\Psi(x, t)$  prolongée par périodes  $2n\lambda a$  sur tout l'axe réel pour  $x$ . Connaissant cette fonction  $\Psi_{\text{per}}(x, t)$ ,  $\Psi(x, t)$  s'en déduit en la "projetant" dans l'intervalle  $[0, \lambda a]$ , ce qui revient à écrire formellement :

$$\Psi(x, t) = \theta(x)\theta(\lambda a - x)\Psi_{\text{per}}(x, t) ,$$

où  $\theta(x)$  est toujours la fonction échelon-unité, égale à 1 si  $x > 0$ , à 0 si  $x < 0$  (il n'est pas nécessaire de la définir en  $x = 0$  tant que toutes les fonctions manipulées sont nulles en

<sup>11</sup> En particulier, noter que  $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{iu^2} du = \left(\frac{\pi}{-i}\right)^{1/2} = e^{i\frac{\pi}{4}} \sqrt{\pi}$ .

<sup>12</sup> Lorsque  $t \rightarrow 0$ , le second membre est  $\left(\frac{1}{i\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dX e^{iX^2} f(x, 0)$ , qui vaut :

$$\left(\frac{1}{i\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{\pi}{-i}\right)^{1/2} f(x, 0) = f(x, 0) .$$

$x = 0, \lambda a$ ). La fonction  $\Psi_{\text{per}}(x, t)$  ainsi définie relève du traitement ci-dessus. En posant  $k = \frac{\pi}{\lambda a}$ ,  $\omega = \lambda^2 \omega_1$ , le recopiage de (15.16) permet d'écrire :

$$\Psi_{\text{per}}(x, t) = \left(\frac{1}{i\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dX e^{iX^2} \Psi_{\text{per}}(x - \xi(X, t), 0) \quad \xi(X, t) \stackrel{\text{d\'ef}}{=} \frac{2\lambda a}{\pi} \sqrt{\omega_1 t} X \quad (15.17)$$

Ces expressions autorisent une visualisation mentale dynamique de la fonction d'onde à l'instant  $t$ . S'il n'y avait la pondération gaussienne traduite par l'intégrale (autrement dit, en fixant  $X$ ), un observateur calé devant la fenêtre  $[0, \lambda a]$  (et ne regardant pas sur les côtés) verrait simplement le train d'arches périodisées défilier devant lui (à vitesse non constante puisque  $\xi \propto \sqrt{t}$ ), la distance parcourue entre 0 et  $t$  par un point entraîné étant égale à  $\xi(X, t)$ . Le spectacle réel est notablement différent en raison de la pondération gaussienne d'où, prenant le module au carré, les courbes représentées sur les figures 15.2 à 15.5. Cette vision permet de comprendre l'apparition des plateaux qui sont en quelque sorte les descendants du plateau d'ordonnée nulle à  $t = 0$  entre les abscisses  $a$  et  $\lambda a$ .

On peut transformer l'expression (15.17) et lui donner une allure mettant bien en évidence un propagateur ; en posant  $X = \frac{\pi}{2\lambda a \sqrt{\omega_1 t}}(x - x')$ , on obtient :

$$\Psi_{\text{per}}(x, t) = \left(\frac{\pi}{4i\lambda^2 a^2 \omega_1 t}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\frac{\pi^2}{4\lambda^2 a^2 \omega_1 t}(x-x')^2} \Psi_{\text{per}}(x', 0) dx'$$

L'expression de la fonction  $\Psi_{\text{per}}(x, 0)$  se déduit aisément de celle de  $\Psi(x, 0)$  par<sup>13</sup>  $\Psi_{\text{per}}(x, 0) = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \Psi(x - 2p\lambda a, 0)$  ; avec  $\Psi(x, 0) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} \theta(x)\theta(a - x)$ , on a :

$$\Psi_{\text{per}}(x, 0) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \sin \left[ \frac{\pi}{a}(x - 2p\lambda a) \right] \theta(x - 2p\lambda a)\theta(a - (x - 2p\lambda a)) ,$$

d'où une autre expression parfois utile de la fonction d'onde à l'instant  $t$  :

$$\Psi(x, t) = \theta(x)\theta(\lambda a - x) \left(\frac{\pi}{2i\lambda^2 a^3 \omega_1 t}\right)^{1/2} \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \int_0^a e^{i\frac{\pi^2(x-x'-2p\lambda a)^2}{4\lambda^2 a^2 \omega_1 t}} \sin \frac{\pi x'}{a} dx' .$$

#### ◆ Remarque

Il a été mentionné p. 305 que la limite  $\lambda \rightarrow +\infty$  correspond à une particule libre, mais confinée sur le demi-espace  $\mathbb{R}_+$ . Ceci peut se retrouver à l'aide des expressions ci-dessus, en notant que la série (15.11) ne dépend que du rapport  $\frac{n}{\lambda}$ , et s'écrit aussi :

$$\Psi(x, t) = \frac{i}{\pi} \sqrt{\frac{2}{a}} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\lambda} \frac{\sin(n/\lambda)\pi}{(n/\lambda)^2 - 1} e^{i(n/\lambda)\pi \frac{x}{a}} e^{-i(n/\lambda)^2 \omega_1 t} ; \quad (15.18)$$

<sup>13</sup> Soit une fonction  $f(x)$  définie sur l'intervalle  $[0, a]$  et nulle ailleurs. La fonction périodisée de période  $a$  correspondante peut s'écrire  $f_{\text{per}}(x) = \sum_{p \in \mathbb{Z}} f(x - pa)$ . En effet, par un changement trivial de variable muette dans la sommation, on voit immédiatement que  $f_{\text{per}}(x + na) = f_{\text{per}}(x) \forall n \in \mathbb{Z}$ .

quand  $\lambda$  devient très grand, la variation de la variable pertinente  $\kappa \stackrel{\text{def}}{=} n/\lambda$  d'un entier au suivant devient très petite, et la série devient une somme de Darboux, le facteur constant  $\frac{1}{\lambda}$  étant précisément la variation  $\frac{(n+1)-n}{\lambda} \equiv \delta\kappa$ . À la limite  $\lambda \rightarrow +\infty$ , la somme de Darboux tend vers l'intégrale de Riemann, et on obtient :

$$\Psi(x, t) = \frac{i}{\pi} \sqrt{\frac{2}{a}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\kappa \frac{\sin \pi \kappa}{\kappa^2 - 1} e^{i\kappa \pi \frac{x}{a}} e^{-i\kappa^2 \omega_1 t} ; \quad (15.19)$$

posant maintenant  $\kappa = ka/\pi$ , on obtient l'expression plus agréable<sup>14</sup> :

$$\Psi(x, t) = \frac{i\sqrt{2}}{a^{3/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin ka}{k^2 - (\pi/a)^2} e^{ikx} e^{-i\frac{\hbar k^2}{2m}t} dk . \quad (15.20)$$

Il n'est pas difficile de vérifier que cette fonction coïncide bien avec celle obtenue directement avec le propagateur dans  $\mathbb{R}_+$ , suivant la règle habituelle :

$$\Psi(x, t) = \int_{\mathbb{R}_+} U(x, t; x', 0) \Psi(x', 0) dx' . \quad (15.21)$$

Il suffit pour cela de connaître le propagateur. Les fonctions propres libres  $\psi_k(x)$  dans  $\mathbb{R}_+$  sont proportionnelles à  $\sin kx$  (associées à l'énergie  $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ ) ; en écrivant l'orthonormalisation continue  $\langle \psi_k | \psi_{k'} \rangle = \delta(k - k')$ , on trouve<sup>15</sup> la constante de proportionnalité, qui vaut  $\sqrt{2/\pi}$ . Cela étant fait, le propagateur s'obtient comme d'habitude et admet la représentation intégrale :

$$U(x, t; x', 0) = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \sin kx \sin kx' e^{-i\frac{\hbar k^2}{2m}t} dk . \quad (15.22)$$

Le calcul selon (15.21) avec  $\Psi(x, 0) = \sqrt{\frac{2}{a}} \theta(x)\theta(a-x) \sin \frac{\pi x}{a}$  reproduit très exactement l'expression (15.20) obtenue en prenant la limite  $\lambda$  infini. ♦

## 15.4 Puits infiniment profond en représentation- $p$

Une particule de masse  $m$  est confinée dans un puits infiniment profond ( $V(x) = 0$  si  $0 < x < a$ ,  $V(x)$  infini ailleurs) ; les énergies et les états propres sont, en représentation- $q$  :

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin nKx , \quad E_n = n^2 \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \quad (K = \frac{\pi}{a}, n = 1, 2, \dots) . \quad (15.23)$$

<sup>14</sup>La fonction en facteur de  $e^{ikx}$  dans l'intégrale figurant dans (15.20), soit  $\tilde{F}(k, t)$ , ne doit pas être interprétée (à des facteurs inessentiels près) comme la représentation- $p$  de  $\Psi(x, t)$ , puisque (15.20) n'est vraie que pour  $x > 0$  [19]. Supposant réunies les conditions du lemme de Jordan, on peut ainsi ajouter à  $\tilde{F}(k, t)$  n'importe quelle fonction analytique dans le demi-plan supérieur sans changer la valeur de l'intégrale...

<sup>15</sup>moyennant la régularisation habituelle  $\int_0^{+\infty} e^{ikx} dx \equiv \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_0^{\infty} e^{i(k+i\varepsilon)x} dx = \pi\delta(k) + i\mathcal{P}\frac{1}{k}$ .



2. Dans tout état propre d'énergie  $E_n$  la moyenne de l'impulsion est nulle ; ce résultat est immédiat au vu de (15.26) puisque  $|\phi_n(p)|^2$  est une fonction paire en  $p$ . Répétons qu'une vitesse *finie* (non nulle) serait une absurdité physique.

La moyenne de  $p^2$  dans un tel état est tout simplement  $2mE_n = (n\hbar K)^2$ , ce que l'on retrouve immédiatement en écrivant la définition  $\langle p^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} p^2 |\phi_n(p)|^2 dp$ .

3. Quand  $n \sim 1$ , le module carré de  $|\phi_n|$  implique la somme des carrés des  $F(p \pm n\hbar K)$  et leur double produit, ce qui assure, notamment pour  $n = 1$ , que pour ces valeurs de  $n$ , la densité est loin d'être négligeable dans l'intervalle  $[-n\hbar K, +n\hbar K]$ . Au contraire, si  $n \gg 1$ , les deux fonctions sont fortement localisées et décalées ; le double produit est donc toujours très petit et on obtient pour l'essentiel deux résonances très fines centrées en  $\pm n\hbar K$ , image quantique (dans la limite des grands nombres quantiques) de la situation classique. La figure 15.7 illustre ces affirmations semi-quantitatives.

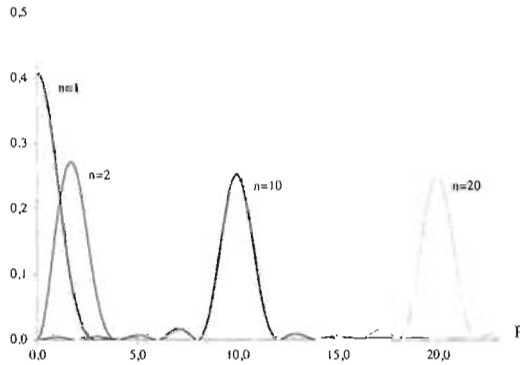


Figure 15.7: Module carré des états propres normalisés en représentation- $p$ ,  $\phi_n(p)$  ;  $|\phi_n(-p)|^2 = |\phi_n(p)|^2$ . La variable en abscisse est  $P = \frac{p}{\hbar K} \equiv \frac{p a}{\pi \hbar}$ .

4. La valeur moyenne de la coordonnée dans un état  $\psi_n(x)$  quelconque est manifestement égale à  $\frac{a}{2}$  ( $|\psi_n(x)|^2$  est pair par rapport à l'abscisse  $\frac{a}{2}$ ). L'élément de matrice de  $x$  entre deux états  $\psi_n(x)$  et  $\psi_{n'}(x)$  vaut  $\frac{2}{a} \int_0^a x \sin nKx \sin n'Kx dx$  ; le calcul donne :

$$\langle n|x|n' \rangle = \frac{a}{\pi^2} [(-1)^{n+n'} - 1] \frac{4nn'}{(n^2 - n'^2)^2}$$

5. Avec l'état initial :

$$\Psi(x, t = 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_n(x) + \psi_{n+1}(x)] , \tag{15.27}$$

l'état à l'instant  $t$  est :

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} [e^{i\frac{1}{\hbar} E_n t} \psi_n(x) + e^{i\frac{1}{\hbar} E_{n+1} t} \psi_{n+1}(x)] \equiv \frac{e^{i\frac{1}{\hbar} E_n t}}{\sqrt{2}} [\psi_n(x) + e^{-i\omega_{n+1} t} \psi_{n+1}(x)] ,$$

avec  $\omega_{nn+1} = \hbar^{-1}(E_{n+1} - E_n) = (2n+1) \frac{\pi^2 \hbar K^2}{2m}$ . Le calcul de  $\langle x \rangle(t) \equiv \langle \Psi(t) | x | \Psi(t) \rangle$  fait intervenir des quantités déterminées dans les questions précédentes ; on trouve :

$$\langle x \rangle(t) = \frac{a}{2} - \frac{8a}{\pi^2} \frac{n(n+1)}{(2n+1)^2} \cos \omega_{nn+1} t$$

6. Le cas  $n \gg 1$  implique une superposition linéaire à poids égaux de deux états voisins et se ressemblant puisque  $n \gg 1$  (limite analysée par Heisenberg pour lui permettre le raccord avec les résultats quasi classiques revisités par Bohr - Wilson - Sommerfeld) ; l'expression de  $\langle x \rangle(t)$  se simplifie en  $\langle x \rangle(t) \simeq \frac{a}{2} - \frac{2a}{\pi^2} \cos \frac{n\pi^2 \hbar}{ma^2} t$ .

La période  $T$  du mouvement de la particule classique ayant l'énergie  $E_{cl}$  est égale à  $a\sqrt{\frac{2m}{E_{cl}}}$  ; avec  $E_{cl} = E_n$ , on a aussi  $T = \frac{2ma^2}{n\pi\hbar}$ , d'où  $\langle x \rangle(t) \simeq \frac{a}{2} - \frac{2a}{\pi^2} \cos 2\pi \frac{t}{T}$ .

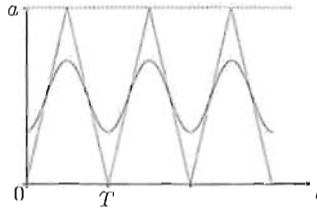


Figure 15.8: Comparaison de la position d'une particule classique (ligne brisée) et de la moyenne quantique de la position pour l'état initial (15.27) dans la limite des grands nombres quantiques.

Par comparaison avec le problème 15.2, on voit qu'ici les mouvements classique et quantique se ressemblent ; notamment, ils ont à peu près la même période. Noter toutefois que, à nouveau, la particule quantique ne va pas au-delà d'une certaine distance  $\tilde{d}_{max}$  du milieu du segment autorisé, ici égale à (voir le résultat (15.9) donnant  $d_{max} = \frac{16}{9\pi^2} a$ ) :

$$\tilde{d}_{max} = \frac{2a}{\pi^2} = \frac{9}{8} d_{max} . \tag{15.28}$$

La particule quantique, en moyenne, rebrousse chemin bien *avant* d'avoir atteint les murs en raison des réflexions précoces des "ailes" du paquet d'ondes sur les murs du puits, réflexions donnant lieu à des interférences destructives.

## 15.5 Puits de Dirac

Soit une particule de masse  $m$  dont l'énergie potentielle est  $V(x) = -g\delta(x)$ , où  $g$  est une constante positive. Quelle est la dimension de  $g$  ?

Dans la suite, on examine les états liés et non-liés de ce puits de potentiel.

1. États liés

- (a) On pose  $E = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ . Le nombre d'onde  $k$  est-il réel ?
- (b) Comment s'écrit l'équation aux valeurs propres pour  $x > 0$  et pour  $x < 0$  ?
- (c) En déduire la forme de  $\psi(x)$  pour  $x > 0$  et pour  $x < 0$ .
- (d) Expliquer pourquoi ces deux expressions peuvent être réunies en une seule, à savoir  $\psi(x) = A e^{-k|x|}$ .
- (e) L'équation aux valeurs propres est :

$$\psi''(x) + \frac{2mg}{\hbar^2} \delta(x)\psi(x) = +k^2\psi(x) . \quad (15.29)$$

En intégrant cette équation de part et d'autre de  $x = 0$ , montrer que la dérivée  $\psi'(x)$  a un saut en  $x = 0$ , et le calculer.

- (f) Utiliser la valeur du saut de la dérivée obtenu en 1e pour trouver  $k$  ; en déduire l'énergie  $E_b$  de l'unique état lié, normaliser la fonction propre correspondante et en tracer le graphe.

2. États non-liés

On examine maintenant les états non-liés, pour lesquels  $E > 0$ , et on pose cette fois  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ .

- (a) Les fonctions propres sont :

$$\psi(x) = \begin{cases} A e^{ikx} + B e^{-ikx} & \forall x < 0 \\ C e^{ikx} + D e^{-ikx} & \forall x > 0 \end{cases} ; \quad (15.30)$$

expliquer pourquoi il en est ainsi.

- (b) Sachant que la source de particules se trouve en  $x = -\infty$ , que deviennent les expressions (15.30) ?
  - (c) Quelle est la relation entre  $A$ ,  $B$  et  $C$  ?
  - (d) Trouver une autre relation entre ces constantes en exploitant à nouveau le saut de la dérivée de  $\psi(x)$  en  $x = 0$ .
  - (e) En déduire les rapports  $\frac{B}{A}$  et  $\frac{C}{A}$ , puis les coefficients de réflexion  $R$  et de transmission  $T$ .
  - (f) Tracer  $R$  et  $T$  en fonction de l'énergie de la particule du faisceau.
  - (g) Écrire formellement la relation de fermeture.
3. Que deviennent tous ces résultats si le potentiel est *répulsif*, c'est-à-dire si  $g < 0$  (barrière de Dirac) ?

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

L'énergie potentielle est  $V(x) = -g\delta(x)$  ( $g > 0$ ) ; comme  $\delta(x)$  a pour dimension l'inverse de  $x$ , soit l'inverse d'une longueur,  $g$  a pour dimension énergie  $\times$  longueur.

1. États liés

- (a) Comme  $V(\pm\infty) = 0$ , les états liés ont une énergie négative :  $k$  est donc un réel, que l'on doit choisir d'un signe donné pour que la paramétrisation n'introduise pas de solutions étrangères. On prend  $k > 0$  dans toute la suite.
- (b) Tant que  $x \neq 0$ , l'équation aux valeurs propres est :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\psi(x) \iff \psi''(x) = k^2\psi(x) .$$

- (c) Il en résulte que de part et d'autre du puits,  $\psi$  est proportionnelle à une exponentielle décroissante (les états liés devant être normalisables, les exponentielles divergentes sont exclues) :

$$x > 0 : \psi(x) = A e^{-kx} , \quad x < 0 : \psi(x) = B e^{kx} .$$

Les deux constantes de proportionnalité sont pour l'instant indépendantes l'une de l'autre ; notons pour la suite que  $\frac{\psi'(0_+)}{\psi(0)} < 0$ ,  $\frac{\psi'(0_-)}{\psi(0)} > 0$ .

- (d) Ces deux expressions peuvent être réunies en une seule,  $\psi(x) = A e^{-k|x|}$ , puisque le Hamiltonien est symétrique dans le changement  $x \rightarrow -x$  et qu'il n'y a pas de dégénérescence pour les états liés sur tout  $\mathbb{R}$ . Toute fonction propre (liée) de  $H$  est donc soit paire, soit impaire. Ici, elle ne peut être que paire : si elle était impaire, et comme  $\psi(0_+)$  est finie, la fonction propre serait discontinue. En définitive, on a  $A = B$  - ce que l'on peut aussi affirmer au vu précisément de la continuité nécessaire de  $\psi(x)$ . D'une façon ou d'une autre, on a bien :

$$\psi(x) = A e^{-k|x|}$$

Ceci ne détermine pas la solution pour autant : pour l'instant, le paramètre  $k$  (donc l'énergie) est indéterminé.

- (e) En intégrant membre à membre l'équation

$$-\psi''(x) - \frac{2mg}{\hbar^2} \delta(x)\psi(x) = -k^2\psi(x) ,$$

de part et d'autre de  $x = 0$ , on obtient<sup>18</sup>  $-\psi'(0_+) + \psi'(0_-) - \frac{2mg}{\hbar^2}\psi(0) = 0$ , d'où le saut de la dérivée en  $x = 0$  :

$$\psi'(0_+) - \psi'(0_-) = -\frac{2mg}{\hbar^2}\psi(0) \tag{15.31}$$

Compte tenu des signes des rapports  $\frac{\psi'(0_{\pm})}{\psi(0)}$  mentionnés plus haut, on ne pourrait satisfaire cette équation si  $g$  était négatif : tout naturellement, l'existence de l'état lié est assujettie à la nature *attractive* du puits.

<sup>18</sup>Le second membre vaut 0 puisque l'on intègre une fonction bornée sur un intervalle de mesure nulle.

(f) Notant que  $\psi'(0_{\pm}) = \mp kA$ , on a  $-2kA = -\frac{2mg}{\hbar^2}\psi(0)$ , d'où :

$$k = \frac{mg}{\hbar^2} \equiv k_b \tag{15.32}$$

et l'énergie  $E_b$  de l'unique état lié par  $E = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  :

$$E_b = -\frac{mg^2}{2\hbar^2} \tag{15.33}$$

La normalisation s'écrit  $A^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2k|x|} dx = 1$ , soit  $A = \sqrt{k} = \sqrt{\frac{mg}{\hbar^2}}$ , et la fonction de l'état lié est donc :

$$\psi_b(x) = \sqrt{\frac{mg}{\hbar^2}} e^{-\frac{mg}{\hbar^2} |x|} \tag{15.34}$$

Le graphe de  $\psi$  est une "toile de tente", d'autant plus pointue et ramassée que  $g$  est grand et/ou que la masse est élevée. L'accumulation de densité en  $x = 0$  traduit bien le fait que la particule est attirée par le puits ; noter que  $\lim_{\hbar \rightarrow 0} |\psi_b(x)|^2 = \delta(x)$ .

◆ *Remarque*

Un autre traitement est possible en remarquant que si  $\psi(x) = Ae^{-k|x|}$ , alors la dérivée  $\psi'(x)$  a un saut à l'origine et elle contient donc une fonction de Heaviside ; en conséquence, sa dérivée (soit  $\psi''(x)$ ) introduit une fonction de Dirac. Au total, le petit calcul explicite donne :

$$\psi''(x) = -2k\delta(x)\psi(x) + k^2\psi(x) \quad \forall x .$$

En reportant dans l'équation aux fonctions propres, on obtient la valeur de  $k$  par identification. ◆

2. États non-liés

On examine maintenant les états non-liés, pour lesquels  $E > 0$ , et on pose cette fois  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ .

(a) Les fonctions propres sont de la forme ( $k > 0$ ) :

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & \forall x < 0 \\ Ce^{ikx} + De^{-ikx} & \forall x > 0 \end{cases} ,$$

puisque de part et d'autre de  $x = 0$ , l'équation aux fonctions propres est maintenant  $-\psi''(x) = +k^2\psi(x)$ .

(b) Si la source de particules se trouve en  $x = -\infty$ , il n'y a pas de courant dirigé vers la gauche dans la région de droite  $x > 0$ , d'où  $D = 0$ .

(c) La continuité de  $\psi(x)$  en  $x = 0$  donne  $A + B = C$ .

(d) Exploitant à nouveau l'équation (15.31), il vient :  $ikC - ik(A - B) = -\frac{2mg}{\hbar^2}C$ , soit<sup>19</sup> :

$$A - B = (1 - 2i\alpha)C \quad \alpha = \frac{mg}{\hbar^2 k} \equiv \frac{k_b}{k}$$

(e) On en déduit  $A = (1 - i\alpha)C$  et  $B = i\alpha C$ , d'où :

$$\frac{B}{A} = \frac{i\alpha}{1 - i\alpha} \quad \frac{C}{A} = \frac{1}{1 - i\alpha}$$

Pour cette famille de solutions (source en  $x = -\infty$ ), les fonctions propres sont donc :

$$\psi_E^{(-\infty)}(x) = A \times \begin{cases} e^{ikx} + \frac{i\alpha}{1 - i\alpha} e^{-ikx} \equiv \psi_g(x) & \forall x < 0 \\ \frac{1}{1 - i\alpha} e^{ikx} \equiv \psi_d(x) & \forall x > 0 \end{cases}, \quad (15.35)$$

avec  $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ . Les amplitudes des ondes réfléchie et transmise sont complexes, ce qui montre l'existence d'un déphasage. Par exemple, l'onde transmise  $\psi_d(x)$  est  $A \frac{\alpha}{\sqrt{1 + \alpha^2}} e^{ik(x + \frac{\pi}{2k})}$  ; avec  $\alpha > 0$  (puits attractif), elle s'écrit  $A \frac{\alpha}{\sqrt{1 + \alpha^2}} T(-\frac{\pi}{2k}) e^{ikx}$ , où  $T(a)$  est l'opérateur de translation<sup>20</sup>.

On sait que le mouvement non-lié sur tout  $\mathbb{R}$  est toujours dégénéré deux fois (voir Tome I, p. 527) : il convient donc de trouver une autre solution linéairement indépendante et de même énergie  $E$ . Par ailleurs, le Hamiltonien est pair : on peut donc toujours trouver, pour une valeur de l'énergie, deux fonctions, l'une paire, l'autre impaire, ayant la même énergie propre  $E$ . En outre, comme ces deux fonctions sont propres de l'opérateur parité  $\Pi$ , qui commute avec  $H$ , et associées aux deux valeurs propres distinctes  $\pm 1$  de  $\Pi$ , ces deux fonctions sont *automatiquement* orthogonales.

L'idée est donc, partant de la solution obtenue ci-dessus en (15.35), de fabriquer deux fonctions  $\psi_{sE}(x)$  et  $\psi_{aE}(x)$  telles que :

$$\psi_{sE}(-x) = \psi_{sE}(x), \quad \psi_{aE}(-x) = -\psi_{aE}(x).$$

La façon immédiate pour obtenir des fonctions paires et impaires est de former les deux combinaisons  $\psi_E^{(-\infty)}(x) \pm \psi_E^{(-\infty)}(-x)$ . Comme  $\psi_E^{(-\infty)}(x)$  est donnée par deux expressions distinctes selon que  $x$  est positif ou négatif, on peut être un peu embarrassé pour former les bonnes fonctions paires et impaires ; un moyen systématique consiste à introduire la fonction échelon-unité  $\theta(x)$  qui vaut 1 si  $x > 0$  et 0 si  $x < 0$  ; ceci permet d'écrire l'expression peu commode (15.35) sous la forme :

$$\psi_E^{(-\infty)}(x) = \psi_g(x)\theta(-x) + \psi_d(x)\theta(x) \quad \forall x \in \mathbb{R}.$$

<sup>19</sup>  $k_b$  a été défini en (15.32) à propos des états liés ; comme observé dans le livre, il est tout à fait naturel de retrouver à propos des états non-liés des grandeurs définies pour les états liés (exemple : résonances à basse énergie). De surcroît, noter que rien n'interdit de garder la *même* définition dans le cas du puits répulsif ( $g < 0$ , barrière) : c'est ce qui est utilisé notamment en 3 ci-dessous ; alors  $k_b$  est *négligé*.

<sup>20</sup>  $T(a)f(x) = f(x - a) \forall f$ .

Dès lors, en formant les combinaisons  $\psi_s E(x)$  et  $\psi_a E(x)$  on obtient les deux familles de fonctions :

$$\psi_s E(x) = A_s [(k + ik_b) e^{ik|x|} + (k - ik_b) e^{-ik|x|}] , \quad \psi_a E(x) = A_a \sin kx \quad (15.36)$$

Ces expressions sont valides  $\forall x \in \mathbb{R}$ . On peut être surpris à première vue de trouver la fonction  $\sin kx$ , identique à certaines solutions du problème en l'absence de puits (particule *libre*). En fait, c'est tout à fait normal : cette fonction est *nulle* en  $x = 0$ , et donc est insensible au puits ; le saut de la dérivée étant proportionnelle à  $\psi(x = 0)$ , cette famille de solutions est continue et à dérivée continue en dépit de l'existence du puits<sup>21</sup>  $-g\delta(x)$ .

Avant d'en venir aux coefficients de transmission et de réflexion, il est utile de dire un mot sur l'orthonormalisation des  $\psi_{s,a} E(x)$ , ce qui fournit un exemple de *régularisation* d'objets introduisant quelques difficultés techniques.

En repartant de (15.36), l'expression brute du produit scalaire de deux fonctions paires  $\psi_s E$  et  $\psi_s E'$  s'écrit<sup>22</sup> :

$$\langle \psi_s E | \psi_s E' \rangle = 2|A_s|^2 \int_0^{+\infty} [(k + ik_b) e^{ikx} + (k - ik_b) e^{-ikx}]^* \times \\ [(k' + ik_b) e^{ik'x} + (k' - ik_b) e^{-ik'x}] dx .$$

Toutes les intégrales problématiques se régularisent en introduisant un infiniment petit  $\varepsilon > 0$  et en posant :

$$\int_0^{+\infty} e^{ikx} dx \stackrel{\text{dét}}{=} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_0^{+\infty} e^{-\varepsilon x + ikx} dx = \pi \delta(k) + i\mathcal{P} \frac{1}{k} , \quad (15.37)$$

où  $\mathcal{P} \frac{1}{k}$  est la partie principale de Cauchy. Le calcul soigneux montre que toutes les parties principales se compensent (remarquer que  $k\mathcal{P} \frac{1}{k} = 1$ ). On trouve aussi un terme en  $\delta(k + k')$ , que l'on peut ignorer puisque  $k$  et  $k'$  sont tous deux positifs. En définitive, on trouve ainsi :

$$\langle \psi_s E | \psi_s E' \rangle = \pi(k^2 + k_b^2) |A_s|^2 \delta(k - k') .$$

De la même façon, on trouve pour les fonctions impaires :

$$\langle \psi_a E | \psi_a E' \rangle = \pi |A_a|^2 \delta(k - k') .$$

Par construction, chaque fonction paire est orthogonale à toute fonction impaire, même si elles ont la même énergie ; en choisissant ainsi :

$$|A_s| = \frac{1}{\sqrt{4\pi(k^2 + k_b^2)}} , \quad |A_a| = \frac{1}{\sqrt{\pi}} ,$$

on obtient les fonctions symétriques :

$$\psi_s E(x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left( \frac{k + ik_b}{\sqrt{k^2 + k_b^2}} e^{ik|x|} + \frac{k - ik_b}{\sqrt{k^2 + k_b^2}} e^{-ik|x|} \right) \equiv \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos[k|x| + \phi(k)] , \quad (15.38)$$

<sup>21</sup> On retrouvera cette propriété dans le problème 15.10 p. 343.

<sup>22</sup> La parité de  $\psi_s E$  a été prise en compte.

où  $\phi(k) = \text{Arctg } \frac{k_b}{k}$ , et les fonctions antisymétriques :

$$\psi_{aE}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin kx \quad (15.39)$$

Près de  $x = 0$ , on a  $\psi_s E(x) \simeq \cos \phi - (k \sin \phi) |x|$ , montrant que, quand  $g > 0$  (équivalent à  $\phi > 0$ ), la fonction symétrique a un point anguleux avec la pointe en haut : à nouveau, ceci traduit l'aspect attractif<sup>23</sup> du puits (accumulation de densité). Ces fonctions satisfont :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_s^* E(x) \psi_s E'(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_a^* E(x) \psi_a E'(x) dx = \delta(k - k') \quad .$$

On préfère parfois une autre orthonormalisation, telle que le produit scalaire soit égal à  $\delta(E - E')$  ; utilisant  $\delta(f(x)) = \frac{1}{|f'(x_0)|} \delta(x - x_0)$  où  $f(x_0) = 0$ , on a  $\delta(k - k') = \sqrt{\frac{2\hbar^2 E}{m}} \delta(E - E')$ . Il suffit donc de multiplier chacune des fonctions ci-dessus par  $\left(\frac{m}{2\hbar^2 E}\right)^{1/4}$  pour avoir la normalisation du genre  $\delta(E - E')$ .

Cela étant obtenu, on réalise que les formes génériques (15.38) et (15.39) auraient pu être posées d'emblée pour déterminer les solutions de l'équation aux fonctions propres, donnant par identification tous les paramètres les déterminant explicitement. Noter toutefois que l'interprétation physique donnée plus haut (source en  $x = -\infty$ ) pour arriver à l'expression (15.35) n'est plus ici possible ; la première méthode de résolution est donc plus naturelle quand on envisage de trouver les coefficients de transmission et de réflexion, ce que l'on fait maintenant.

Avec les solutions appropriées (voir (15.35)), le coefficient de réflexion  $R$  est égal à  $\left|\frac{B}{A}\right|^2$ , le coefficient de transmission est  $T = \left|\frac{C}{A}\right|^2$ , soit :

$$R = \frac{\alpha^2}{1 + \alpha^2} \quad T = \frac{1}{1 + \alpha^2}$$

(f) On a  $\alpha = \frac{mg}{\hbar^2 k} = \frac{g}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{2E}}$ , d'où :

$$R = \frac{mg^2}{mg^2 + 2\hbar^2 E} \equiv \frac{-E_b}{E - E_b} \quad T = \frac{2\hbar^2 E}{mg^2 + 2\hbar^2 E} \equiv \frac{E}{E - E_b}$$

où  $E_b$  est l'énergie (négative) de l'état lié (voir (15.33)).  $R = 1$  à énergie nulle et décroît comme  $\frac{1}{E}$  à haute énergie ; corrélativement, le coefficient de transmission est nul à énergie nulle et tend vers 1 quand  $E \rightarrow +\infty$ .

(g) *Relation de fermeture*

La situation présente se prête à une jolie illustration de la relation de fermeture, et notamment de son évolution formelle selon qu'il existe ou non des

<sup>23</sup>Au contraire, quand  $g < 0$ , la fonction d'onde a un "creux" anguleux de densité en  $x = 0$ , signature de l'effet répulsif du "puits" - qui est alors en fait une *barrière*.

états liés. Cette relation implique à la fois les états non-liés et les états liés (ici, il n'y en a qu'un seul et à condition que  $g$  soit positif). Compte tenu des résultats précédents, on attend donc, selon le signe de  $g$  :

$$\psi_b(x)\psi_b^*(x') + \sum_{\sigma=s, a} \int_0^{+\infty} \psi_{\sigma E}(x)\psi_{\sigma E}^*(x') dk = \delta(x-x') \quad (g > 0) ,$$

ou :

$$\sum_{\sigma=s, a} \int_0^{+\infty} \psi_{\sigma E}(x)\psi_{\sigma E}^*(x') dk = \delta(x-x') \quad (g < 0) .$$

Bien sûr, toutes les fonctions doivent être orthonormalisées pour qu'il en soit ainsi, et c'est bien le cas des fonctions définies en (15.38) et (15.39).

Le calcul suivant consiste à calculer l'intégrale apparaissant dans les égalités ci-dessus, et établit explicitement cette relation de fermeture dans les deux cas  $g > 0$  et  $g < 0$ .

Soit donc à calculer :

$$\mathcal{I}(x, x') \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^{+\infty} \psi_a E(x)\psi_a^* E(x') dk + \int_0^{+\infty} \psi_s E(x)\psi_s^* E(x') dk . \quad (15.40)$$

En écrivant  $\sin a \sin b = \frac{1}{2}[\cos(a-b) - \cos(a+b)]$ , la première intégrale est immédiate et vaut  $\frac{1}{2}[\delta(x-x') - \delta(x+x')]$  (utiliser (15.37)). La deuxième intégrale, après réaménagements, s'écrit :

$$\frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik(|x'|-|x|)} dk + \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(k-ik_b)^2}{k^2+k_b^2} e^{-ik(|x|+|x'|)} dk ;$$

la première intégrale est  $\frac{1}{2}\delta(|x|-|x'|)$ . La seconde se coupe en deux en écrivant  $\frac{(k-ik_b)^2}{k^2+k_b^2} = 1 - 2\frac{ik+k_b^2}{k^2+k_b^2}$  ; le terme 1 donne  $\frac{1}{2}\delta(|x|+|x'|)$ . Il reste l'intégrale  $(-2)\frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{ik+k_b^2}{k^2+k_b^2} dk$ , qui se calcule par résidus, et vaut<sup>24</sup> :

$$-\frac{1}{2}(k_b + |k_b|) e^{-|k_b|(|x|+|x'|)} .$$

Au total,  $\mathcal{I}(x, x')$  contient d'abord les quatre fonctions de Dirac :

$$\frac{1}{2}[\delta(x-x') - \delta(x+x') + \delta(|x|-|x'|) + \delta(|x|+|x'|)] :$$

en examinant les deux cas ( $x > 0, x' > 0$ ) et ( $x > 0, x' < 0$ ), et en jouant avec la parité de  $\delta$ , on voit que, dans tous les cas, cette somme vaut simplement  $\delta(x-x')$ . Au total, on trouve ainsi (avec toujours  $k_b = \frac{mg}{\hbar^2}$ ) :

$$\mathcal{I}(x, x') = \delta(x-x') - \frac{1}{2}(k_b + |k_b|) e^{-|k_b|(|x|+|x'|)} . \quad (15.41)$$

<sup>24</sup>On prendra garde aux modules en écrivant soigneusement par exemple :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-ik|x|}}{k^2+k_0^2} dk = (-2i\pi) \frac{e^{-i(-i|k_0|)|x|}}{-2i|k_0|} = \frac{\pi}{|k_0|} e^{-|k_0||x|} .$$

Si  $g > 0$ ,  $k_b$  l'est aussi et il vient :

$$\mathcal{I}(x, x') = \delta(x - x') - \frac{mg}{\hbar^2} e^{-\frac{mg}{\hbar^2}(|x|+|x'|)} \quad (g > 0) .$$

Si maintenant l'on se réfère à (15.34), on voit que le deuxième terme au second membre est très précisément  $-\psi_b(x)\psi_b(x')$ . En revenant à la définition de  $\mathcal{I}(x, x')$ , et en faisant passer ce terme au premier membre, on obtient la relation de fermeture en présence de l'état lié.

3. Si le potentiel est *répulsif* ( $g < 0$ , "antipuits" c'est-à-dire barrière), il n'y a plus d'état lié. Par ailleurs, rien n'est changé formellement pour les états non-liés, toutes les formules obtenues étant valables quel que soit le signe de  $g$ . Maintenant, les fonctions symétriques  $\psi_{sE}$  présentent un creux de densité en  $x = 0$ .

La relation de fermeture s'obtient à partir de (15.41) ; maintenant, comme  $g$  est négatif,  $k_b$  l'est aussi et  $|k_b| + k_b = 0$  : le terme complémentaire disparaît et il reste :

$$\mathcal{I}(x, x') = \delta(x - x') \quad (g < 0) ,$$

qui est de fait la relation de fermeture en l'absence d'état lié.

## 15.6 Puits en représentation- $p$

Pour une particule de masse  $m$  d'énergie potentielle  $V(x)$ , on écrit l'équation aux valeurs propres sous la forme :

$$\left(E - \frac{p^2}{2m}\right)\psi(x) = V(x)\psi(x) , \quad (15.42)$$

où  $p$  désigne l'opérateur différentiel  $-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ . La fonction propre  $\phi(p)$  en représentation- $p$  est définie comme :

$$\phi(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) e^{-\frac{i}{\hbar}px} dx , \quad (15.43)$$

où  $p$  désigne cette fois une variable ordinaire. La relation inverse est :

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(p) e^{+\frac{i}{\hbar}px} dp . \quad (15.44)$$

1. En introduisant la transformée de Fourier du potentiel  $V(x)$  :

$$\mathcal{V}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} V(x) e^{-\frac{i}{\hbar}px} dx , \quad (15.45)$$

déduire de (15.42) l'équation (intégrale) satisfaite par la fonction  $\phi(p)$ .

2. On choisit désormais  $V(x) = -g\delta(x)$  avec  $g > 0$ . Écrire dans ce cas particulier l'équation intégrale obtenue en 1.

Dans la suite, on ne considère que les états liés ; dans cette perspective, quel est le signe de l'énergie  $E$  ?



d'où, par identification des amplitudes de Fourier :

$$\boxed{\left(E - \frac{p^2}{2m}\right)\phi(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{\mathbb{R}} dp' \tilde{V}(p-p')\phi(p')} \quad (15.50)$$

Tout naturellement, le terme local  $V(x)\psi(x)$  en représentation- $q$  devient une convolution  $\tilde{V} * \phi$  en représentation- $p$  ; quant au premier membre, il est sans surprise puisque, dans cette représentation, l'opérateur  $p$  est simplement multiplicatif. Les deux équations (15.47) et (15.50) sont tout à fait générales et sont deux *écritures* distinctes de la même situation physique ; elles expriment la dualité et l'équivalence des deux représentations  $-q$  et  $-p$ .

2. Avec  $V(x) = -g\delta(x)$ ,  $\tilde{V}(p) = -\frac{g}{\sqrt{2\pi\hbar}}$  et l'équation intégrale (15.50) devient :

$$\boxed{\left(E - \frac{p^2}{2m}\right)\phi(p) = -\frac{g}{2\pi\hbar} \int_{\mathbb{R}} \phi(p') dp'} \quad (15.51)$$

Pour les états liés, l'énergie  $E$  est négative.

3. On pose  $p_0 \stackrel{\text{dét}}{=} \sqrt{-2mE}$  ; l'équation intégrale prend alors la forme :

$$(p^2 + p_0^2)\phi(p) = +\frac{mg}{\pi\hbar} \int_{\mathbb{R}} \phi(p) dp ;$$

le second membre est une simple constante - c'est la constante  $\alpha$  annoncée :

$$\boxed{\alpha \stackrel{\text{dét}}{=} \frac{mg}{\pi\hbar} \int_{\mathbb{R}} \phi(p) dp}$$

4. On en déduit  $\phi(p) = \frac{\alpha}{p^2 + p_0^2}$ .  
 5. En reportant cette expression de  $\phi(p)$  dans la définition de  $\alpha$ , on obtient :

$$\alpha = \frac{mg}{\pi\hbar} \int_{\mathbb{R}} \frac{\alpha}{p^2 + p_0^2} dp ;$$

écartant la solution triviale  $\alpha = 0$ , il reste :

$$\boxed{1 = \frac{mg}{\pi\hbar} \int_{\mathbb{R}} \frac{1}{p^2 + p_0^2} dp}$$

qui est un avatar d'équation caractéristique donnant les valeurs propres. L'intégration est immédiate et donne  $1 = \frac{mg}{\hbar p_0}$ , d'où l'unique valeur de  $p_0$  et donc la seule valeur possible,  $E_b$ , de l'énergie d'un état lié pour un puits  $-g\delta(x)$ ,  $g > 0$  :

$$\boxed{E_b = -\frac{mg^2}{2\hbar^2}}$$

6. La normalisation de  $\phi(p)$  s'écrit  $\int_{\mathbb{R}} \frac{\alpha^2}{(p^2+p_0^2)^2} dp = 1$ . L'intégrale vaut  $\alpha^2 (\frac{-1}{2p_0} \frac{\partial}{\partial p} \frac{\pi}{p_0})$ , d'où  $\alpha = \sqrt{\frac{2}{\pi}} p_0^{3/2}$  et la fonction normalisée :

$$\phi(p) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{p_0^{3/2}}{p^2 + p_0^2}$$

$\phi(p)$  est une lorentzienne centrée en  $p = 0$  et de largeur  $\sim p_0$ .

7.  $\phi(p)$  étant paire,  $\langle p \rangle = 0$  ; l'écart quadratique de l'impulsion est :

$$\Delta p^2 = \langle p^2 \rangle = \frac{2p_0^3}{\pi} \int_{\mathbb{R}} \frac{p^2}{(p^2 + p_0^2)^2} dp ;$$

l'intégration est élémentaire<sup>25</sup> et donne  $\Delta p = p_0$ .

8. La transformation de Fourier inverse s'écrit :

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \sqrt{\frac{2}{\pi}} p_0^{3/2} \int_{\mathbb{R}} \frac{e^{i\hbar px}}{p^2 + p_0^2} dp ;$$

l'intégration se fait par résidus, et on trouve :

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{mg}{\hbar^2}} e^{-\frac{mg}{\hbar^2} |x|}$$

Tous ces résultats sont en conformité avec ceux du problème 15.5 p. 317, obtenus directement en représentation- $q$ .

9. On trouve sans peine l'écart quadratique de la coordonnée  $\Delta x^2 = \frac{1}{2} (\frac{\hbar^2}{mg})^2 \equiv \frac{\hbar^2}{2p_0^2}$ , donnant  $\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}$ , en agrément avec la borne inférieure théorique  $\frac{\hbar}{2}$ .

## 15.7 Puits de Dirac comme limite du puits carré

On considère un puits carré de profondeur  $V_0$  et de largeur  $a$  (voir fig. 15.9). Il s'agit de retrouver les résultats connus concernant les états du puits  $\delta$  en prenant la limite  $V_0 \rightarrow +\infty$ ,  $a \rightarrow 0$ , le produit  $aV_0$  étant maintenu constant et égal à une certaine constante  $g > 0$ . Dans toute la suite, on pose :

$$E + V_0 = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} , \tag{15.52}$$

$m$  désignant la masse de la particule, et  $E$  une valeur propre à déterminer.

<sup>25</sup>On peut aussi calculer l'intégrale par le théorème des résidus, le lemme de Jordan étant visiblement applicable.

1. (a) Rappeler pourquoi  $K$  est une quantité réelle (on choisira  $K$  positif dans toute la suite).
- (b) Pour les états liés, on pose :

$$E = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m} ;$$

$k$  est réel : pourquoi ?

- (c) Trouver les limites de  $K$ , de  $Ka$  et de  $K^2a$  dans la limite engendrant le puits  $\delta$ , telle qu'elle est définie ci-dessus.
- (d) Les solutions propres du puits carré sont déterminées par l'équation (I-15.70). Donner la forme de cette équation, approchée au plus bas ordre dans la limite en question.
- (e) Dédire de la question précédente l'unique solution en  $k$  pour le puits  $-g\delta(x)$ , soit  $k_b$ , et l'expression de l'énergie  $E_b$  de l'état lié correspondant.
- (f) Pour le puits carré situé entre les abscisses  $\pm a/2$ , la fonction propre de l'état fondamental est (voir éq. (I-15.85)) :

$$x > \frac{a}{2} : \psi(x) = C \cos \frac{Ka}{2} e^{-k(x-\frac{a}{2})} , \quad |x| < \frac{a}{2} : \psi(x) = C \cos Kx , \quad (15.53)$$

où  $K$  est la plus petite solution de (I-15.70) – notée  $K_1$  là-bas. En justifiant la réponse, donner l'expression de  $\psi(x)$  pour  $x < -a/2$ .

- (g) En effectuant la limite appropriée, donner l'expression de la fonction propre  $\psi_b(x)$  de l'état lié du puits  $\delta$ .
- (h) Normaliser la fonction obtenue dans la question précédente.
2. Dans toute la suite, on suppose que la limite du puits  $\delta$  a été prise et que la particule est préparée dans l'état initial :

$$\Psi(x, t = 0) = C' e^{-k_b|x| + ik_0x} , \quad (15.54)$$

où  $k_0 > 0$  est donné.

- (a) Calculer la constante  $C'$ .
- (b) Quelle est la vitesse moyenne de la particule dans l'état initial (15.54) ?
- (c) On décompose l'état à l'instant  $t$  sous la forme :

$$\Psi(x, t) = c_b(t) \psi_b(x) + \dots . \quad (15.55)$$

- i. Exprimer  $c_b(t)$  en fonction de  $c_b(0)$ .
- ii. Décrire – sans chercher à les calculer – les termes complémentaires représentés par  $\dots$  dans l'équation (15.55).
- (d) Trouver  $c_b(0)$  en fonction de  $k_0$  et de  $k_b$ .
- (e) Soit  $P_b$  la probabilité de trouver l'énergie  $E_b$  lors d'une mesure faite à l'instant  $t$ .
- i. Cette probabilité dépend-elle du temps ? Expliquer.

- ii. Tracer  $P_b$  en fonction de  $k_0$ . Commenter.
- (f) Soit  $E_{k_0}$  la valeur moyenne de l'énergie dans l'état  $\Psi(x, t)$ .
  - i. Cette valeur moyenne dépend-elle du temps ?
  - ii. Calculer la valeur moyenne de l'énergie potentielle à  $t = 0$  (l'exprimer en fonction de  $E_b$ ).
  - iii. Montrer que la valeur moyenne de l'énergie cinétique initiale est :

$$\langle E_{\text{cin}} \rangle(t = 0) = \frac{\hbar^2}{2m} (k_0^2 + k_b^2) . \quad (15.56)$$

Déduire des résultats précédents l'expression de  $E_{k_0}$  ; la tracer en fonction de  $k_0$ .

- (g) L'état  $\Psi(x, t)$  n'est pas un état stationnaire ; son évolution est donc notamment caractérisée par une certaine échelle de temps  $\tau$ . Donner l'expression de  $\tau$  sur la base d'un argument dimensionnel, prenant en compte le fait que le temps  $\tau$  doit être infini si  $k_0 = 0$

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

1. (a) Toute valeur propre  $E$  est supérieure au minimum de l'énergie potentielle, soit  $-V_0$ , d'où  $E + V_0 > 0$ , donc  $K$  est réel, et choisi positif dans toute la suite.
- (b) L'énergie des états liés est ici négative, puisque  $V(\pm\infty) = 0$  ; il en résulte que  $k$  est réel.
- (c)  $K = \hbar^{-1} \sqrt{2m(E + V_0)} \propto \sqrt{V_0} \rightarrow +\infty$ .  $Ka \propto a\sqrt{V_0} = \sqrt{a} \sqrt{aV_0} \propto \sqrt{a} \rightarrow 0$ .  $K^2a \simeq \hbar^{-2} 2mV_0a \rightarrow 2\hbar^{-2}mg$ .
- (d) Les solutions propres du puits carré sont déterminées par l'équation (I-15.70) :

$$\left( \frac{K + ik}{K - ik} \right)^2 = e^{2iKa} ;$$

dans la limite  $K \rightarrow +\infty$ ,  $Ka \rightarrow 0$ , cette équation s'écrit  $1 + 4i \frac{k}{K} \simeq 1 + 2iKa$ , soit  $k \simeq \frac{1}{2}K^2a$ .

- (e) Dans la limite du puits de Dirac, il vient donc  $k = \frac{1}{2} \frac{2mg}{\hbar^2} \equiv k_b$ , soit :

$$k_b = \frac{mg}{\hbar^2} \quad E_b = -\frac{mg^2}{2\hbar^2}$$

- (f) La fonction d'onde fondamentale n'a pas de nœud et est paire ; de l'égalité  $\psi(-x) = \psi(x)$  et de la connaissance de  $\psi(x > \frac{a}{2})$ , on déduit :

$$\psi(x < -\frac{a}{2}) = C \cos \frac{Ka}{2} e^{k(x + \frac{a}{2})}$$

- (g) Dans la limite  $Ka \rightarrow 0$ ,  $K \rightarrow k_b$  et la fonction d'onde fondamentale tend vers  $Ce^{-k_b|x|}$ .
- (h) La normalisation s'écrit  $2C^2 \int_0^{+\infty} e^{-2k_b x} dx = 1$ , soit  $C = \sqrt{k_b}$ .
2. (a)  $|C'|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} |e^{-k_b|x|+ik_0x}|^2 dx = 1$ , d'où  $C' = \sqrt{k_b}$ .
- (b) La vitesse moyenne de la particule dans l'état initial est :

$$\langle v \rangle_{t=0} = |C'|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-k_b|x|-ik_0x} \left( -i\hbar \frac{d}{dx} \right) e^{-k_b|x|+ik_0x} .$$

La dérivée est  $(-k_b \operatorname{sgn} x + ik_0) e^{-k_b|x|+ik_0x}$  ; la fonction  $\operatorname{sgn} x$  est impaire et ne contribue pas à l'intégrale, d'où  $\langle v \rangle_{t=0} = \frac{\hbar k_0}{m}$ .

- (c) i. Comme  $\psi_b(x)$  est propre de  $H$ , l'application de l'opérateur d'évolution à ce terme donne simplement  $e^{\frac{i}{\hbar} E_b t}$ , d'où  $c_b(t) = e^{\frac{i}{\hbar} E_b t} c_b(0)$ .
- ii. Les termes complémentaires représentés par ... constituent la composante de  $\Psi(t)$  orthogonale à  $\psi_b$ . En continuant à utiliser la base propre de  $H$ , le sous-espace orthogonal est engendré par tous les états non-liés  $\psi_E$  ; les coefficients correspondants du développement sont alors de la forme  $c_E(t) = e^{\frac{i}{\hbar} E t} c_E(0)$ .
- (d)  $c_b(0)$  s'obtient en calculant le produit scalaire de l'état initial avec l'état lié :

$$c_b(0) = \langle \psi_b | \Psi(t=0) \rangle = CC' \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-k_b|x|} e^{-k_b|x|+ik_0x} dx ;$$

le calcul donne<sup>26</sup> :

$$c_b(0) = \frac{4k_b^2}{4k_b^2 + k_0^2}$$

- (e) i. L'énergie étant une constante du mouvement ( $H$  indépendant du temps), les probabilités de trouver les différentes valeurs possibles de l'énergie sont indépendantes du temps. Ceci se voit aussi en écrivant rapidement l'expression de  $\langle H \rangle$  quand l'état  $\Psi(x, t)$  est, comme précédemment, développé sur la base propre de  $H$  : seuls les *modules carrés* des coefficients du développement interviennent ; ces modules carrés sont indépendants du temps, chacun d'entre eux restant égal à sa valeur de départ. Ou encore : la valeur moyenne de l'énergie est  $\langle \Psi(t) | H | \Psi(t) \rangle$  ; en introduisant l'opérateur d'évolution  $U(t)$ , ceci s'écrit  $\langle \Psi(0) | U^\dagger(t) H U(t) | \Psi(0) \rangle$ . Comme  $[U(t), H] = 0$  et que  $U(t)$  est unitaire, il vient :

$$\langle E \rangle(t) \equiv \langle \Psi(t) | H | \Psi(t) \rangle = \langle \Psi(0) | H | \Psi(0) \rangle \equiv \langle E \rangle(t=0) .$$

- ii. Selon les postulats, la probabilité  $P_b$  est :

$$P_b = |\langle \psi_b | \Psi(t) \rangle|^2 = |c_b(t)|^2 = |c_b(0)|^2$$

<sup>26</sup>  $c_b(0)$  vaut bien 1 si  $k_0 = 0$ .

soit :

$$P_b = \left( \frac{4k_b^2}{4k_b^2 + k_0^2} \right)^2 \quad \forall t$$

En fonction de  $k_0$ , le graphe de  $P_b$  est une courbe en cloche symétrique (le signe de la vitesse n'influe pas sur l'énergie, donc est sans effet sur la probabilité). Près de  $k_0 = 0$ ,  $P_b \simeq 1 - \frac{k_0^2}{2k_b^2}$  ; à grand  $k_0$ ,  $P_b \simeq 16 \left( \frac{k_b}{k_0} \right)^4$ . Bien évidemment, le seul paramètre adimensionné ici pertinent est le rapport  $\frac{k_0}{k_b}$ .

- (f) i. La valeur moyenne  $E_{k_0}$  de l'énergie dans l'état  $\Psi(x, t)$  ne dépend pas du temps pour la raison indiquée ci-dessus. En revanche, les valeurs moyennes des énergies cinétique et potentielle dépendent du temps (ni  $p^2$ , ni  $x$  ne sont des constantes du mouvement).
- ii. La valeur moyenne de l'énergie potentielle dans l'état initial,  $\langle E_{\text{pot}} \rangle(0)$ , est égale à  $\langle \Psi(t=0) | V(x) | \Psi(t=0) \rangle$ , soit :

$$\langle E_{\text{pot}} \rangle(0) = -g |\Psi(0, 0)|^2 = -g k_b = -\frac{mg^2}{\hbar^2} = 2E_b$$

- iii. La valeur moyenne de l'énergie cinétique initiale  $\langle E_{\text{cin}} \rangle(0)$  est :

$$\langle E_{\text{cin}} \rangle(0) = -\frac{\hbar^2}{2m} \langle \Psi(0) | \partial_{x^2} | \Psi(0) \rangle = +\frac{\hbar^2}{2m} \langle \partial_x \Psi(0) | \partial_x \Psi(0) \rangle ,$$

la deuxième égalité venant d'une intégration par parties, soit :

$$\begin{aligned} \langle E_{\text{cin}} \rangle(0) &= \frac{\hbar^2}{2m} k_b \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left| (-k_b \text{sgn } x + ik_0) e^{-k_b|x| + ik_0x} \right|^2 = \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} k_b (k_b^2 + k_0^2) \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-2k_b|x|} , \end{aligned}$$

d'où :

$$\langle E_{\text{cin}} \rangle(t=0) = \frac{\hbar^2}{2m} (k_0^2 + k_b^2) \equiv \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} - E_b$$

L'énergie cinétique est donc la somme de deux termes, l'un venant du *drift* lié à la vitesse moyenne non-nulle ( $k_0$  non nul), l'autre de la moyenne de l'énergie cinétique dans l'état lié. L'énergie cinétique<sup>27</sup> moyenne totale est  $\langle \frac{p^2}{2m} \rangle \equiv \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$ , différente de  $\frac{1}{2} m \langle v \rangle^2$  en raison des fluctuations quantiques (de vitesse).

L'énergie totale  $E_{k_0}$  est donc  $\left( \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} - E_b \right) + 2E_b$  :

$$E_{k_0} = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} + E_b \equiv \frac{\hbar^2}{2m} (k_0^2 - k_b^2)$$

<sup>27</sup>Noter que si  $k_0 = 0$  (alors  $\Psi(x, 0)$  n'est autre que l'état lié), on a  $2\langle E_{\text{cin}} \rangle(0) = -\langle E_{\text{pot}} \rangle(0)$ , relation identique au théorème du Viriel... pour le champ coulombien ; cette coïncidence a été mentionnée à la fin du chapitre 14, voir la Remarque, Tome 1 p. 507.

Le graphe de  $E_{k_0}$  en fonction de  $k_0$  est une parabole minimum en  $k_0 = 0$  (vitesse nulle). À grande vitesse,  $E_{k_0} \simeq \frac{\hbar^2}{2m} k_0^2$  : le puits est quasi invisible.

- (g) Pour fabriquer un temps typique  $\tau$ , il suffit de faire le rapport d'une longueur et d'une vitesse ; on n'a pas l'embarras du choix,  $\tau$  ne peut être que  $\frac{k_0^{-1}}{\hbar k_0/m}$  soit :

$$\tau = \frac{m}{\hbar k_0 k_b}$$

Ce temps est bien infini si  $k_0 = 0$ , auquel cas  $\Psi(x, t)$  est alors un état stationnaire (c'est l'état lié  $\psi_b$ ).

◆ *Remarque*

Si à une dimension d'espace, le puits carré engendre bien le puits de Dirac dans la bonne limite, il n'en va pas de même en dimension supérieure, voir la brève discussion Tome II, Remarque 1 p. 801 ; pour en savoir plus sur ce point, lire l'article de Jackiw [20]. ◆

## 15.8 Influence d'un mur infranchissable sur les états d'un potentiel de Dirac

Il s'agit de reprendre le problème du puits de Dirac  $V(x) = -g\delta(x - L)$ ,  $g > 0$ ,  $L > 0$  dans le cas où il y a une barrière infranchissable en  $x = 0$ , confinant la particule de masse  $m$  sur  $\mathbb{R}_+$ . Le point est de préciser l'influence de la barrière sur les états du puits isolé, obtenus dans le problème 15.5 p. 317 (pour plus de détails, voir [21]).

### 1. États liés

- On pose  $E = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  et  $k_0 = \frac{2mg}{\hbar^2}$ .
- Écrire l'équation donnant les valeurs propres de  $E$  et les fonctions propres  $\psi(x)$ . En déduire la forme générale de toute solution  $\psi(x)$  susceptible de représenter un état lié (on distinguera les deux intervalles :  $x \in ]0, L[$  et  $x \in ]L, +\infty[$ ).
- Combien vaut  $\psi$  en  $x = 0$  ?
- Écrire la condition satisfaite par  $\psi$  au point  $x = L$ .
- Exprimer, en fonction de  $\psi(L)$ , le saut de la dérivée  $\psi'$  au point  $x = L$ .
- Déduire des questions précédentes l'équation ( $E$ ) fixant les valeurs possibles de  $k$  et la mettre sous la forme :

$$f(k) = -k + k_0 \quad (15.57)$$

- (g) Discuter graphiquement la(les) solution(s) de cette équation et écrire la condition sur  $g$  exprimant l'existence d'un état lié. Interpréter physiquement ce résultat.
- (h) Donner une expression approchée de l'énergie  $E_b$  de l'état lié selon que  $k_0 L$  est très voisin de 1 ou très grand devant 1.
- (i) Dans le cas d'un potentiel  $-g \delta(x - L)$  isolé (i.e. en l'absence de barrière infranchissable), il existe toujours un état lié d'énergie  $E_{b, \text{isolé}} = -mg^2/(2\hbar^2)$ ; retrouver ceci en exploitant les résultats de la question précédente. Globalement, par rapport à un puits isolé, quel est l'effet de la présence de la barrière infranchissable en  $x = 0$  ?
- (j) Notant  $k_b$  la solution de (15.57) quand elle existe, donner, à l'aide de  $k_b$ , l'expression de la fonction propre  $\psi_b(x)$  de l'état lié, en y faisant apparaître une seule constante multiplicative; expliquer comment on pourrait trouver cette dernière. Tracer  $\psi_b(x)$  en fonction de  $x$ .

2. États non-liés

On pose maintenant  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  ( $k > 0$ ).

- (a) Sans faire de calcul, donner la valeur du courant de probabilité  $j$  dans la région  $0 < x < L$ , quel que soit l'état considéré.
- (b) Écrire l'expression générale de  $\psi(x)$  dans la région  $0 < x < L$ .
- (c) Pour  $x > L$ , on écrit les états propres sous la forme  $\psi(x) = Ce^{+ikx} + De^{-ikx}$ . Montrer que  $C$  et  $D$  ont le même module.
- (d) En utilisant la condition de continuité de  $\psi(x)$ , montrer que :

$$\psi(x) = \begin{cases} 2A \sin kx & 0 < x < L \\ 2C \cos[kx - \alpha(k)] & \forall x > L \end{cases}, \quad (15.58)$$

où  $\alpha(k)$  est un certain déphasage.

- (e) En considérant le saut de la dérivée, montrer que  $\alpha(k)$  est tel que :

$$\tan \alpha(k) = \frac{1}{2 \sin^2 kL} \left( \frac{2k}{k_0} - \sin 2kL \right). \quad (15.59)$$

- (f) Montrer que, en définitive, les états non-liés sont de la forme :

$$\psi_k(x) = \tilde{C} (\sin[k(x + L) - \alpha(k)] - \sin[|k|x - L| - \alpha(k)]) , \quad (15.60)$$

où  $\tilde{C}$  est une constante de normalisation, que l'on peut obtenir [21] en écrivant :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_k(x) \psi_{k'}(x) dx = \delta(k - k'). \quad (15.61)$$

3. Relation de fermeture

On a montré en 1g que l'état lié ne subsiste en présence de la barrière que si  $g$  est supérieur à une certaine valeur  $g_c$ . On définit :

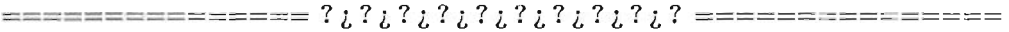
$$S(x, x') \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^{+\infty} \psi_k(x) \psi_k(x') dk . \quad (15.62)$$

Écrire la relation de fermeture à l'aide de  $S$  et de la fonction propre de l'état lié dans les deux cas :

- (a)  $g > g_c$ .
- (b)  $g < g_c$ .

Note

Il est montré en [21] comment le calcul direct de l'intégrale  $S(x, x')$  par le théorème des résidus reproduit bien ces derniers résultats : on trouve que  $S = \delta(x - x') + \mathcal{R}$ , où  $\mathcal{R}$  est un certain résidu valant  $-\psi_b(x)\psi_b(x')$  si  $g > g_c$  et 0 dans le cas contraire.



On va voir que l'effet principal de la barrière est de *déstabiliser* le puits, au point de faire disparaître l'unique état lié si le puits est trop près de celle-ci.

1. États liés

- (a) Pour les états liés, les énergies sont négatives puisque le potentiel s'annule à l'infini dans la région accessible ; si on pose  $E = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ , le nombre d'onde  $k$  est réel ; pour une paramétrisation non-ambiguë, il faut décider du signe de  $k$  : on le prend positif.
- (b) L'équation donnant les valeurs propres de  $E$  et les fonctions propres  $\psi(x)$  est  $-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) - g\delta(x - L)\psi(x) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\psi(x)$ , soit :

$$\boxed{\psi'' - k^2\psi(x) = -k_0\delta(x - L)\psi(x)} \tag{15.63}$$

Tant que  $x \neq L$ , l'équation se réduit à  $\psi'' - k^2\psi(x) = 0$ . Dans chaque intervalle, la solution générale est donc une combinaison d'exponentielles réelles. S'agissant de trouver des états normalisables, l'exponentielle divergente à  $x \rightarrow +\infty$  peut être éliminée d'emblée. Finalement, la solution (physique) la plus générale a la forme :

$$\boxed{\psi(x) = \begin{cases} A e^{kx} + B e^{-kx} & 0 < x < L \\ C e^{-kx} & x > L \end{cases}}$$

- (c)  $\psi(0) = 0$  puisque la fonction doit être continue et qu'elle est identiquement nulle à gauche de la barrière ( $x < 0$ ). On en déduit  $A + B = 0$ , d'où :

$$\psi(x) = 2A \sinh kx \quad (0 \leq x \leq L) .$$

- (d) La continuité de  $\psi(x)$  permet d'écrire au point  $x = L$  :

$$\boxed{2A \sinh kL = C e^{-kL}}$$

(e) En intégrant l'équation (15.63) de part et d'autre du point  $x = L$ , on obtient :

$$\boxed{\psi'(L_+) - \psi'(L_-) = -k_0\psi(L)} \quad (15.64)$$

(f) En reportant  $\psi(x)$  dans l'équation (15.64), on obtient :

$$\boxed{-kCe^{-kL} - 2Ak \cosh kL = -2Ak_0 \sinh kL}$$

Les constantes  $A$  et  $C$  satisfont un système linéaire homogène. Pour avoir une solution non triviale, il faut que le déterminant des inconnues soit nul :

$$\begin{vmatrix} 2(-k_0 \sinh kL + k \cosh kL) & ke^{-kL} \\ 2 \sinh kL & -e^{-kL} \end{vmatrix} = 0 \iff -k_0 + k + k \cot ka = 0 ,$$

qui est bien de la forme demandée :

$$\boxed{k \coth kL = -k + k_0} \quad (15.65)$$

En écrivant cette équation sous la forme  $k = \frac{k_0}{1 + \coth kL}$ , on voit que toute solution  $k_b$  est bornée par  $\frac{k_0}{2}$  :

$$\boxed{k_b \leq \frac{k_0}{2}}$$

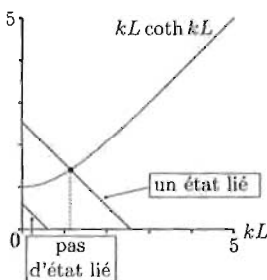


Figure 15.9: Résolution graphique de l'équation (15.65). La droite oblique a pour équation  $-kL + k_0L$ .

(g) La discussion graphique de l'équation (15.65) montre qu'il y a une et une seule solution si  $k_0L > 1$  et aucune solution (réelle) si  $k_0L < 1$ . Il y a donc un état lié si  $\frac{2mgL}{\hbar^2} > 1$ , soit  $g > \frac{\hbar^2}{2mL} \stackrel{\text{d'eff}}{=} g_c$  : il faut donc que le puits soit assez attractif. Ou encore : si la barrière est trop proche du puits ( $L$  petit), l'état lié disparaît.

(h) Si  $k_0L$  est juste au-dessus de 1, l'intersection se produit pour  $ka \ll 1$  ; le développement limité du premier membre de (15.65) est  $1 + \frac{1}{3}(kL)^2$ , d'où

l'équation approchée  $1 + \frac{1}{3}(kL)^2 + \mathcal{O}((kL)^4) = -kL + k_0L$ . En laissant tomber  $(kL)^2$  devant  $kL$ , on a  $k_b \simeq k_0 - \frac{1}{L}$  et :

$$E_b = -\frac{\hbar^2 k_b^2}{2m} \simeq -\frac{2mg^2}{\hbar^2} \left(1 - \frac{1}{k_0L}\right)^2 \quad (k_0L \gtrsim 1)$$

Comme  $k_0L \gtrsim 1$ , l'énergie de liaison  $-E_b$  est très petite devant celle du puits en l'absence de barrière.

Au contraire, si  $k_0L \gg 1$ , l'intersection se produit à  $ka \gg 1$  et l'équation prend la forme approchée  $k(1 + 2e^{-2kL}) \simeq -k + k_0$ , soit  $k_b \simeq \frac{k_0}{2}(1 - e^{-k_0L})$ ; alors :

$$E_b = -\frac{\hbar^2 k_b^2}{2m} \simeq -\frac{2mg^2}{\hbar^2} (1 - 2e^{-k_0L}) \quad (k_0L \gg 1)$$

Dans ce cas, bien évidemment, l'énergie est très voisine (exponentiellement) de celle du puits sans barrière.

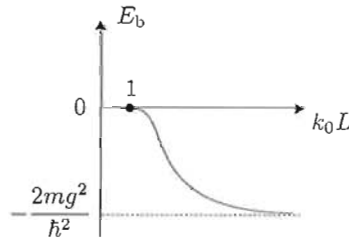


Figure 15.10: Variation de l'énergie de l'état lié en fonction de  $k_0L$ . L'état disparaît si  $k_0L < 1$ .

- (i) Le cas d'un potentiel  $-g\delta(x-L)$  isolé (i.e. en l'absence de barrière infranchissable), se retrouve en prenant la limite  $L \rightarrow +\infty$ . Dans tous les cas, l'énergie de liaison  $|E_b|$  est plus petite que pour le puits isolé : la barrière a donc fondamentalement un effet *déstabilisant*.
- (j) En exploitant la continuité de la fonction en  $x = L$ , on trouve la constante  $C$  en fonction de  $A$ ; d'où l'expression de la fonction propre  $\psi_b(x)$  de l'état lié quand il existe :

$$\psi(x) = \begin{cases} 2A \sinh k_b x & 0 \leq x \leq L \\ 2A \sinh k_b L e^{-k_b(x-L)} & x \geq L \end{cases}$$

On peut trouver  $A$  en écrivant la normalisation à l'unité de  $\psi_b(x)$  :

$$4A^2 \left( \int_0^L \sinh^2 k_b x \, dx + \sinh^2 k_b L \int_L^{+\infty} e^{-2k_b(x-L)} \, dx \right) = 1 ,$$

soit  $A^2 \frac{1}{k_b} [(\sinh 2k_b L - 2k_b L) + 2 \sinh^2 k_b L] = 1$ . En utilisant la relation (15.65) satisfaite par la solution  $k_b$ , on trouve :

$$A = \sqrt{\frac{\frac{k_0}{2} - k_b}{1 - (k_0 - 2k_b)L}}$$

La fonction propre est tracée sur la figure 15.11.

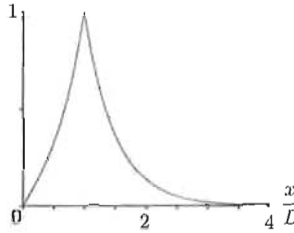


Figure 15.11: Fonction propre  $\psi_b(x)$  de l'état lié du puits avec barrière ( $k_b L = 2$ ). En abscisse :  $\frac{x}{L}$  ; en ordonnée :  $\frac{\psi_b(x)}{\psi_b(L)}$ .

### 2. États non-liés

On pose maintenant  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  ( $k > 0$ ). L'équation aux fonctions propres s'écrit alors  $-\psi''(x) - g\delta(x - L)\psi(x) = k^2\psi(x)$ .

- (a) La barrière étant parfaitement réfléchissante, tout ce qui y arrive repart : le courant est donc nul en  $x = 0$ , mais comme il a la même valeur partout, il est nul partout.
- (b) Tant que  $x \neq L$ , l'équation est  $-\psi''(x) = k^2\psi(x)$ . Dans la région  $0 < x < L$ , on peut ainsi poser la solution sous la forme  $Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$  ; comme la fonction s'annule en  $x = 0$ , il faut  $A + B = 0$ , d'où  $\psi(x) = 2A \sin kx$ .
- (c) Pour  $x > L$ , la solution générale est de la forme  $\psi(x) = Ce^{+ikx} + De^{-ikx}$ . Le courant étant nul, on a  $\frac{\hbar k}{m} (|C|^2 - |D|^2) = 0$ , d'où  $|C| = |D|$ .
- (d) La condition de continuité de  $\psi(x)$  en  $x = L$  s'écrit :

$$2A \sin kL = Ce^{+ikL} + De^{-ikL} .$$

Comme  $C$  et  $D$  ont même module, on peut toujours remplacer  $C$  par  $C e^{-i\alpha(k)}$  et  $D$  par  $C e^{+i\alpha(k)}$ , donnant la forme  $2C \cos[kx - \alpha(k)]$  à la fonction propre non-liée dans l'intervalle  $x > L$  ; cela étant posé, on a :

$$\psi_k(x) = \begin{cases} 2A \sin kx & 0 < x < L \\ 2C \cos[kx - \alpha(k)] & \forall x > L \end{cases} , \quad (15.66)$$

où  $\alpha(k)$  est un certain déphasage, et la condition de continuité prend la forme :

$$A \sin kL = C \cos[kL - \alpha(k)] .$$

- (e) Le saut de la dérivée s'écrit  $-kC \sin[kL - \alpha(k)] - kA \cos kL = -k_0 A \sin kL$ .  
 $A$  et  $C$  satisfont un système linéaire homogène ; pour qu'il y ait une solution non triviale il faut donc :

$$\begin{vmatrix} \sin kL & -\cos[kL - \alpha(k)] \\ k \cos kL - k_0 \sin kL & k \sin[kL - \alpha(k)] \end{vmatrix} = 0 .$$

Le calcul donne une première écriture  $\tan[kL - \alpha(k)] = -\cot kL + \frac{k_0}{k}$ , que l'on peut transformer en :

$$\tan \alpha(k) = \frac{1}{2 \sin^2 kL} \left( \frac{2k}{k_0} - \sin 2kL \right)$$

- (f) En utilisant la fonction  $\theta$  de Heaviside, et la condition de continuité au passage, l'égalité (15.66) peut s'écrire :

$$\psi_k(x) = 2A \left[ \theta(L - x) \sin kx + \frac{\sin kL}{\cos(kL - \alpha)} \theta(x - L) \cos(kx - \alpha) \right] \quad \forall x .$$

Réduisant le crochet au même dénominateur et notant que  $\theta(x) + \theta(-x) = 1$ , on peut mettre finalement la fonction propre sous la forme :

$$\psi_k(x) = \tilde{C} (\sin[k(x + L) - \alpha(k)] - \sin[k|x - L| - \alpha(k)])$$

ou encore :

$$\psi_k(x) = 2\tilde{C} \times \begin{cases} \cos[kL - \alpha(k)] \sin kx & 0 \leq x \leq L \\ \sin kL \cos[kx - \alpha(k)] & x \geq L \end{cases}$$

où  $\tilde{C}$  est une constante de normalisation, que l'on peut obtenir en détaillant :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_k(x) \psi_{k'}(x) dx = \delta(k - k') . \quad (15.67)$$

3. Avec la définition  $S(x, x') \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^{+\infty} \psi_k(x) \psi_k(x') dk$ , la relation de fermeture s'écrit :

$$\psi_b(x) \psi_b(x') + S(x, x') = \delta(x - x')$$

si  $g > g_c$ , et :

$$S(x, x') = \delta(x - x')$$

si  $g < g_c$ . Cette modification de la relation de fermeture a été détaillée antérieurement dans un cas un peu plus simple (voir problème 15.5, tout particulièrement p. 323).



région de droite, le mélange est donc *enrichi* en particules massives, comparé au mélange incident ; en conséquence, le faisceau réfléchi est plus riche en particules légères.

2. D'une façon générale, et avec la condition aux limites choisie (source en  $-\infty$ ), il n'existe pas de solutions à énergie négative ; compte tenu des arguments qui viennent d'être donnés, on se cantonne plus particulièrement au cas  $E > V_0$ , la fonction propre de l'état d'énergie  $E$  est écrite :

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & \forall x < 0 \\ Ce^{iKx} + De^{-iKx} & \forall x > 0 \end{cases} .$$

On a les relations  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2M}$ ,  $E - V_0 = \frac{\hbar^2 K^2}{2M}$ .

3.  $D$  est nul puisque la source est située en  $x = -\infty$ . Les conditions de continuité de  $\psi$  et  $\psi'$  donnent  $A + B = C$ , et  $kA - kB = KC$ , d'où :

$$B = \frac{k - K}{k + K} A \quad C = \frac{2k}{k + K} A$$

Le courant  $j$  vaut  $\frac{\hbar k}{M}(|A|^2 - |B|^2)$  à gauche et  $\frac{\hbar K}{M}|C|^2$  à droite ; en reportant les expressions des constantes  $B$  et  $C$  on vérifie bien que  $j(x < 0) = j(x > 0)$  : le courant est bien indépendant de  $x$ .

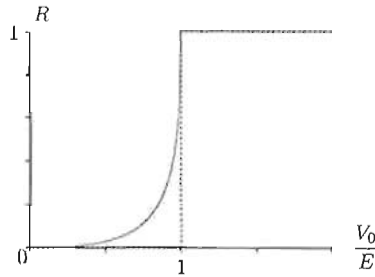


Figure 15.12: Coefficient de réflexion de la marche de potentiel (en pointillés : résultat classique,  $\hbar = 0$ ).

4. Le courant de la source est  $j_s = \frac{\hbar k}{M}|A|^2$ , le courant réfléchi est  $j_r = \frac{\hbar k}{M}|B|^2$ , le courant transmis est  $j_t = \frac{\hbar K}{M}|C|^2$  ; les coefficients de réflexion  $R = \frac{j_r}{j_s}$  et de transmission  $T = \frac{j_t}{j_s}$  sont donc :

$$R = \frac{|B|^2}{|A|^2} = \frac{(k - K)^2}{(k + K)^2} \quad T = \frac{K|C|^2}{k|A|^2} = \frac{4kK}{(k + K)^2}$$

Exprimés à l'aide de l'énergie  $E$ , ces coefficients s'écrivent :

$$R = \frac{2E - V_0 - 2\sqrt{E(E - V_0)}}{2E - V_0 + 2\sqrt{E(E - V_0)}} \quad T = \frac{4\sqrt{E(E - V_0)}}{2E - V_0 + 2\sqrt{E(E - V_0)}}$$

$R = 1$  si  $E = V_0$ . L'expression simplifiée de  $R$  quand  $E \gg V_0$  s'obtient en faisant un développement limité ; on trouve :

$$R \simeq \frac{V_0^2}{16E^2} \quad (V_0 \ll E)$$

5. Les particules ayant la même vitesse,  $M_1 < M_2$  est équivalent à  $E_1 < E_2$ , donc  $R_1 > R_2$ , comme annoncé. Dans la limite où  $E \gg V_0$ , on a  $R \propto \varepsilon^2$ , donc :

$$\frac{R_1}{R_2} = \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right)^2 = \left(\frac{E_2}{E_1}\right)^2 = \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^2 .$$

En termes de concentration<sup>28</sup>, il repart  $R_1 c_1$  et  $R_2 c_2$  particules ; la concentration  $c'_1$  est égale à  $\frac{R_1}{R_1 c_1 + R_2 c_2} c_1$ , soit :

$$c'_1 = \frac{c_1}{c_1 + (1 - c_1)(M_1/M_2)^2} > c_1$$

Numériquement :  $c'_1 = \frac{0,81}{0,81 + 0,19 \times (1/2)^2} \simeq 0,95$ . Le mélange est donc très sensiblement enrichi par ce procédé, que l'on peut d'ailleurs accentuer en répétant le processus élémentaire.

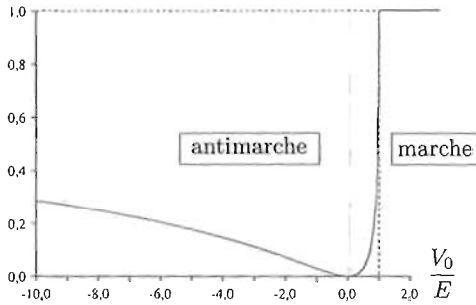


Figure 15.13: Coefficient de réflexion d'une marche/anti-marche de potentiel ;  $R$  vaut 1 dès que  $V_0 > E$ . La marche correspond à  $V_0 > 0$ , l'anti-marche à  $V_0 < 0$ .

◆ *Remarque*

Dans le traitement précédent, il n'est nulle part requis que  $V_0$  soit positif ; les expressions de  $R$  et  $T$  ci-dessus sont donc vraies quel que soit  $V_0$  ; pour  $V_0 < 0$ , il s'agit d'une *anti-marche de potentiel* (voir aussi problème 15.16 p. 367). Le graphe de  $R$  en fonction de  $\frac{V_0}{E}$  pour tout  $V_0$  est tracé sur la fig. 15.13. Lorsque, à énergie donnée,  $V_0 \rightarrow -\infty$ ,  $R$  tend (très lentement) vers 1 :  $R \simeq 1 - 4\sqrt{\frac{E}{|V_0|}}$ . ◆

<sup>28</sup>On peut aussi raisonner en nombre de particules, relativement au nombre total de particules traversant l'unité de surface par unité de temps :  $c_i = \frac{N_i}{N}$ , etc.



Ce problème est une modélisation de deux puits de largeur finie (égale à  $L$ ) séparés par une barrière de potentiel de largeur très petite à l'échelle spatiale pertinente, et donc représentable par une fonction de Dirac.

En l'absence de barrière, les états propres sont les  $\psi_n^{(0)}(x) \propto \sin n \frac{\pi x}{2L}$ ,  $n \in \mathbb{N}^*$ . Si  $n = 2p + 1$  ( $p \in \mathbb{N}$ ), les fonctions  $\psi_{2p+1}^{(0)}(x)$  sont paires par rapport à l'abscisse  $x = L$  ; si  $n = 2p + 2$ , les les fonctions  $\psi_{2p+2}^{(0)}(x)$  sont impaires et, en particulier, s'annulent en  $x = L$  :  $\psi_{2p+2}^{(0)}(L) = 0$ . Les énergies en l'absence de la barrière sont  $E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m(2L)^2}$ .

1. On écrit la forme générale d'une fonction propre dans les régions  $0 < x < L$  et  $L < x < 2L$  :

$$\psi(x) = \begin{cases} A \sin kx + B \cos kx & 0 < x < L \\ C \sin kx + D \cos kx & L < x < 2L \end{cases} ,$$

où  $k > 0$  est relié à la valeur propre  $E$  par  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ .  $B = 0$  puisque  $\psi(0) = 0$  (continuité de  $\psi(x)$  en  $x = 0$ ). La fonction doit aussi être continue en  $x = 2L$  d'où :

$$\boxed{C \sin 2kL + D \cos 2kL = 0}$$

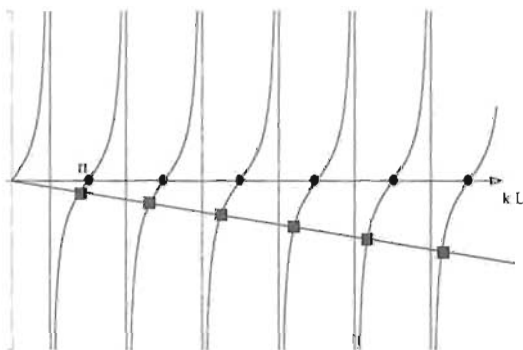


Figure 15.14: Solution graphique de l'équation (15.71). Les cercles sur l'axe des abscisses sont les  $k_{2p} = 2p \frac{\pi}{2L}$  relatifs aux états impairs ; les abscisses des points carrés sont les  $k_{2p+1}$  des états pairs (voir le texte).

2. La barrière  $\delta(x - L)$  induit un saut de la dérivée  $\psi'(x)$  en  $x = L$  :

$$\psi'(L + 0) - \psi'(L_0) = \frac{2maV_0}{\hbar^2} \psi(L) \equiv \tilde{k}_0 \psi(L) ;$$

comme  $\psi(L) = 0$  pour les états impairs (par rapport au point d'abscisse  $L$ ) du puits infini, le saut de la dérivée est de fait nul : pour ces états tout se passe comme si la barrière  $\delta(x - L)$  était absente. Les valeurs possibles de  $k$ ,  $\{k_{2p}\}_{p \in \mathbb{N}^*}$ , sont donc de la forme (entier pair)  $\times \frac{\pi}{2L}$  :

$$\boxed{k_{2p} = 2p \frac{\pi}{2L} \quad (p \in \mathbb{N}^*)}$$

3. Pour les états pairs, on a  $\psi(x) = A \sin kx$  si  $0 < x < L$  ; comme  $\psi(2L-x) = \psi(x)$ , on en déduit  $\psi(x) = -A \sin k(x-2L)$  si  $L < x < 2L$ , ce qui satisfait automatiquement la condition de raccordement en  $x = L$ . Le saut de la dérivée donne l'égalité  $k \cos kL = -\frac{m\alpha V_0}{\hbar^2} \sin kL$ , soit :

$$\boxed{\tan kL = -\frac{2}{\tilde{k}_0} k} \quad (15.71)$$

Les  $k_1, k_3, \dots$  sont donc les abscisses des intersections du graphe de la fonction  $\tan kL$  avec la droite de pente négative  $-\frac{2}{\tilde{k}_0}$ , et satisfont (voir fig. 15.14) :

$$(2p+1)\frac{\pi}{2L} < k_{2p+1} < (2p+2)\frac{\pi}{2L} \quad (p \in \mathbb{N}) .$$

4. Si  $\tilde{k}_0 L \gg \pi$  (barrière très répulsive), la droite  $-\frac{2}{\tilde{k}_0} k$  est presque horizontale et  $k_{2p+1}$  est très proche de  $k_{2p}$ , traduisant le fait que tout se passe à peu près comme si on avait deux puits infinis accolés, chacun de largeur  $L$  et en interaction faible l'un avec l'autre : le spectre est donc (au moins pour sa partie basse énergie) constitué d'une succession de *doublets* très proches en énergie (quasi-dégénérés) ; pour chacun d'entre eux, la composante de plus haute énergie est exactement à  $(2p+2)^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m(2L)^2} = (p+1)^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$ , égale à l'énergie de l'état impair inaltéré par la barrière. Dans la limite  $\tilde{k}_0 L \rightarrow +\infty$ , on retrouve strictement le spectre (dégénéré deux fois) de deux puits de largeur  $L$  s'ignorant l'un l'autre.

Si  $\tilde{k}_0 L \ll \pi$  (barrière peu répulsive), la droite  $-\frac{2}{\tilde{k}_0} k$  est presque verticale et alors  $k_{2p+1} \gtrsim (2p+1)\frac{\pi}{2L}$ , de sorte que au total, le spectre est presque celui du puits infini de largeur  $2L$ , avec juste un petit décalage "vers le bleu" pour les états pairs.

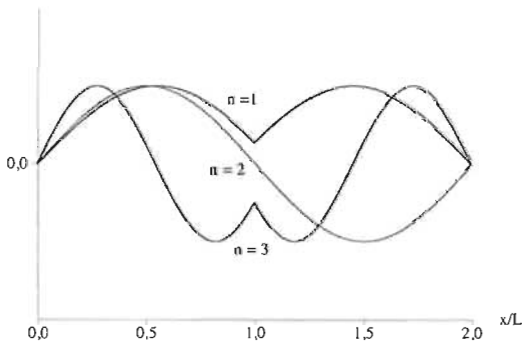


Figure 15.15: Allure des trois premières fonctions propres normalisées  $\psi_n(x)$  ; les points anguleux sont induits par la barrière de Dirac, quand la fonction propre n'y est pas nulle.

5. La figure 15.15 donne les trois fonctions propres associées aux trois premiers états (état fondamental et deux premiers états excités). En l'absence de barrière centrale, l'état fondamental serait une arche de sinus ; en raison de son caractère répulsif, la

barrière provoque un pincement de la densité au milieu. Le premier état excité est inaltéré, comme on l'a vu. Quant au second état excité, qui serait trois arches de sinus sans la barrière, il voit chaque arche et demie latérale repoussée par celle-ci.

6.  $k_2 = \frac{\pi}{L}$ , strictement, d'où  $E_2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$  ; par ailleurs,  $k_1$  est la petite solution de  $\tan k_1 L = -\frac{2}{k_0} k_1$  et, comme  $\tilde{k}_0 L \gg 1$ , est juste au dessous de  $\frac{\pi}{L}$ . En posant  $k_1 L = \pi - \varepsilon$ , on trouve que  $\varepsilon \simeq \frac{2\pi}{k_0 L}$ , doù  $k_1 \simeq \frac{\pi}{L} (1 - \frac{2}{k_0 L})$ . L'énergie du fondamental est donc  $E_1 = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} \simeq \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (1 - \frac{4}{k_0 L})$ , d'où :

$$E_2 - E_1 \simeq \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m \tilde{k}_0 L^3} \quad (\tilde{k}_0 L \gg \pi)$$

Ceci constitue la levée de dégénérescence  $\Delta E$  des deux états fondamentaux des deux puits de largeur  $L$  accolés, d'énergie  $E_1^{(0)} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$  :

$$\Delta E = \frac{4}{\tilde{k}_0 L} E_1^{(0)}$$

et fixe la fréquence de passage par effet tunnel d'un puits à l'autre dans la limite d'une barrière très répulsive.

7. Soit  $\psi_1(x)$  et  $\psi_2(x)$  les fonctions propres normalisées représentant le fondamental et le premier état excité, et l'état initial  $\Psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(x) + \psi_2(x)]$ .

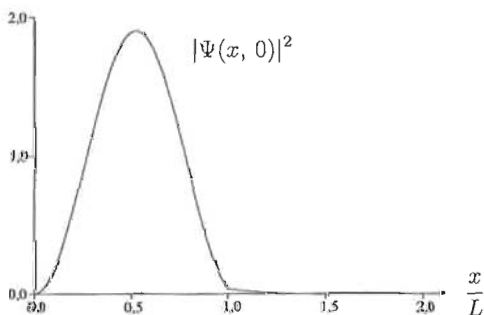


Figure 15.16: Module carré de l'état initial  $\Psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(x) + \psi_2(x)]$ .

- (a) En faisant des dessins à main levée, on voit graphiquement que  $|\Psi(x, 0)|^2$  présente un maximum vers  $x = \frac{L}{2}$  et une petite queue vers le côté droit du puits – ce qui est confirmé par un tracé numérique précis (voir fig. 15.16). Il en résulte que la valeur moyenne de  $x$  dans cet état de départ est  $\langle x \rangle(0) \simeq \frac{L}{2}$  ; plus précisément, on a  $\langle x \rangle(0) = \langle \psi_1 | x | \psi_2 \rangle$ .
- (b)  $\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} [e^{i\frac{E_1 t}{\hbar}} \psi_1(x) + e^{i\frac{E_2 t}{\hbar}} \psi_2(x)]$ . Comme les deux  $\psi_i$  sont de parités définies (et d'ailleurs opposées), les quantités  $\psi_i(x)(x - L)\psi_i(x)$  sont impaires

et l'intégrale est nulle. La moyenne de la coordonnée de la particule partie de l'état prescrit est :

$$\langle x \rangle(t) = L + [\langle \psi_1 | x | \psi_2 \rangle - L] \cos \omega t$$

où  $\omega = (E_2 - E_1)/\hbar$ ,  $\langle \psi_1 | x | \psi_2 \rangle$  étant égal à  $\langle x \rangle(0) \simeq \frac{L}{2}$  (voir ci-dessus).

- (c)  $\langle x \rangle(t)$  oscille de part et d'autre de l'abscisse  $L$  avec une amplitude  $\sim \frac{L}{2}$  ; quand  $k_0 L \gg 1$ , la fréquence  $\nu$  du mouvement est voisine de  $\frac{\pi \hbar}{m k_0 L^3}$  ; c'est un exemple de *tunnelling* entre deux puits séparés par une barrière (un autre exemple, en un sens dual, est analysé dans le problème 15.11 p. 347).

## 15.11 Effet-tunnel dans un double puits de Dirac

Un double puits de potentiel est modélisé par le potentiel  $V(x)$  :

$$V(x) = -g \left[ \delta\left(x + \frac{a}{2}\right) + \delta\left(x - \frac{a}{2}\right) \right] \quad (g > 0) . \quad (15.72)$$

Dans toute la suite, on s'intéresse exclusivement aux états liés d'énergie  $E$  pour une particule de masse  $m$ . On pose :

$$\alpha = \frac{\hbar^2}{m g a} . \quad (15.73)$$

1. (a) Quel est le signe de  $E$  ?
- (b) Expliquer pourquoi les états propres sont soit pairs, soit impairs<sup>30</sup>.
- (c) Soit  $\psi_e(x)$  un état pair ; pour  $|x| > \frac{a}{2}$ , on pose :

$$\psi_e(x) = A e^{-k|x|} \quad (A \text{ et } k \text{ réels positifs}) . \quad (15.74)$$

Exprimer à l'aide de  $k$  l'énergie  $E_e$  associée à  $\psi_e(x)$ .

- (d) Donner la forme générale de  $\psi_e(x)$  dans l'intervalle  $]-\frac{a}{2}, +\frac{a}{2}[$ .
- (e) Écrire les conditions sur  $\psi_e$  et sa dérivée, et montrer que  $k$  est donné par une équation que l'on écrira sous la forme  $e^{-ka} = f(k)$ , où  $f(k)$  est une fonction très simple de  $k$ .
- (f) En raisonnant graphiquement, trouver le nombre d'états liés pairs. Que donne la limite  $a \rightarrow +\infty$  ?
- (g) Pour un état lié impair  $\psi_o(x)$  d'énergie  $E_o$ , on pose :

$$\psi_o(x) = B e^{-Kx} , \quad x > \frac{a}{2} , \quad B \text{ et } K \text{ réels positifs} . \quad (15.75)$$

Montrer que  $K$  est donné par l'équation  $e^{-Ka} = -f(K)$ .

<sup>30</sup>La considération d'emblée d'états de symétrie donnée permet de se limiter, le cas échéant, au demi-axe réel  $x \geq 0$ .

- (h) À quelle condition sur  $g$  existe-t-il un tel état propre ? Commenter physiquement (cette condition est supposée satisfaite dans toute la suite). Quelle est l'inégalité entre  $E_e$  et  $E_o$  ?

2. À un instant pris comme origine des temps, la particule est dans l'état :

$$|\Psi(t=0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\psi_e\rangle + |\psi_o\rangle] , \quad (15.76)$$

où  $|\psi_e\rangle$  et  $|\psi_o\rangle$  désignent les kets associés aux états ci-dessus normalisés à l'unité.

- (a) Esquisser l'allure de  $\psi_e(x)$  et de  $\psi_o(x)$ , et en déduire celle de  $|\Psi(x, 0)|^2$ . Quelle est la valeur moyenne de l'énergie dans cet état ?  
 (b) Trouver  $|\Psi(t)\rangle$ .  
 (c) Exprimer la valeur moyenne de la coordonnée  $x$  à l'instant  $t$ ,  $\langle x \rangle(t)$ , en fonction de l'intégrale  $X$  :

$$X \stackrel{\text{def}}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_e(x) x \psi_o(x) dx \equiv \langle \psi_e | x | \psi_o \rangle \quad (15.77)$$

et de la pulsation  $\omega = \hbar^{-1}(E_o - E_e)$ . Commenter.

===== ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? =====

La situation analysée ci-dessous est analogue à celle traitée dans le problème 15.10 mais en est en quelque sorte le contrepoint : ici, les deux puits sont de largeur très ("infiniment") fine, et c'est la barrière qui a une épaisseur finie et égale à  $a$ .

1. (a) Pour les états liés, seuls considérés ici,  $E < 0$  ; pour  $|x| \neq \frac{a}{2}$ , l'équation propre est  $-\psi''(x) = \frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x)$  : les solutions propres seront donc des combinaisons linéaires d'exponentielles réelles.  
 (b) Le mouvement lié sur  $\mathbb{R}$  n'est pas dégénéré ; comme  $H$  est invariant dans le changement  $x \rightarrow -x$ , il commute avec l'opérateur parité  $\Pi$ . Il en résulte que toute fonction propre de  $H$  est forcément fonction propre de  $\Pi$ , c'est-à-dire est soit paire ( $\psi(-x) = \psi(x)$ ), soit impaire ( $\psi(-x) = -\psi(x)$ ).  
 (c) Soit  $\psi_e(x) = A e^{-k|x|}$  un état pair ; l'énergie associée à  $\psi_e(x)$  est  $E_e = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ .  
 (d) Dans l'intervalle  $]-\frac{a}{2}, +\frac{a}{2}[$ , la fonction est à nouveau une combinaison linéaire d'exponentielles réelles ; étant paire, elle est proportionnelle à  $\cosh kx$ , et on pose  $\psi(x) = C \cosh kx$  pour  $|x| \leq \frac{a}{2}$ .  
 (e) La continuité de  $\psi_e$  en  $x = \frac{a}{2}$  exige  $C \cosh k\frac{a}{2} = A e^{-k\frac{a}{2}}$ . Par ailleurs, le saut de la dérivée en  $\frac{a}{2}$  est tel que :

$$\psi'(\frac{a}{2} + 0) - \psi'(\frac{a}{2} - 0) = -\frac{2mg}{\hbar^2} \psi(\frac{a}{2}) ,$$

c'est-à-dire  $-Ake^{-k\frac{a}{2}} - kC \sinh k\frac{a}{2} = -\frac{2mg}{\hbar^2} Ae^{-k\frac{a}{2}}$ . L'élimination de  $C$  donne une équation homogène pour  $A$  ; le rejet de la solution triviale ( $A = 0$ ) impose à  $k$  de satisfaire :

$$e^{-ka} = \frac{\hbar^2}{mg} k - 1 \quad \Leftrightarrow \quad e^{-ka} = f(k)$$

En posant  $X = ka$ , cette équation s'écrit  $e^{-X} = \alpha X - 1$ .

- (f) En raisonnant graphiquement, on voit que l'équation ci-dessus a toujours une et une seule solution  $k_e$  : il existe donc toujours un seul état pair. Dans la limite  $a \rightarrow +\infty$ , l'équation devient  $0 = \frac{\hbar^2}{mg} k - 1$ , d'où  $k = \frac{mg}{2\hbar^2}$  ; quand la distance entre les deux puits devient infinie, on retrouve l'unique état lié d'un puits de Dirac isolé (voir problème 15.5 p. 317).

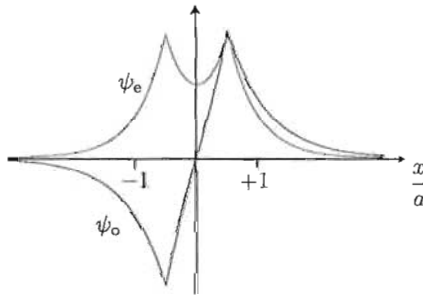


Figure 15.17: Fonction propre du fondamental  $\psi_e(x)$  et du premier état excité  $\psi_o(x)$ .

- (g) Un état lié impair  $\psi_o(x)$  est écrit  $B e^{-Kx}$ , l'énergie  $E_o = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}$ . Dans la région centrale, cet état est de la forme  $D \sinh Kx$ . La continuité en  $\frac{a}{2}$  et le saut de la dérivée sont maintenant traduits par :

$$D \sinh K\frac{a}{2} = B e^{-K\frac{a}{2}} \quad , \quad -Bke^{-K\frac{a}{2}} - KC \cosh \frac{a}{2} = -\frac{2mg}{\hbar^2} A e^{-k\frac{a}{2}} \quad .$$

L'élimination de  $D$  et le rejet de la solution triviale  $C = 0$  impose à  $K$  de satisfaire :

$$e^{-Ka} = -\frac{\hbar^2}{mg} K + 1 \quad \Leftrightarrow \quad e^{-Ka} = -f(K)$$

En posant  $X = Ka$ , la version adimensionnée s'écrit  $e^{-X} = -\alpha X + 1$ , avec  $\alpha \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar^2}{mga}$ .

- (h) On voit graphiquement que cette équation n'a pas de solution si  $\frac{\hbar^2}{mga} > 1$ , et a une et une seule solution  $K_o$  dans le cas contraire : il n'y a d'état lié impair que si  $g > \frac{\hbar^2}{ma}$  ; le puits doit donc être assez attractif. On voit aussi que  $k_e > K_o$ , ce qui montre que  $E_e < E_o$ , puisque toutes les énergies sont négatives.

2. À un instant pris comme origine des temps, la particule est dans l'état :

$$|\Psi(t=0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\psi_e\rangle + |\psi_o\rangle] , \quad (15.78)$$

où  $|\psi_e\rangle$  et  $|\psi_o\rangle$  désignent les kets associés aux états ci-dessus normalisés à l'unité.

(a) L'allure de  $\psi_e(x)$  et de  $\psi_o(x)$  se trace aisément ; ces fonctions propres (normalisées) sont précisément dessinées sur la fig. 15.17. Celle de  $|\Psi(x, 0)|^2$  s'en déduit (voir fig. 15.18) ; noter que la particule est au départ presque complètement localisée dans le puits de droite.

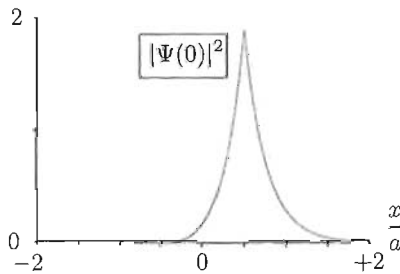


Figure 15.18: Module carré de l'état initial (15.78).

La valeur moyenne de l'énergie dans l'état  $\Psi(x, 0)$  est  $\frac{1}{2}(E_e + E_o)$ .

(b) En posant  $\hbar\omega_{e,o} = E_{e,o}$ , on a :

$$|\Psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[e^{-i\omega_e t}|\psi_e\rangle + e^{-i\omega_o t}|\psi_o\rangle]$$

(c) La valeur moyenne de la coordonnée  $x$  à l'instant  $t$  est  $\langle x \rangle(t) = \langle \Psi(t) | x | \Psi(t) \rangle$  ; en raison de la symétrie des  $\psi_{e,o}(x)$ , les éléments diagonaux sont nuls et il reste :

$$\langle x \rangle(t) = X \cos \omega t$$

où  $X$  est l'élément de matrice défini dans le texte. La particule oscille d'un puits à l'autre à la fréquence tunnel associée à la différence des énergies des deux premiers états ; c'est un nouvel exemple de *tunnelling* entre deux puits séparés par une barrière (tout comme dans le cas de la molécule d'ammoniac, voir problème 14.10).

La probabilité  $P_+(t)$  de trouver la particule dans la région  $x > 0$  est égale à  $\int_0^{+\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx$ , et vaut :

$$P_+(t) = \frac{1}{2} + S \cos \omega t$$

où  $S \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^{+\infty} \psi_e(x)\psi_o(x) dx$ . Quand les puits sont très distants l'un de l'autre, le demi-produit scalaire  $S$  est très voisin de  $\frac{1}{2}$  ; en effet,  $\psi_e$  et  $\psi_o$  sont alors, dans la région de droite, quasiment identiques puisque les deux états correspondants sont presque dégénérés et qu'il n'y a qu'un état lié pour un puits de Dirac isolé. Dans ces conditions,  $P_+(t) \simeq \cos^2 \frac{\omega t}{2}$  ; si la probabilité oscille presque entre 1 et 0, c'est avec une fréquence très faible puisque l'écart d'énergie  $E_o - E_e$  est très petit : partie de droite, la particule peut en effet presque complètement passer à gauche par effet tunnel, mais elle y met un temps très grand quand les deux puits sont distants.

Quand les puits sont loin l'un de l'autre, le paramètre  $\alpha$  est très petit devant 1 et la solution de  $e^{-X} = \alpha X - 1$  est très grande devant  $\frac{1}{\alpha}$  ; il en résulte  $X = \frac{1}{\alpha}(1 + e^{-X}) \simeq \frac{1}{\alpha}(1 + e^{-\frac{1}{\alpha}})$ , ce qui donne  $k_e \simeq \frac{mg}{\hbar^2}(1 + e^{-\frac{mga}{\hbar^2}})$ . On trouve de même  $K_o \simeq \frac{mg}{\hbar^2}(1 - e^{-\frac{mga}{\hbar^2}})$ . La pulsation  $\omega = \frac{\hbar^2}{2m}(K_o^2 - k_e^2)$  est ainsi donnée approximativement par :

$$\omega \simeq \frac{2mg^2}{\hbar^3} e^{-\frac{mga}{\hbar^2}}$$

La dépendance exponentielle de la pulsation par rapport à la hauteur de la barrière (ici mesurée par la "profondeur"  $g$  des puits) et à son épaisseur  $a$  est tout à fait typique et doit être retenue.

On peut vouloir ajuster la distance entre les puits de façon à avoir une fréquence-tunnel donnée  $\nu$  ; il suffit pour cela d'inverser la relation :

$$2\pi\nu = \frac{2mg^2}{\hbar^3} e^{-\frac{mga}{\hbar^2}}$$

qui donne  $a = \frac{\hbar^2}{mg} \ln \frac{mg^2}{\pi\nu\hbar^3}$ . Prenons le cas d'un électron avec  $g = 10 \text{ eV\AA}$ , et le souci d'obtenir une fréquence  $\nu = 1 \text{ GHz}$  ; l'application numérique s'écrit :

- préfacteur :  $\frac{(6,6 \times 10^{-34})^2}{4\pi^2 \times 9 \times 10^{-31} \times 10 \times 1,6 \times 10^{-19} \times 10^{-10}} \simeq 7,6 \times 10^{-11} \text{ m}$
- $\ln \frac{8\pi^2 \times 9 \times 10^{-31} \times (10 \times 1,6 \times 10^{-19} \times 10^{-10})^2}{10^9 \times (6,6 \times 10^{-34})^3} \simeq 15,7$

soit  $a \simeq 12 \text{ \AA}$ .

## 15.12 Effet tunnel dans un double puits carré

Une particule de masse  $m$  est située dans le puits représenté sur la figure 15.19. On pose :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad V_0 - E = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}. \quad (15.79)$$

$k$  est réel positif,  $K$  est soit réel positif, soit imaginaire pur à partie imaginaire positive : pourquoi ?

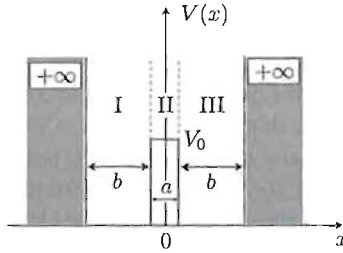


Figure 15.19: Double puits carré.

1. Écrire l'équation aux valeurs propres dans chaque région I, II et III.
2. L'opérateur parité  $\Pi$  est défini par son action sur une fonction  $f(x)$  quelconque :

$$\Pi f(x) \stackrel{\text{déf}}{=} f(-x) . \quad (15.80)$$

Combien vaut  $\Pi^2$  ? Quelles sont les valeurs propres de  $\Pi$  ?

3. Montrer que le commutateur de  $\Pi$  avec le Hamiltonien  $H$  est nul. En déduire que les états propres sont soit pairs, soit impairs.
4. Écrire les conditions de raccordement pour les états pairs et en déduire l'équation fixant les valeurs propres correspondantes. On posera  $v_0 \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{2mb^2}{\pi^2 \hbar^2} V_0$  et  $\varepsilon \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{E}{V_0}$ .
  - (a) Faire une discussion graphique de cette équation.
  - (b) Examiner notamment les deux cas  $v_0 \gg 1$  et  $v_0 \sim 1$ . Commenter physiquement.
  - (c) Donner la condition pour qu'il y ait un seul état pair d'énergie inférieure à  $V_0$ .
  - (d) Tracer l'allure de la fonction propre du fondamental, et examiner comment sa forme varie quand  $V_0$  augmente. À l'inverse, que se passe-t-il si  $V_0$  décroît ?
5. Reprendre la même analyse avec les états impairs.

Observer l'alternance des états quand on parcourt le spectre dans le sens des énergies croissantes.

6. On suppose qu'il existe un seul état de chaque symétrie d'énergie inférieure à  $V_0$ . Les deux états correspondants sont simplement notés  $\psi_S(x)$  et  $\psi_A(x)$ . À l'instant  $t = 0$ , la particule est préparée dans l'état :

$$\Psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_S(x) + \psi_A(x)] . \quad (15.81)$$

- (a) Quelle est la valeur moyenne de l'énergie dans cet état ? Varie-t-elle au cours du temps ?
- (b) Quelle est l'expression de  $\Psi(x, t)$  ?
- (c) Trouver la valeur moyenne de  $\langle \Psi(t) | x | \Psi(t) \rangle$  en fonction de l'élément de matrice  $\langle \psi_S | x | \psi_A \rangle$ .

(d) Que ferait une particule classique d'énergie inférieure à  $V_0$  ?

===== ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? =====

Ce problème reprend le phénomène de *tunnelling* entre deux puits quand la barrière et les puits ont tous une largeur finie. La discussion est forcément plus longue, mais elle permet de mettre en évidence des aspects intéressants, notamment la grande sensibilité des solutions d'énergie  $E > V_0$  en fonction du rapport des longueurs  $a$  et  $b$ . À l'occasion, on retrouvera des résultats antérieurs en prenant les limites appropriées.

Si on pose  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  et  $V_0 - E = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}$ ,  $k$  est réel puisque le minimum de  $V(x)$  est égal à zéro ; quant à  $K$ , il est réel si  $E < V_0$ , imaginaire pur dans le cas contraire.

1. L'équation aux fonctions propres s'écrit dans chaque région :

$$\text{I} : -\psi'' = k^2\psi \quad \text{II} : -\psi'' = -K^2\psi \quad \text{III} : -\psi'' = k^2\psi .$$

2. Sachant que  $\Pi f(x) \stackrel{\text{def}}{=} f(-x)$ , on a  $\Pi^2 f(x) = \Pi(f(-x)) = \Pi f(x)$  quelle que soit la fonction  $f$ , d'où  $\Pi^2 = \mathbf{1}$ , d'où l'on déduit que les valeurs propres de  $\Pi$  sont  $\pm 1$ .

3. Avec  $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$ , on a, quelle que soit la fonction  $f$  :

$$\Pi H f(x) = \Pi \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} f''(x) + V(x)f(x) \right] = -\frac{\hbar^2}{2m} f''(-x) + V(-x)f(-x) ,$$

et

$$H \Pi f(x) = H f(-x) = -(-1)^2 \frac{\hbar^2}{2m} f''(-x) + V(x)f(-x) .$$

Comme  $V(-x) = V(x)$ , ces deux seconds membres coïncident ; cela étant vrai quelle que soit  $f$ , l'égalité s'élève au rang des opérateurs eux-mêmes, établissant  $[H, \Pi] = 0$ , et donc que ces deux opérateurs ont des fonctions propres en commun.

On sait que le mouvement lié à une dimension n'est pas dégénéré (voir Tome I, section 15.1, notamment (I-15.21)). Il en résulte que toute fonction propre de  $H$  est aussi propre de  $\Pi$ , c'est-à-dire qu'elle est soit paire soit impaire :

$$\Pi \psi_S(x) = (+1)\psi_S(x) \quad \iff \quad \psi_S(-x) = +\psi_S(x) ,$$

$$\Pi \psi_A(x) = (-1)\psi_A(x) \quad \iff \quad \psi_A(-x) = -\psi_A(x) .$$

Noter que  $H$  et  $\Pi$  ne jouent pas des rôles symétriques, parce que le spectre de  $\Pi$  est lui (infiniment) dégénéré : ne pas dire que toute fonction propre de  $\Pi$  est aussi fonction propre de  $H$  ! Si  $\{\psi_{S_n}\}_n$  est l'ensemble des fonctions propres paires de  $H$ , une combinaison linéaire *quelconque*  $\sum_n c_n \psi_{S_n}$  est encore propre de  $\Pi$  avec la valeur  $+1$ , mais n'est pas propre de  $H$ .

4. Pour les états pairs, on peut d'emblée écrire :

(I)  $\psi(x) = A \cos kx + B \sin kx$  ,

(II)  $\psi(x) = \alpha \cosh Kx$  ,

(III)  $\psi(x) = A \cos kx - B \sin kx$  .

Il faut maintenant écrire les conditions de raccordement exprimant la continuité de  $\psi(x)$  et de  $\psi'(x)$  en  $\pm \frac{a}{2}$ , et l'annulation de  $\psi(x)$  en  $x = \pm(\frac{a}{2} + b)$ . Comme on a déjà pris en compte la symétrie, il suffit d'écrire ces conditions en  $x = \frac{a}{2}$  et en  $x = \frac{a}{2} + b$ , par exemple.

Pour  $\psi(x)$ , on doit donc avoir :

$$\alpha \cosh K \frac{a}{2} = A \cos k \frac{a}{2} - B \sin k \frac{a}{2} , \quad A \cos k(\frac{a}{2} + b) - B \sin k(\frac{a}{2} + b) = 0 .$$

La condition de continuité de  $\psi'(x)$  en  $\frac{a}{2}$  est :

$$\alpha K \sinh K \frac{a}{2} = -Ak \sin k \frac{a}{2} - B \cos k \frac{a}{2} .$$

Les constantes  $\alpha$ ,  $A$  et  $B$  satisfont donc un système linéaire homogène n'admettant de solution non triviale que si le déterminant des inconnues est nul, soit :

$$\begin{vmatrix} \cos k \frac{a}{2} & -\sin k \frac{a}{2} & -\cosh K \frac{a}{2} \\ \cos k(\frac{a}{2} + b) & -\sin k(\frac{a}{2} + b) & 0 \\ k \sin k \frac{a}{2} & k \cos k \frac{a}{2} & K \sinh K \frac{a}{2} \end{vmatrix} = 0 .$$

Le calcul du déterminant donne l'équation :

$$\boxed{\tanh \frac{Ka}{2} \tan kb = -\frac{k}{K}} \tag{15.82}$$

Avant de continuer, vérifions que ceci est en agrément avec des résultats antérieurs. Si  $V_0$  est très grand et  $a$  très petit, il s'agit d'un puits infini avec une barrière centrale très fine ; à la limite  $V_0 \rightarrow +\infty$ ,  $a \rightarrow 0$ , c'est la situation examinée dans le problème 15.10 p. 343 ; effectuant précisément la limite comme indiqué dans le problème 15.7 p. 328, on a :  $K \propto \sqrt{V_0} \rightarrow +\infty$ ,  $Ka \propto \sqrt{a} \sqrt{aV_0} \rightarrow 0$ ,  $K^2 a \propto V_0 a = C^{ste}$ , l'équation (15.82) redonne bien (15.71).

En posant  $v_0 \stackrel{\text{d'ef}}{=} \frac{2mb^2}{\pi^2 \hbar^2} V_0$ ,  $\varepsilon \stackrel{\text{d'ef}}{=} \frac{E}{V_0}$ , l'équation ci-dessus prend la forme :

$$\boxed{\tanh\left(\frac{\pi a}{2b} \sqrt{v_0(1-\varepsilon)}\right) \tan \pi \sqrt{v_0 \varepsilon} = -\sqrt{\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}}} \tag{15.83}$$

où l'inconnue est  $\varepsilon$ .

- (a) Discutons graphiquement les solutions de cette équation, en commençant par le cas  $E < V_0$ , pour lequel  $\varepsilon < 1$ , les deux membres de l'équation (15.83) étant alors réels. Le second membre est une fonction uniformément décroissante de 0 à  $-\infty$  quand  $\varepsilon$  varie de 0 à 1. Le premier membre est le produit de deux facteurs ; le premier décroît uniformément d'une certaine valeur ( $= \tanh(\frac{\pi a}{2b} \sqrt{v_0})$ ) à 0 quand  $\varepsilon$  varie de 0 à 1. Le second facteur porte en fait la richesse de comportement, comme discuté ci-dessous.

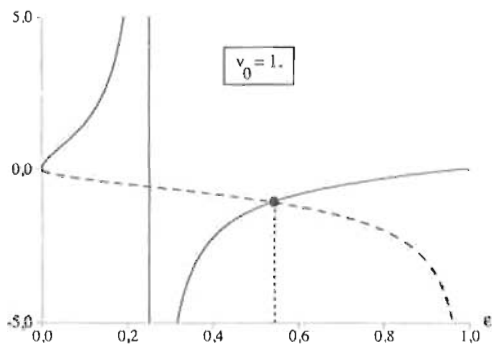


Figure 15.20: Résolution graphique de l'équation (15.83) pour  $\varepsilon < 1$ , soit  $E < V_0$ , avec  $v_0 = 1$ , et  $\frac{a}{2b} = 1$ . La courbe en trait plein est le premier membre, celle en pointillés est le second membre. Le cercle foncé représente la solution (la droite verticale est l'asymptote : son intersection avec le graphe du second membre n'est pas une solution).

- (b) Le second facteur du premier membre de (15.83) est en effet directement responsable de l'évolution du spectre basse énergie  $E < V_0$  quand  $v_0$  varie. Si  $v_0 \sim 1$ , la fonction tangente ne présente pas beaucoup de divergences quand  $\varepsilon \in [0, 1]$  ; au total, il y a peu d'intersections avec le graphe du second membre (voir fig. 15.20). Au contraire, si  $v_0 \gg 1$ , la tangente présente un grand nombre de divergences dans l'intervalle  $[0, 1]$ , et il y a beaucoup d'intersections (voir fig. 15.21). Cette situation correspond au cas où  $V_0$  est très grand devant  $\frac{\hbar^2}{2mb^2}$ , qui est l'énergie de localisation dans l'un des deux puits latéraux.

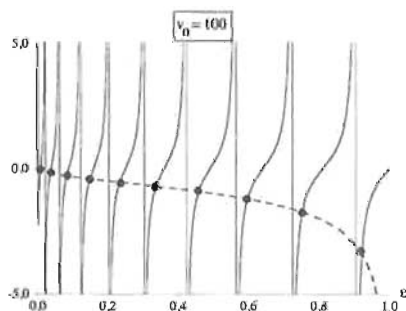


Figure 15.21: Identique à fig. 15.20 avec  $v_0 = 100$ .

Plus quantitativement : la tangente diverge pour  $\varepsilon = \frac{(2p+1)^2}{4v_0}$  ( $p \in \mathbb{N}$ ) ; pourvu que  $v_0$  soit grand, il y aura beaucoup de valeurs de l'entier  $p$  donnant une valeur pour  $\varepsilon$  comprise entre 0 et 1, et inversement. Tout ceci comprend bien : si la barrière est haute relativement à l'énergie de localisation, on attend beaucoup

d'états liés d'énergie inférieure à  $V_0$ .

Le cas  $E > V_0$  est nettement plus complexe, en raison de l'enchevêtrement des divergences, comme le montrent les tracés de la fig. 15.22.

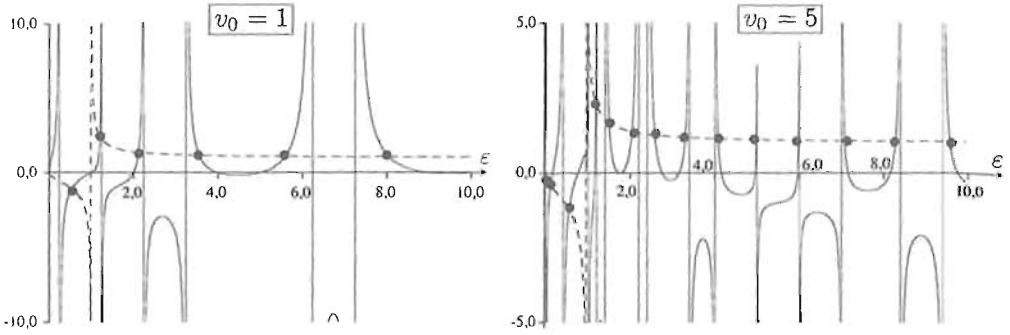


Figure 15.22: Résolution graphique des équations (15.83) et (15.84) pour  $\varepsilon$  quelconque pour deux valeurs de  $v_0$  (dans les deux cas,  $\frac{a}{2b} = 1$ ). La courbe en trait plein est le premier membre, celle en pointillés est le second membre. Les cercles foncés représentent les solutions (les droites verticales sont les asymptotes : leurs intersections avec le graphe du second membre ne sont pas des solutions).

Quand  $\varepsilon > 1$ , la tangente hyperbolique et le second membre de (15.83) sont imaginaires purs ; en écrivant  $\tanh ix = i \tan x$  et  $\sqrt{1 - \varepsilon} = i\sqrt{\varepsilon - 1}$ , cette équation se réécrit de façon plus lisible<sup>31</sup> :

$$\tan\left(\frac{\pi a}{2b} \sqrt{v_0(\varepsilon - 1)}\right) \tan \pi \sqrt{v_0 \varepsilon} = + \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon - 1}} \quad (15.84)$$

L'origine de la complexité saute alors aux yeux : maintenant, si le second membre reste innocent, les deux facteurs au premier membre ont chacun des divergences ; c'est à la fois l'entremêlement et la non-commensurabilité des abscisses respectives de celles-ci qui engendrent un graphe assez complexe. La présence du rapport  $\frac{a}{2b}$  dans le premier facteur produit une extrême variabilité des solutions  $E > V_0$  selon que ce rapport est d'ordre 1 ou grand devant 1 (voir fig. 15.23).

- (c) Il y a une seule et une seule intersection si 1 se trouve entre les deux premières divergences du second facteur, c'est-à-dire si  $\left(\frac{(2p+1)^2}{4v_0}\right)_{p=0} < 1 < \left(\frac{(2p+1)^2}{4v_0}\right)_{p=1}$ , soit  $\frac{\pi^2 \hbar^2}{8mb^2} < V_0 < \frac{9\pi^2 \hbar^2}{8mb^2}$ . Si  $V_0 < \frac{\pi^2 \hbar^2}{8mb^2}$ , il n'y a pas d'états pairs d'énergie inférieure à  $V_0$ .

<sup>31</sup>le changement de signe au second membre vient du facteur  $i$  apparaissant au premier membre quand on passe de  $\tanh(i\dots)$  à  $i \tan(\dots)$ , et de  $\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon}} = \frac{1}{i\sqrt{\varepsilon-1}}$ .

Noter que dans la limite  $V_0 = 0$ , (15.84) s'écrit  $\tan \frac{ka}{2} \tan kb = -1$ , soit  $\cos k(b + \frac{a}{2}) = 0$ , qui redonne bien les états pairs du puits infini de largeur  $a + 2b$ , soit  $k_n = (2n + 1)\frac{\pi}{a + 2b}$ .

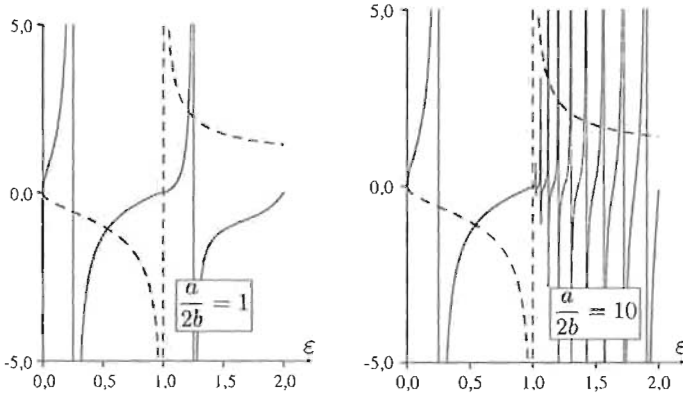


Figure 15.23: Illustration de la variabilité des solutions selon la valeur du rapport  $\frac{a}{2b}$  ; les deux tracés ont été faits avec  $v_0 = 1$ .

(d) Compte tenu des résultats antérieurs, la fonction propre du fondamental est :

$$\frac{a}{2} < |x| < \frac{a}{2} + b : \psi_1(x) = \alpha \frac{\cosh \frac{Kx}{2}}{\sin kb} \sin k \left( b + \frac{a}{2} - |x| \right) ,$$

$$|x| < \frac{a}{2} : \psi_1(x) = \alpha \cosh Kx ,$$

$k$  et  $K$  étant donnés par la première intersection. La constante  $\alpha$  s'obtient par normalisation.

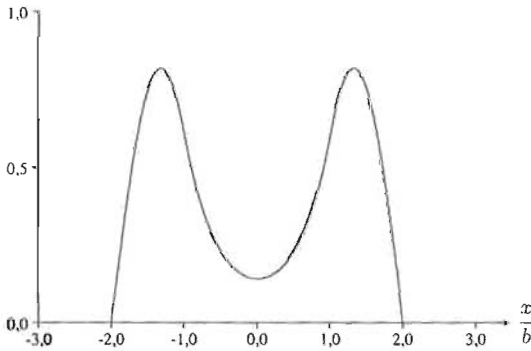


Figure 15.24: Fonction propre fondamentale normalisée correspondant à  $a = 2b$ ,  $v_0 = 1$  (le puits s'étend entre  $\pm 2b$  et la barrière est située entre  $\pm b$ ).

La fonction propre du fondamental a donc l'allure d'un cosinus hyperbolique dans la région  $|x| < \frac{a}{2}$ , qui se raccorde par continuité avec des arcs de sinus circulaire (déformés) pour  $\frac{a}{2} < |x| < b + \frac{a}{2}$ , lesquels s'annulent comme il se doit en  $|x| = b + \frac{a}{2}$  (voir fig. 15.24). Le creux de densité représenté par le cosinus hyperbolique traduit l'effet répulsif de la barrière centrale. Le minimum

survient en  $x = 0$  et est d'autant plus accusé que  $V_0$  est grand. Inversement, si  $V_0 \rightarrow 0$ , le minimum s'efface graduellement ; à la limite, on récupère la fonction  $\sqrt{\frac{2}{a+2b}} \cos \pi \frac{x}{a+2b}$ , état fondamental du puits infini de largeur  $a + 2b$  sans barrière centrale, s'annulant en  $x = \pm(\frac{a}{2} + b)$ .

On voit assez bien sur la figure les discontinuités de la dérivée seconde survenant, pour le cas tracé, en  $x = \pm b$  (frontière de la barrière centrale) : visiblement, la dérivée seconde est négative pour  $|x| = b + 0$ , et positive pour  $|x| = b - 0$ .

5. L'analyse pour les états impairs suit la même procédure ; le point de départ est maintenant :

$$(I) \quad \psi(x) = A \cos kx + B \sin kx ,$$

$$(II) \quad \psi(x) = \beta \sinh Kx ,$$

$$(III) \quad \psi(x) = -A \cos kx + B \sin kx .$$

L'écriture des équations de raccordement et de la nécessité d'une solution non triviale donne maintenant l'équation :

$$\begin{vmatrix} \cos k \frac{a}{2} & -\sin k \frac{a}{2} & \sinh K \frac{a}{2} \\ -\cos k(\frac{a}{2} + b) & +\sin k(\frac{a}{2} + b) & 0 \\ k \sin k \frac{a}{2} & k \cos k \frac{a}{2} & -K \cosh K \frac{a}{2} \end{vmatrix} = 0 ,$$

qui donne :

$$\boxed{\coth\left(\frac{\pi a}{2b} \sqrt{v_0(1-\varepsilon)}\right) \tan \pi \sqrt{v_0 \varepsilon} = -\sqrt{\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}}} \quad (15.85)$$

Le seul changement par rapport à (15.83) est le remplacement de  $\tanh$  par  $\coth$ . Le pendant de (15.84) est<sup>32</sup> :

$$\boxed{\cot\left(\frac{\pi a}{2b} \sqrt{v_0(\varepsilon-1)}\right) \tan \pi \sqrt{v_0 \varepsilon} = -\sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon-1}}} \quad (15.86)$$

En particulier, il n'existe pas d'état impair d'énergie inférieure à  $V_0$  si la divergence du second membre en  $\varepsilon = 1$  se produit à une abscisse inférieure à celle due à la tangente en  $\varepsilon = \frac{1}{4v_0}$  ; cette condition est donc la même que pour les états pairs : si  $V_0$  décroît, les énergies du doublet pair-impair s'approchent par valeurs inférieures de la valeur  $V_0$ . Quand  $V_0$  franchit la valeur-seuil  $\frac{\pi^2 \hbar^2}{8mb^2}$ , ce doublet pair-impair disparaît d'un coup en tant qu'états d'énergie inférieure à la hauteur de la barrière.

Par ailleurs, comme  $\coth > \tanh$ , on voit graphiquement qu'à chaque solution paire correspond une solution impaire d'abscisse supérieure. La fig. 15.25 rassemble l'ensemble des solutions paires et impaires, et montre bien l'alternance des états quand on parcourt le spectre dans le sens des énergies croissantes.

<sup>32</sup> Comme le facteur  $\frac{1}{4}$  apparaît dans les deux membres, il n'y a pas ici de changement de signe d'une forme à l'autre de l'équation.

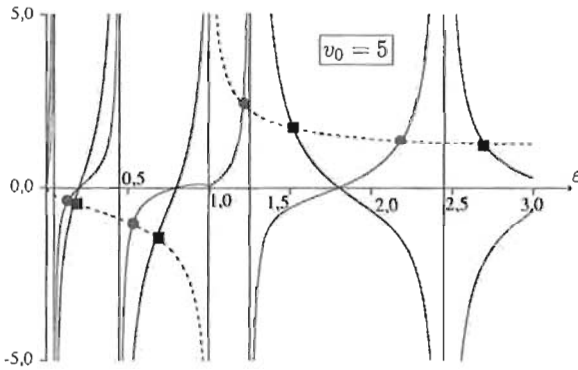


Figure 15.25: Ensemble des solutions paires (points ronds) et impaires (points carrés) ; le tracé est fait avec  $\frac{a}{2b} = 0,1$ .

Lorsque la barrière centrale est haute et assez épaisse, on s'attend à trouver une structure en doublets pour la partie basse énergie du spectre ( $E < V_0$ ). C'est bien ce que donnent les équations (15.83) et (15.85) : en pareilles circonstances, l'argument de  $\tanh$  et celui de  $\coth$  sont grands, et ces deux facteurs sont exponentiellement voisins l'un de l'autre, donnant des solutions  $\varepsilon_{\text{paire}}$  et  $\varepsilon_{\text{impaire}}$  également exponentiellement proches l'une de l'autre.

6. La particule est préparée dans l'état  $\Psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_S(x) + \psi_A(x)]$ . Si on choisit les phases de sorte que  $\psi_S(x)$  est partout positive, et  $\psi_A(x)$  positive à droite, négative à gauche, cet état initial représente une particule essentiellement localisée dans la partie droite (entre  $\frac{a}{2}$  et  $\frac{a}{2} + b$ ).

- La valeur moyenne de l'énergie initiale est  $\frac{1}{2}(E_S + E_A) \equiv \frac{\hbar}{2}(\omega_S + \omega_A)$  et est une constante du mouvement.
- L'état à l'instant  $t$  est  $\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}}[e^{-i\omega_S t}\psi_S(x) + e^{-i\omega_A t}\psi_A(x)]$ .
- La valeur moyenne de la position est  $\langle x \rangle(t) \stackrel{\text{déf}}{=} \langle \Psi(t) | x | \Psi(t) \rangle$ , soit :

$$\langle \Psi(t) | x | \Psi(t) \rangle = \frac{1}{2} (\langle \psi_S | x | \psi_S \rangle + \langle \psi_A | x | \psi_A \rangle + 2\Re e^{-i\omega t} \langle \psi_S | x | \psi_A \rangle) ,$$

où  $\omega = \omega_A - \omega_S$ . Les deux premiers éléments de matrice sont nuls par symétrie, puisque chaque fonction propre a une parité déterminée (paire ou impaire) et que  $x$  est impair. L'élément de matrice non diagonal est réel, d'où finalement :

$$\langle x \rangle(t) = \langle \psi_S | x | \psi_A \rangle \cos \omega t$$

La particule oscille donc d'un côté à l'autre par effet tunnel, à la fréquence de Bohr du couple d'états impliqués.

- Une particule classique d'énergie inférieure rebondirait sur les murs en  $x = \frac{a}{2}$  et  $x = \frac{a}{2} + b$  et ne se retrouverait jamais de l'autre côté de la barrière.



1.  $k$  est toujours réel puisque  $E > 0$ , la borne inférieure du potentiel étant précisément nulle.
2. L'équation aux valeurs propres pour  $0 < x < a$  est  $\psi'' + k^2\psi = 0$ , et  $\psi'' - K^2\psi = 0$  pour  $x > a$ .
3. La fonction propre doit s'annuler en  $x = 0$  ; dans la région  $0 < x < a$ , elle est donc de la forme  $A \sin kx$ . Pour  $x > a$ , si  $E < V_0$ ,  $K$  est alors réel (positif),  $\psi(x) = B e^{-Kx}$  : ce sont les états liés. Si  $E > V_0$ ,  $K$  est imaginaire pur,  $K = i|K|$  et  $\psi(x) = B \sin |K|x + B' \cos |K|x$ .
4. Les conditions de continuité sont :

$$A \sin ka = B e^{-Ka} , \quad Ak \cos ka = -KB e^{-Ka} .$$

En faisant le rapport membre à membre, on obtient l'équation fixant les valeurs de  $k$  :

$$\tan ka = -\frac{k}{\sqrt{k_0^2 - k^2}} \quad (15.90)$$

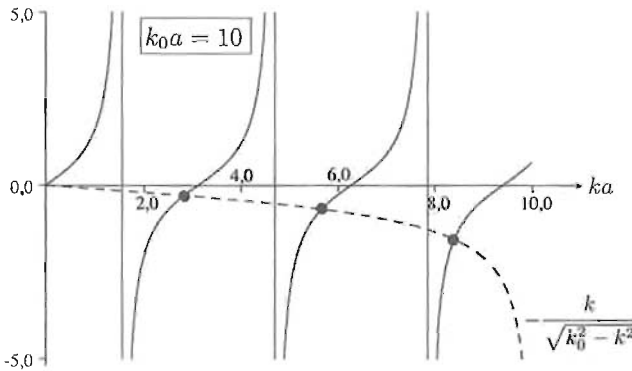


Figure 15.27: Résolution graphique de l'équation (15.90) donnant les valeurs de  $k$ . La courbe en trait plein est le premier membre, celle en pointillés est le second membre.

5. En raisonnant graphiquement (voir fig. 15.27), on voit que :
  - (a) Si  $k_0 < \frac{\pi}{2a}$ , il n'y a pas d'intersection dans l'intervalle  $[0, k_0]$  entre le graphe de la tangente et la courbe d'équation  $-\frac{k}{\sqrt{k_0^2 - k^2}}$ .
  - (b) Il n'y a de solutions en  $k$  que si  $k_0 > \frac{\pi}{2a}$ , soit si :

$$V_0 > \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2}$$

Si  $V_0$  est trop petit, la particule n'arrive pas à se lier à cause des fluctuations quantiques traduites par les relations de Heisenberg.

(c) Plus  $V_0$  est grand, plus est grand le nombre d'intersections. On voit que si  $(p - \frac{1}{2})\pi < k_0a < (p + \frac{1}{2})\pi$ , il y a exactement  $p$  solutions ; pour qu'il y ait strictement  $N_b$  états liés, il faut donc :

$$\boxed{(N_b - \frac{1}{2}) < k_0a < (N_b + \frac{1}{2})}$$

6. Si  $V_0 \gg \frac{\hbar^2}{ma^2}$ , les premières valeurs de  $k$  sont très voisines de  $n\frac{\pi}{a}$ , de sorte que  $E \simeq \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$  : si  $V_0$  est très grand, on retrouve sans surprise à peu près les états du puits infini ; on en déduit  $E_{n+1} - E_n \simeq \frac{(2n+1)\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$ .

Pour les états très faiblement liés,  $k$  est un peu au-dessus de  $(n + \frac{1}{2})\frac{\pi}{a}$ .

### 15.14 Impureté localisée dans une barrière

On ajoute un *anti-puits* de potentiel (barrière) à un potentiel  $\delta$  attractif. Le potentiel est donc de la forme :

$$V(x) = -g\delta(x) + V_0[\Theta(x + \frac{a}{2}) - \Theta(x - \frac{a}{2})] \quad (g > 0, V_0 > 0) \quad (15.91)$$

où  $\Theta(x)$  est la fonction échelon-unité ( $\Theta(x < 0) = 0$ ,  $\Theta(x > 0) = 1$ ). Ceci modélise une impureté attractive "habillée" par une couche répulsive protectrice d'épaisseur  $a$ . Examiner l'effet de cette couche sur l'état lié de l'impureté. Retrouver à la limite le puits de Dirac "nu".

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

La couche répulsive, destinée à empêcher l'invasion du puits par d'autres particules, déstabilise certainement l'état lié du puits nu ; la question est de savoir dans quelles conditions celui-ci continue néanmoins à exister. D'une autre façon : qui l'emporte entre un puits  $-g\delta(x)$  ( $g > 0$ ) et une barrière ?

On ne s'intéresse qu'aux états liés, puisqu'il s'agit de voir dans quelles conditions précises l'état lié existe compte tenu de la barrière qui l'entoure. Ceci justifie aussi que l'on n'introduise que des états pairs  $\psi(x) = \psi(-x)$ .

Dans la région  $|x| < \frac{a}{2}$ , la fonction propre est de la forme :

$$\psi(x) = A \cosh Kx + B \sinh K|x| ,$$

avec  $V_0 - E = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}$  ; dans la région  $x > \frac{a}{2}$ ,  $\psi(x) = C e^{-kx}$ , avec  $E = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ . Le saut de la dérivée est  $\psi'(0+) - \psi'(0-) = -k_0\psi(0)$  avec  $k_0 = \frac{2mg}{\hbar^2}$ , et se transcrit comme  $2BK = -k_0A$ , d'où, tenant compte de la continuité de  $\psi(x)$  en  $x = \frac{a}{2}$  :

$$|x| < \frac{a}{2} : \psi(x) = A(\cosh Kx - \frac{k_0}{2K} \sinh K|x|) ,$$

$$x > \frac{a}{2} : \psi(x) = A \left( \cosh K \frac{a}{2} - \frac{k_0}{2K} \sinh K \frac{a}{2} \right) e^{-k(x - \frac{a}{2})} .$$

Il reste à écrire la continuité de la dérivée en  $x = \frac{a}{2}$  :

$$K \sinh \frac{Ka}{2} - \frac{k_0}{2} \cosh \frac{Ka}{2} = \left( \cosh \frac{Ka}{2} - \frac{k_0}{2K} \sinh \frac{Ka}{2} \right) (-k) ,$$

d'où l'équation à satisfaire :

$$\boxed{\tanh \frac{Ka}{2} = \frac{\left(\frac{k_0}{2} - k\right)K}{K^2 - \frac{k_0}{2}k}} \quad (15.92)$$

Posant  $\varepsilon = \frac{E}{E_b} > 0$ , où  $E_b = -\frac{mg^2}{2\hbar^2}$  est l'énergie du puits  $\delta$  nu, et  $k_b = \frac{mg}{\hbar^2}$  (voir problème 15.5), cette équation s'écrit :

$$\boxed{\tanh\left(\sqrt{\beta + \varepsilon} \frac{k_b a}{2}\right) = \frac{\sqrt{\beta + \varepsilon}(1 - \sqrt{\varepsilon})}{\beta - \sqrt{\varepsilon} + \varepsilon}}$$

avec  $\beta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{V_0}{|E_b|}$ . Si  $\beta < \frac{1}{2}$ , le second membre a deux asymptotes verticales aux abscisses  $\varepsilon_{\pm} = \frac{1}{2}(1 - 2\beta^2 \pm \sqrt{1 - 4\beta^2}) < 1$  ; si  $\beta > \frac{1}{2}$ , il est monotone décroissant de  $\frac{1}{\sqrt{\beta}}$  en  $\varepsilon = 0$  à  $-1$  en  $\varepsilon = +\infty$ . La solution  $\varepsilon_b$  est l'abscisse du point d'intersection avec la tangente hyperbolique du premier membre (qui coupe l'asymptote de la tangente hyperbolique au point d'abscisse  $1 - \beta$ ). On voit graphiquement qu'il y a une et une seule solution, comprise entre  $1 - \beta$  et  $1$  à condition que  $\tanh(\sqrt{\beta} \frac{k_b a}{2}) < \frac{1}{\sqrt{\beta}}$ , ce qui impose à  $\beta$  d'être plus petit que  $\beta_{\max}$  défini comme la solution de :

$$\sqrt{\beta_{\max}} \tanh\left(\sqrt{\beta_{\max}} \frac{k_b a}{2}\right) = 1 ;$$

autrement dit,  $V_0$  ne doit pas dépasser une certaine valeur  $V_{0\max} = \beta_{\max}|E_b|$  pour que l'état lié continue à exister. Si  $k_b a \gg 1$ ,  $\beta_{\max} \simeq 1$ , soit  $V_{0\max} \simeq \beta_{\max}|E_b|$  ; c'est la situation dans laquelle la largeur  $a$  de la couche est beaucoup plus grande que la portée de la fonction de l'état lié nu  $\psi_b(x)$  (un peu comme si le potentiel de la couche était constant presque partout, d'où  $V_{0\max} \sim |E_b|$  pour des raisons évidentes). Au contraire, si  $k_b a \ll 1$ , la couche ne joue que sur le sommet en toile de tente de  $\psi_b(x)$  et  $V_{0\max} \simeq \frac{2}{k_b a}|E_b| \gg |E_b|$ .

Pour terminer, examinons la limite  $a \rightarrow 0$ ,  $V_0 \rightarrow +\infty$ , avec  $aV_0 = C^{\text{ste}} \stackrel{\text{def}}{=} g'$ . Dans cette limite,  $K$  diverge comme  $\sqrt{V_0}$ , donc  $Ka \propto \sqrt{aV_0} \sqrt{a} \rightarrow 0$  ; dans ces conditions, l'équation (15.92) devient  $\frac{Ka}{2} \simeq \frac{1}{K} \left(\frac{k_0}{2} - k\right)$ , donnant la limite :  $\frac{1}{2} \frac{2mg'}{\hbar^2} = k_0 - k$ , soit  $k = \frac{m}{\hbar^2}(g - g')$ . Comme  $k$  doit être positif, on retrouve que la couche, égale dans cette limite à  $+g'\delta(x)$ , doit être moins répulsive que le potentiel  $-g\delta(x)$  n'est attractif, c'est-à-dire  $g' < g$  - une évidence.

## 15.15 Pénétration de neutrons dans un milieu magnétique

Le neutron (masse  $M$ ) possède un moment cinétique intrinsèque (*spin*) noté  $\vec{S}$  lui conférant un moment magnétique  $\vec{\mu} = \gamma\vec{S}$  ; le facteur gyromagnétique  $\gamma$  est égal à  $-1,91$ .

Tout comme pour l'atome d'argent dans l'expérience de Stern et Gerlach, les valeurs observables de la composante  $S_z$  le long d'un axe donné  $Oz$  sont égales à  $\sigma\frac{\hbar}{2}$  avec  $\sigma = \pm 1$  ; les états propres correspondants sont notés  $|\sigma\rangle$  et satisfont  $S_z|\sigma\rangle = \sigma\frac{\hbar}{2}|\sigma\rangle$ . Un neutron dans l'état  $|\sigma\rangle$  est dit posséder la polarisation  $\sigma$ .

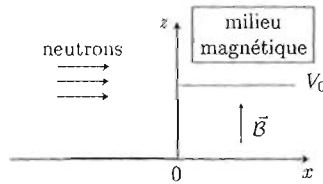


Figure 15.28: Flux de neutrons envoyés sur un milieu magnétique.

Un faisceau monochromatique de neutrons d'énergie  $E = \hbar^2 k^2 / (2M)$  ( $k > 0$ ), émis par une source située dans le vide en  $x = -\infty$ , est incident sur un milieu magnétique situé dans la région  $x > 0$ . Dans ce milieu existe un champ magnétique constant et uniforme,  $\vec{B}$ , définissant la direction  $Oz$ . Outre l'interaction magnétique  $V_{\text{magn}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ , chaque neutron y possède une énergie potentielle positive constante  $V_0$  (indépendamment du couplage magnétique, le milieu semi-infini à droite constitue donc une marche de potentiel).

1. En désignant par  $p$  l'impulsion d'un neutron, écrire le Hamiltonien  $H$  dans la région  $x < 0$  et dans la région  $x > 0$  (on posera  $\omega_L = |\gamma|B$ ).
2. Soit  $V_\sigma(x)$  l'énergie potentielle totale d'un neutron polarisé dans l'état propre  $|\sigma\rangle$  de  $S_z$ . Tracer  $V_\sigma(x)$  en fonction de  $x$  dans les deux cas  $\sigma = \pm 1$ .
3. L'état d'un neutron, compte tenu du spin, est noté généralement  $|\psi(x)\rangle$  et peut toujours s'écrire de la façon suivante :

$$|\psi(x)\rangle = \begin{cases} \sum_{\sigma=\pm 1} (A_\sigma e^{ikx} + B_\sigma e^{-ikx})|\sigma\rangle & \text{si } x < 0 \\ \sum_{\sigma=\pm 1} D_\sigma e^{iK_\sigma x}|\sigma\rangle & \text{si } x > 0 \end{cases} \quad (15.93)$$

Les constantes  $A_\sigma$  caractérisent la polarisation du faisceau incident. À l'aide de l'équation aux valeurs et vecteurs propres pour  $H$ , obtenir l'expression des  $K_\pm^2$  en fonction de  $k$ ,  $k_0 \stackrel{\text{def}}{=} \hbar^{-1}\sqrt{2MV_0}$  et  $\omega_L$ .

4. Dans la suite, on suppose que l'énergie des neutrons de la source est ajustée de sorte que les deux inégalités suivantes sont satisfaites :

$$k^2 - k_0^2 + \frac{M\omega_L}{\hbar} > 0, \quad k^2 - k_0^2 - \frac{M\omega_L}{\hbar} < 0. \quad (15.94)$$

Quel est dans ces conditions le coefficient de réflexion  $R_+$  pour les neutrons polarisés + (expliquer, ne pas faire de calculs) ?

- À l'aide des équations de raccordement, calculer le coefficient de transmission  $T_-$  pour les neutrons polarisés - et en déduire le coefficient de réflexion  $R_-$
- On pose  $\omega_0 \stackrel{\text{def}}{=} 2V_0/\hbar$ ,  $\Delta\omega \stackrel{\text{def}}{=} (\hbar/M)(k^2 - k_0^2)$ ; exprimer  $T_-$  en fonction de  $\omega_L$ ,  $\omega_0$  et  $\Delta\omega$ . Tracer la variation de  $T_-$  en fonction de  $\mathcal{B}$  lorsque  $E \geq V_0$ . Combien vaut  $T_-$  pour  $\hbar|\gamma|\mathcal{B} > 2V_0$  ?
- Décrire brièvement la situation lorsque  $E < V_0$ .

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

- Dans la région  $x < 0$ , le Hamiltonien  $H$  est  $H = \frac{p^2}{2M}$ ; dans la région  $x > 0$ , il a pour expression  $H = \frac{p^2}{2M} + V_0 - \vec{\mu} \cdot \vec{\mathcal{B}} = \frac{p^2}{2M} + V_0 - \gamma S_z \mathcal{B}$ , soit :

$$x > 0 : H = \frac{p^2}{2M} + V_0 + \omega_L S_z$$

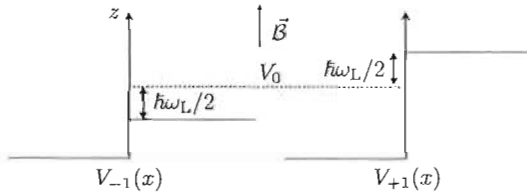


Figure 15.29: La marche de potentiel pour un neutron dépend de la valeur de son *spin*.

- Comme  $S_z = \sigma \frac{\hbar}{2}$ , on a  $V_\sigma(x) = V_0 + \sigma \frac{\hbar\omega_L}{2}$ ,  $\sigma = \pm 1$  (voir fig. 15.29) : quand l'énergie  $E$  est inférieure à  $V_{-1}(x)$ , le courant à droite est nul pour tous les neutrons, mais ceux ayant le spin en bas ( $\downarrow$ ) s'enfoncent plus profondément à droite que ceux dont le spin est en haut ( $\uparrow$ ). Il est clair que, complété par le potentiel symétrique de façon à former une barrière, l'appareil est de fait un *polariseur* de neutrons.
- L'équation aux fonctions propres, une fois projetée sur chacun des *kets*  $|\pm\rangle$ , donne :

$$-\frac{\hbar^2}{2M}(iK_\pm)^2 + V_0 \pm \frac{\hbar\omega_L}{2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2M},$$

soit :

$$K_\pm^2 + k_0^2 \pm \frac{M\omega_L}{\hbar} = k^2$$

4. Compte tenu de la précision sur l'énergie des neutrons donnée dans l'énoncé, on a :

$$K_+^2 < 0 \quad K_-^2 > 0$$

Dans ces conditions le coefficient de réflexion  $R_+$  pour les neutrons polarisés  $\uparrow$  est égal à 1 : ces neutrons pénètrent un peu dans la région  $x > 0$ , mais la fonction d'onde correspondante est une exponentielle décroissante qui, en tant que fonction réelle, donne un courant transmis nul ;  $T_+ = 0$  donne  $R_+ = 1$ .

5. Pour les neutrons  $\downarrow$ , le courant est non nul à droite ; les conditions de raccordement sont  $A_- + B_- = D_-$  et  $ik(A_- - B_-) = iK_-D_-$ , d'où l'on déduit  $D_- = \frac{2k}{k+K_-}A_-$ . Le courant transmis est  $j_{\text{transmis}} = \frac{\hbar K_-}{M}|D_-|^2$ , alors que le courant incident est  $j_{\text{source}} = \frac{\hbar k}{M}|A_-|^2$  ; le coefficient de transmission des neutrons polarisés  $\downarrow$  est  $T_- \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{j_{\text{transmis}}}{j_{\text{source}}}$ , soit :

$$T_- = \frac{4kK_-}{(k + K_-)^2}$$

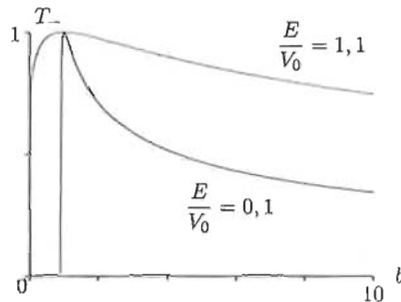


Figure 15.30: Coefficient de transmission  $T_-$  pour les neutrons polarisés  $\downarrow$  en fonction de  $b \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\hbar\omega_L}{V_0}$ .

6. Avec  $\omega_0 \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{2V_0}{\hbar}$ ,  $\Delta\omega \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\hbar}{M}(k^2 - k_0^2)$ , on a  $K_-^2 = \frac{M}{\hbar}(\Delta\omega + \omega_L)$ ,  $k^2 = \frac{M}{\hbar}(\Delta\omega + \omega_0)$ , d'où :

$$T_- = \frac{4\sqrt{(\Delta\omega + \omega_L)(\Delta\omega + \omega_0)}}{2\Delta\omega + \omega_0 + \omega_L + 2\sqrt{(\Delta\omega + \omega_L)(\Delta\omega + \omega_0)}}$$

$T_-$  est une fonction croissante de  $\mathcal{B}$  puisque la hauteur de la barrière diminue quand le champ augmente ; lorsque  $\omega_L = \omega_0$ , c'est-à-dire  $|\gamma|\mathcal{B}_0 = \frac{2V_0}{\hbar}$ , la hauteur de la barrière est nulle et  $T_- = 1$  - c'est bien ce que dit l'expression ci-dessus. Pour  $\mathcal{B} > \mathcal{B}_0$ , les neutrons  $\downarrow$  voient une anti-marche (voir problème 15.16 p. 367). D'une façon générale, pour  $E > V_0$ , l'expression de  $T_-$  est, quel que soit  $\omega_L$  :

$$T_- = \frac{4\sqrt{E(E - V_0 + \frac{\hbar\omega_L}{2})}}{2E - V_0 + \frac{\hbar\omega_L}{2} + 2\sqrt{E(E - V_0 + \frac{\hbar\omega_L}{2})}} \quad (E > V_0, \omega_L \geq 0)$$

$T_-$  est maximum et vaut 1 en  $\hbar\omega_L = 2V_0$ . À très haut champ ( $\hbar\omega_L \gg E, V_0$ ),  $T_- \simeq \sqrt{\frac{32E}{\hbar\omega_L}}$  et tend vers zéro.

7. Lorsque  $E < V_0$ ,  $T_-$  est nul en  $\mathcal{B} = 0$  et le reste tant que  $E < V_0 - \frac{\hbar\omega_L}{2}$  :  $T_-$  décolle de zéro pour un champ fini égal à  $\frac{2}{\hbar|\gamma|}(V_0 - E)$ . D'une façon générale, l'expression du coefficient de transmission est la même que ci-dessus, mais avec la condition  $\hbar\omega_L > 2(V_0 - E)$ . Pour  $\hbar\omega_L$  juste au-dessus du seuil ( $\hbar\omega_L \gtrsim 2(V_0 - E)$ ),  $T_- \simeq \frac{1}{\sqrt{E}}\sqrt{\hbar\omega_L - 2(V_0 - E)}$ , et part donc de zéro avec une pente verticale.

### 15.16 Anti-marche de potentiel

Trouver les coefficients de transmission et de réflexion pour un faisceau monochromatique de particules émises par une source située en  $x = -\infty$  vers une *anti-marche* de potentiel  $V(x)$  :

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & \text{si } x < 0 \\ 0 & \text{si } x > 0 \end{cases} \quad (V_0 > 0) . \tag{15.95}$$

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

La source située en  $x = -\infty$  envoie vers la marche des particules qui ont une énergie  $E$  forcément supérieure à  $V_0$ . En posant  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  et  $E - V_0 = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} > 0$ , l'équation aux valeurs propres est :

$$x < 0 : \psi'' + K^2\psi = 0 , \quad x > 0 : \psi'' + k^2\psi = 0 .$$

Comme la source est en  $x = -\infty$ , il vient :

$$x < 0 : \psi(x) = A e^{iKx} + B e^{-iKx} \quad x > 0 : \psi(x) = C e^{ikx} .$$

Les conditions de continuité s'écrivent  $A + B = C$  et  $iK(A - B) = ikC$ , et donnent :

$$\boxed{B = \frac{K - k}{K + k}A \quad C = \frac{2K}{K + k}A}$$

On vérifie que le courant est bien le même à gauche et à droite de la marche, puisque  $K(|A|^2 - |B|^2) = k|C|^2$ .

Le coefficient de réflexion est  $R = \frac{|B|^2}{|A|^2}$  soit, exprimé en fonction de l'énergie  $E$  des particules :

$$\boxed{R = \frac{2E - V_0 - 2\sqrt{E(E - V_0)}}{2E - V_0 + 2\sqrt{E(E - V_0)}}$$

$R$  part de 0 en  $V_0 = 0$  avec une pente horizontale, et monte à 1 quand  $V_0 \rightarrow E$  (voir fig. 15.31). Plus précisément,  $R$  a les comportements suivants :

$$0 < V_0 \ll E : R \simeq \frac{V_0^2}{16E^2} , \quad V_0 \lesssim E : R \simeq 1 - 4\sqrt{1 - \frac{V_0}{E}} .$$

Noter que si les particules arrivent “à ras de la marche” ( $V_0 \lesssim E$ ), elles repartent presque toutes en arrière<sup>33</sup>. Ce résultat est visiblement *spécifiquement quantique*, et semble paradoxal ou en tout cas étrange. Il s’agit bien d’un comportement ultra-quantique : arrivées au bord du précipice (avec une faible énergie, certes), les particules quantiques font (presque toutes) demi-tour. Au contraire, les particules classiques, tel les moutons du Vercors un soir d’orage, se jettent toutes du haut de la falaise.

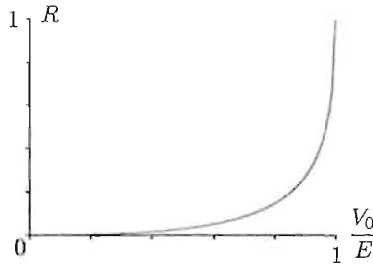


Figure 15.31: Coefficient de réflexion  $R$  de l’anti-marche en fonction de  $V_0$ .

## 15.17 Coefficients de réflexion et de transmission d’une double barrière

Il s’agit de trouver le coefficient de réflexion,  $R$ , et le coefficient de transmission,  $T$ , pour un potentiel constitué de 2 barrières de Dirac :

$$V(x) = g[\delta(x) + \delta(x - a)] \quad (g > 0) . \tag{15.96}$$

Une source de particules de masse  $m$  et d’énergie  $E$  est située en  $x = -\infty$ . Dans toute la suite, on pose  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  ( $k > 0$ ).

1. Dans cette partie, on précise la nature et les caractéristiques des états propres.

(a) Soit  $\psi_k(x)$  l’état propre du Hamiltonien associé à l’énergie  $E$ . Expliquer pourquoi, dans chaque intervalle, on peut écrire  $\psi_k(x)$  sous la forme :

$$\psi_k(x) = A_n e^{ikx} + B_n e^{-ikx} . \tag{15.97}$$

<sup>33</sup>Illustration quantique du vieil adage “*La Nature a horreur du vide*”.

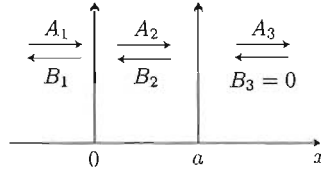


Figure 15.32: Flux de particules envoyées sur une double barrière de potentiel.

- (b) Il est mentionné sur la figure que  $B_3 = 0$  : pourquoi ?
- (c) Sans faire de calcul, mais en justifiant le résultat, donner une relation simple entre les modules carrés des  $A_n$  et des  $B_n$ .
- (d) Écrire les conditions de raccordement de part et d'autre de  $x = 0$  et de  $x = a$  ; on posera  $\varepsilon \stackrel{\text{def}}{=} \frac{2mga}{\hbar^2}$ ,  $\alpha \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\varepsilon}{2ka}$ .
- (e) Exprimer  $A_2$  et  $B_2$  en fonction de  $A_1$  et  $B_1$ .
- (f) Exprimer  $A_2$  et  $B_2$  en fonction de  $A_3$ .
- (g) Dédire des questions précédentes  $B_1$  et  $A_3$  en fonction de  $A_1$ .
- (h) On pose  $1 + i\alpha = \sqrt{1 + \alpha^2} e^{i\delta}$  où  $\delta$  est un déphasage dépendant de  $k$  (donc de l'énergie). Combien vaut  $\tan \delta$  ?
- (i) Exprimer  $R$  et  $T$  en fonction de  $a$ ,  $\delta$  et  $\phi = ka$ . Mettre  $T$  sous la forme :

$$T = \frac{1}{1 + f(\alpha) \cos^2 u} ,$$

en donnant les expressions de la fonction  $f$  et de l'angle  $u$ . Vérifier que  $R+T = 1$ . Combien vaut  $T$  à haute énergie, indépendamment de la valeur du paramètre  $\varepsilon$  ?

2. Dans cette partie, on étudie précisément les variations<sup>34</sup> du coefficient de transmission, que l'on récrit comme suit :

$$T = \frac{4\phi^4}{4\phi^4 + F(\phi, \varepsilon) \cos^2 u} . \quad (15.98)$$

- (a) Tracer le graphe représentant la variation du déphasage  $\delta$  en fonction de  $\phi$  ; pour quelle valeur de  $\phi$  le déphasage  $\delta$  est-il égal à  $\frac{\pi}{4}$  ?
- (b) On suppose que  $\varepsilon$  est voisin de 1. Montrer que  $T$  est égal à 1 pour des valeurs à peu près équidistantes de  $\phi$  ; préciser ces valeurs. Pour quelles valeurs de  $\phi$  a-t-on  $T = T_0$  ? En déduire aussi précisément que possible le graphe de  $T$  en fonction de  $\phi$ .
- (c) On suppose maintenant que  $\varepsilon$  est grand devant 1. Préciser les premières valeurs de  $\phi$  pour lesquelles  $T$  prend la valeur 1. Combien vaut à peu près  $T$  dès que  $\phi$  s'écarte de  $\varepsilon^{-2}$  de ces valeurs ? En déduire la forme précise du graphe de  $T$ .

<sup>34</sup>On remarquera que  $T$  a une borne inférieure évidente, que l'on notera  $T_0$ .



et on vérifie que  $R + T = 1$ .  $T$  se met bien sous la forme annoncée, avec l'identification  $f(\alpha) \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} 4\alpha^2(1 + \alpha^2)$ ,  $u = ka - \delta(k)$ . Quand  $E \rightarrow +\infty$ ,  $\alpha \rightarrow 0$  quel que soit  $\varepsilon$ , d'o\u00f9 :

$$\boxed{\lim_{E \rightarrow +\infty} T = 1 \qquad \lim_{E \rightarrow +\infty} R = 0}$$

Ce r\u00e9sultat est une \u00e9vidence physique.

2. Avec  $\phi \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} ka$ , on a  $\alpha = \frac{\varepsilon}{2\phi}$ , ce qui conduit \u00e0 une autre expression de  $T$  :

$$T = \frac{4\phi^4}{4\phi^4 + \varepsilon^2(\varepsilon^2 + 4\phi^2) \cos^2(\phi - \delta)} \geq \frac{4\phi^4}{(\varepsilon^2 + 2\phi^2)^2} \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} T_0(\phi) .$$

$T_0$  \u00e9tant la borne inf\u00e9rieure obtenue en rempla\u00e7ant  $\cos^2(\phi - \delta)$  par 1. On note que  $T \gtrsim 1$  d\u00e8s que  $\phi \gtrsim \varepsilon$ , quoique la convergence en  $\phi$  vers la valeur limite  $T_\infty = 1$  n'est pas tr\u00e8s rapide :  $T(\phi) \simeq 1 - (\frac{\varepsilon}{\phi})^2$  si  $\phi \gg \varepsilon$ .

- (a) Le d\u00e9phasage  $\delta$  part de  $\frac{\pi}{2}$  pour  $\phi = 0_+$  et d\u00e9cro\u00eet de fa\u00e7on monotone vers z\u00e9ro quand  $\phi$  augmente (quand  $\phi \gg 1$ ,  $\delta \simeq \frac{\varepsilon}{2\phi}$ ).  $\delta$  vaut  $\frac{\pi}{4}$ , la moiti\u00e9 de sa valeur initiale, pour  $\phi = \frac{\varepsilon}{2}$  ;  $\varepsilon$  est donc l'\u00e9chelle typique de d\u00e9croissance de  $\delta(k)$ .
- (b)  $T$  est \u00e9gal \u00e0 1 pour les valeurs de  $\phi = \delta \pm (2n + 1)\frac{\pi}{2}$  ; quand  $\varepsilon \sim 1$ ,  $\delta$  est d\u00e9j\u00e0 assez petit d\u00e8s que  $\phi \simeq \frac{\pi}{2}$  (faire le dessin en intersectant le graphe de  $\delta(\phi)$  avec le r\u00e9seau de droites  $\phi - (2n + 1)\frac{\pi}{2}$ ), de sorte que les valeurs o\u00f9  $T = 1$  sont en fait tr\u00e8s proches de  $(2n + 1)\frac{\pi}{2}$  :

$$\boxed{T(\phi) = 1 \iff \phi \simeq (2n + 1)\frac{\pi}{2} \equiv \phi_{2n+1}}$$

Par ailleurs,  $T(\phi) = T_0(\phi)$  si  $\phi - \delta = n\pi$ , soit  $\phi \simeq n\pi$ , pour la m\u00eame raison :

$$\boxed{T(\phi) = T_0(\phi) \iff \phi \simeq n\pi \equiv \phi_{2n}}$$

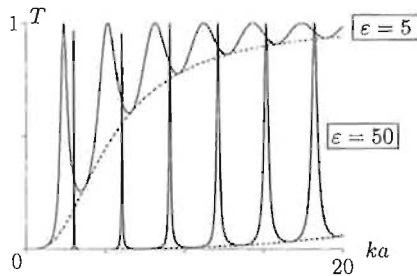


Figure 15.33: Coefficient de transmission  $T$  pour deux valeurs de  $\varepsilon$ . Noter la finesse des r\u00e9sonances de  $T$  pour  $\varepsilon \gg 1$ , et leur d\u00e9calage :  $(n + \frac{1}{2})\pi$  si  $\varepsilon \sim 1$ ,  $n\pi$  si  $\varepsilon \gg 1$ . Dans chaque cas, la courbe en pointill\u00e9s est la borne inf\u00e9rieure  $T_0(ka) \leq T(ka)$ .

Ces valeurs remarquables résultent d'interférences constructives ou destructives ; avec  $\phi = ka = \frac{2\pi}{\lambda}$ , les *maxima* de  $T$  surviennent si la distance entre les deux barrières est un multiple entier de la longueur d'onde ( $a = n\lambda$ ) et les minima pour  $a = (n + \frac{1}{2})\lambda$ . La fig. 15.33 illustre ce phénomène ; noter que pour  $\epsilon \ll 1$  (cas quasi-classique),  $T$  est simple marche :  $T(\phi \leq 0) = 0$ ,  $T(\phi > 0) = 1$ .

- (c) Quand  $\epsilon \gg 1$ , le déphasage  $\delta(k)$  varie très lentement à l'échelle  $\frac{\pi}{a}$  ; graphiquement, on voit immédiatement que, cette fois, les *maxima* surviennent pour  $\phi \simeq n\pi$  (au moins en ce qui concernent les premiers), soit pour  $a = n\frac{\lambda}{2}$  (faire à nouveau le dessin montrant les intersections du graphe de  $\delta(\phi)$  avec le réseau de droites  $\phi - (2n + 1)\frac{\pi}{2}$ ). Par ailleurs, les résonances de  $T$  sont très fines, puisque  $T$  bascule de  $\sim 0$  à  $1$  sur un intervalle de largeur d'ordre  $\epsilon^{-2} \ll 1$ .
- (d) Pour des particules légères ( $\epsilon \sim 1$ ), la double barrière agit comme un filtre en énergie assez médiocre. Au contraire, pour des particules très massives, elle joue le rôle d'un monochromateur presque parfait, surtout si on ajuste la distance  $a$  de sorte que  $ka$  reste assez petit : c'est pour ces valeurs modérées que les résonances sont les plus fines, et aussi que  $T$  bascule essentiellement entre ses deux valeurs extrêmes  $0$  et  $1$  ; les particules massives qui se retrouvent à droite ont des énergies  $E_n \simeq n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$ .

## 15.18 Électron dans un puits excité par un champ électrique impulsif

Un électron est localisé dans un puits infiniment profond de largeur  $a$  ; les fonctions propres  $\psi_n(x)$  sont prises sous la forme (I-15.155). On applique un champ électrique de la forme  $\mathcal{E}\Delta t\delta(t)$ , où  $\Delta t$  est la durée réelle du *pulse* de champ électrique modélisé par la dépendance en temps à la Dirac. Dans la suite, on pose  $\hbar K \stackrel{\text{def}}{=} e\mathcal{E}\Delta t$  ; quel est le sens de  $\hbar K$  ?

1. Former le Hamiltonien  $H(t)$ .
2. L'opérateur d'évolution  $U(0_+, 0_-)$  est égal à  $e^{+iKx}$  (voir problème 14.1 p. 259). Juste avant le *pulse*, l'électron est dans son état fondamental  $\psi_1(x)$  ; écrire l'expression de l'amplitude de transition  $A_{1 \rightarrow n}$  vers l'état  $\psi_n(x)$  sous l'effet du *pulse* (poser  $\lambda = \frac{Ka}{\pi}$ ).
3. En déduire la probabilité  $P_n$  de trouver l'électron dans l'état  $\psi_n(x)$  à un instant  $t > 0$ .
4. Tracer  $P_n$  en fonction de  $n$  pour  $\lambda \sim 1$ . Particulariser les deux cas  $\lambda \ll 1$  et  $\lambda \gg 1$ .
5. Examiner la limite  $\lambda \rightarrow$  entier.
6. Quelles sont, à  $t > 0$ , les valeurs moyennes de l'énergie et de l'impulsion ?

=====? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ?=====

Les fonctions propres  $\psi_n(x)$  sont  $\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}$  dans l'intervalle  $[0, a]$ , et nulles ailleurs. Avec  $\hbar K \stackrel{\text{def}}{=} e\mathcal{E}\Delta t$ ,  $\hbar K$  est l'impulsion donnée par le champ à l'électron.

1. L'opérateur d'évolution  $U(0_+, 0_-)$  est égal à  $e^{+iKx}$ . Sachant que juste avant la *pulse*, l'électron est dans son état fondamental  $\psi_1(x)$ , l'expression de l'état juste après la *pulse* est :

$$\Psi(x, 0_+) = e^{+iKx} \Psi(x, 0_-) = e^{+iKx} \psi_1(x) . \quad (15.99)$$

Le module carré de  $\Psi(x, 0_+)$  coïncide avec celui de  $\psi_1(x)$ , mais la phase additionnelle est essentielle : c'est elle qui donne une valeur *finie* à l'impulsion (voir ci-dessous).

L'amplitude de transition  $A_{1 \rightarrow n}$  vers l'état  $\psi_n(x)$  sous l'effet du *pulse* est le produit scalaire  $\langle \psi_n | \Psi(0_+) \rangle$ , soit  $A_{1 \rightarrow n} = \langle \psi_n | \Psi(0_+) \rangle = \frac{2}{a} \int_0^a \sin \frac{n\pi x}{a} e^{iKx} \sin \frac{\pi x}{a} dx$  ; le calcul de l'intégrale ne présente pas de difficulté, et on trouve :

$$A_{1 \rightarrow n} = -\frac{8i}{\pi} \lambda \frac{n e^{i(\lambda+n)\frac{\pi}{2}} \cos(\lambda+n)\frac{\pi}{2}}{[\lambda^2 - (n+1)^2][\lambda^2 - (n-1)^2]} \quad \lambda \stackrel{\text{def}}{=} \frac{aK}{\pi} = \frac{e\mathcal{E}\Delta t}{\pi\hbar}$$

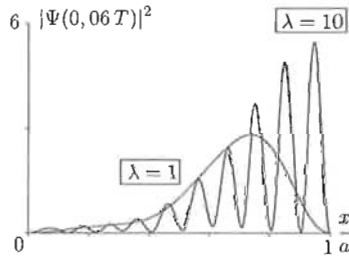


Figure 15.34: Module carré de l'état de l'électron à  $t = \frac{6T}{100}$  après la pulse, pour deux valeurs de  $\lambda$ . Quand le choc est faible la densité est peu structurée ; au contraire, un choc violent provoque des interférences entre les ondes déjà réfléchies et celles qui vont l'être (voir fig. 15.35).

La fonction d'onde à l'instant  $t$  est :

$$\Psi(x, t) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sum_{n=1}^{+\infty} A_{1 \rightarrow n} e^{-in^2\omega_1 t} \sin \frac{n\pi x}{a} \quad (0 \leq x \leq a) ,$$

où  $\omega_1 = \frac{\pi^2\hbar}{2ma^2}$ . C'est une fonction périodique (c'est encore une série de Gauss) de période  $T = \frac{2\pi}{\omega_1} = \frac{4ma^2}{\pi\hbar}$ . Si  $K \sim \frac{\pi}{a}$ , la distribution de probabilité est peu structurée, puisque peu d'états sont effectivement impliqués ; au contraire, si  $K \gg \frac{\pi}{a}$ ,  $|\Psi(x, t)|^2$  développe des structures que l'on peut comprendre comme des effets d'interférences entre les ondes déjà réfléchies, en avance sur celles qui vont l'être.

En utilisant les résultats de l'appendice du problème 15.3 (voir p. 311), la fonction périodisée  $\Psi_{\text{per}}(x, t)$  associée à  $\Psi(x, t)$  est donnée aussi par :

$$\Psi_{\text{per}}(x, t) = \left( \frac{\pi}{4ia^2\omega_1 t} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\frac{\pi^2}{4a^2\omega_1 t}(x-x')^2} \Psi_{\text{per}}(x', 0) dx'$$

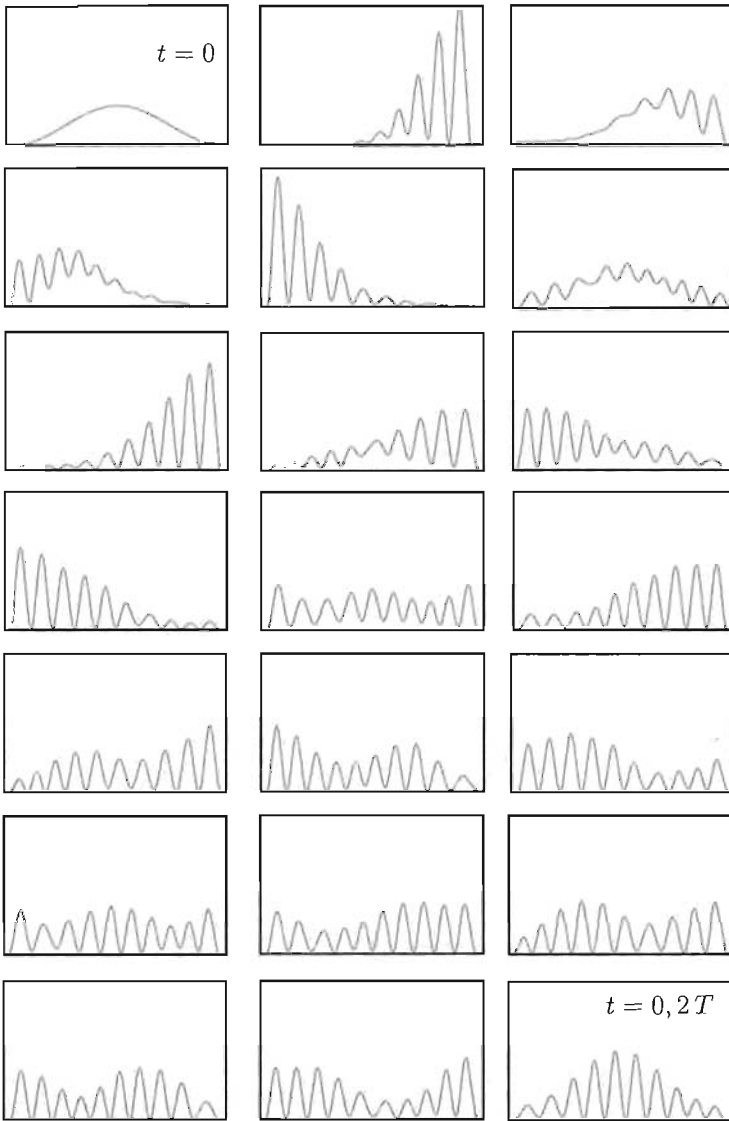


Figure 15.35: Profils successifs de la densité à partir de  $t = 0$  inclus pour  $\lambda = 10$ . Le temps se déroule de gauche à droite et de haut en bas ; l'intervalle entre deux prises de vue est  $1/100^{\text{e}}$  de la période  $T$ .

2. La probabilité  $P_n$  de trouver l'électron dans l'état  $\psi_n(x)$  à un instant  $t > 0$  est égale à  $|A_{1 \rightarrow n}|^2$ , soit :

$$P_n = \frac{64}{\pi^2} \lambda^2 \frac{n^2 \cos^2(\lambda + n) \frac{\pi}{2}}{([\lambda^2 - (n+1)^2][\lambda^2 - (n-1)^2])^2} \quad (15.100)$$

3. Indépendamment des éventuelles oscillations dues aux lignes trigonométriques, on voit que  $P_n$  résonne pour  $n \sim \lambda$ , soit pour  $n \sim \frac{\alpha K}{\pi}$ ; ceci se comprend bien et signifie que  $\frac{\hbar^2 K^2}{2m}$ , ordre de grandeur (jusqu'à plus ample précision) de l'énergie donnée à l'électron par le champ est voisine de  $\frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$ , qui n'est autre que l'énergie du  $n^{\text{e}}$  état du puits. Quand  $\lambda \lesssim 1$ , les  $P_n$  forment une distribution monotone décroissante avec  $n$ . Au contraire, si  $\lambda \gg 1$ , la distribution présente un maximum en  $n \sim \lambda$ , et a des ailes variant comme  $n^{-8}$ .

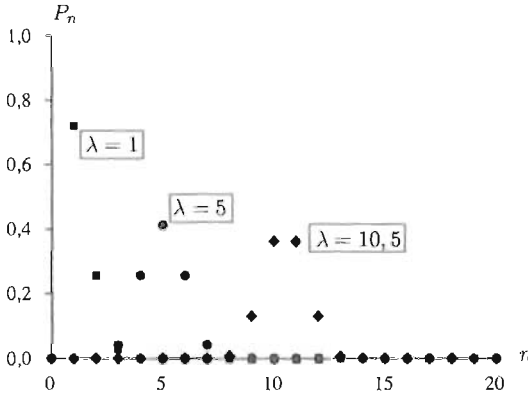


Figure 15.36: Distribution des probabilités  $P_n$  (voir (15.100)) pour  $\lambda = 1, 5$  et  $10,5$ .

4. Si  $\lambda$  est un entier  $n_0$ , la formule ci-dessus est indéterminée pour  $n_0 \pm 1$ . Ce cas limite s'éclucide en posant  $\lambda = n_0 - 1 + \varepsilon$  et en examinant la limite  $\varepsilon \rightarrow 0$ . Avec cette paramétrisation, l'amplitude  $A_{1 \rightarrow n_0-1}$  s'écrit :

$$A_{1 \rightarrow n_0-1} \simeq -\frac{8}{\pi} (n_0 - 1) \frac{n_0}{[4n_0][2(n_0 - 1)\varepsilon]} \times \begin{cases} i \cos \frac{(n_0-1+\varepsilon)\pi}{2} & \text{si } n_0 \text{ est pair} \\ \sin \frac{(n_0-1+\varepsilon)\pi}{2} & \text{si } n_0 \text{ est impair} \end{cases}$$

À la limite, on trouve  $A_{1 \rightarrow n_0 \pm 1} = \frac{(-1)^{n_0}}{2}$ , soit  $P_{n_0 \pm 1} = \frac{1}{4}$ . C'est bien ce que l'on peut voir sur la figure 15.36 : pour  $\lambda = 5$ , les deux probabilités  $P_4$  et  $P_6$  valent chacune  $\frac{1}{4}$ .

5. L'énergie est une constante du mouvement tant que  $H$  ne dépend pas du temps : elle prend donc deux valeurs constantes, l'une à  $t < 0$  égale à  $E_1 = \left(\frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}\right)_{n=1}$ , l'autre à  $t > 0$ , constante et égale à sa valeur en  $t = 0_+$ . Pour calculer celle-ci, on écrit  $E(t=0_+) = \langle \Psi(0_+) | \frac{p^2}{2m} | \Psi(0_+) \rangle$  (voir (15.99)), soit  $E(t > 0) = \langle \psi_1 | e^{-ikx} \frac{p^2}{2m} e^{ikx} | \psi_1 \rangle$  ;

l'élément de matrice est  $-\frac{\hbar^2}{2m} \int_0^a \psi_1(x) e^{-ikx} [-K^2 \psi_1 + 2iK \psi_1'(x) + \psi_1''(x)] e^{ikx} dx$ . La première intégrale donne  $\frac{\hbar^2 K^2}{2m}$ , la deuxième est nulle (heureusement !), la troisième donne  $E_1$ , d'où  $E(t > 0) = E_1 + \frac{\hbar^2 K^2}{2m}$ , dont l'interprétation est évidente.

Si  $K = \sqrt{n_0^2 - 1} \frac{\pi}{a}$ , l'énergie moyenne après le pulse coïncide avec celle de l'un des états propres du puits, mais cela ne signifie évidemment pas que l'état à un instant  $t > 0$  est cet état propre ! L'énergie est dispersée, avec un écart quadratique fini puisqu'il est donné par une série dont le terme général varie comme  $\sim n^{-4}$ .

Au contraire, l'impulsion n'est pas une constante du mouvement (la particule se réfléchit sur les murs de la boîte). Le calcul de sa moyenne est facile à  $t = 0_+$  :

$$\langle p \rangle(0_+) = \langle \psi_1 | e^{-ikx} p e^{ikx} | \psi_1 \rangle ;$$

l'élément de matrice est  $-i\hbar \int_0^a \psi_1(x) e^{-ikx} [iK \psi_1(x) + \psi_1'(x)] e^{ikx} dx$  ; le premier terme vaut  $\hbar K$ , et le second est nul, d'où  $\langle p \rangle(t = 0_+) = \hbar K$ , dont l'interprétation est évidente :  $\hbar K$  est l'impulsion donnée à l'électron par le champ électrique.

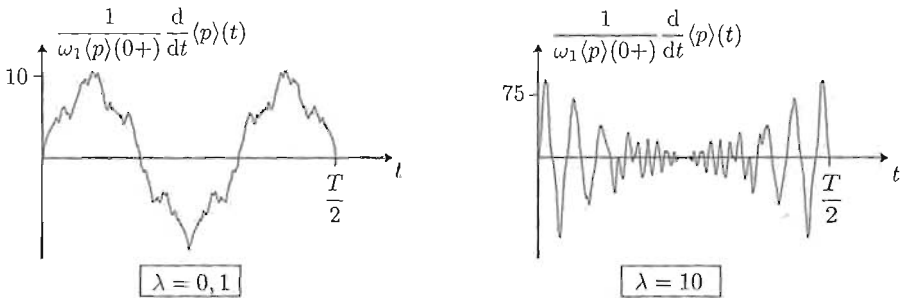


Figure 15.37: Dérivée de la valeur moyenne de l'impulsion, comptée en unité  $\omega_1 \langle p \rangle(0)$ . Exprimée dans l'unité naturelle  $\frac{\hbar \omega_1}{a}$ , la dérivée croît bien plus vite avec  $\lambda$ .

La valeur moyenne à un instant quelconque est  $\langle p \rangle(t) = \langle \Psi(t) | p | \Psi(t) \rangle$ , et est donnée par l'expression :

$$\langle p \rangle(t) = \sum_{n, n'=1}^{+\infty} A_{1 \rightarrow n}^* A_{1 \rightarrow n'} \langle \psi_n | p | \psi_{n'} \rangle e^{i(n^2 - n'^2) \omega_1 t} ,$$

où l'élément de matrice est :

$$\langle \psi_n | p | \psi_{n'} \rangle = -\frac{2in'\pi\hbar}{a^2} \int_0^a \sin \frac{n\pi x}{a} \cos \frac{n'\pi x}{a} dx = \frac{i\hbar}{a} \frac{[1 - (-1)^{n+n'}] nn'}{n^2 - n'^2} .$$

La figure 15.37 donne la variation de la dérivée de l'impulsion sur une demi-période ; l'aspect rugueux des courbes est évidemment lié au fait que  $\frac{d\langle p \rangle}{dt}$  s'exprime à l'aide d'une (double) série de Gauss. Pour une petite percussion par le champ ( $\lambda \ll 1$ ), la dérivée prend des petites valeurs, correspondant à une faible vitesse initiale. Noter qu'une particule classique aurait une accélération en peigne (alterné) de Dirac, non-nulle au moment des rebonds sur les murs.







difficile de calculer l'énergie moyenne dans l'état  $\Psi(x, t_1 + 0)$ . L'écart quadratique  $\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$  est égal à  $\delta x^2$ ,  $\langle x \rangle = x_0$ , d'où la valeur moyenne  $\langle x^2 \rangle = x_0^2 + \delta x^2$ . Celle de  $\langle p^2 \rangle$  est  $\frac{\hbar^2}{4\delta x^2}$  (voir problème 14.7 avec  $k_0 \mapsto 0$  et  $a \mapsto \delta x$ ), d'où la valeur moyenne de  $H$  :  $\langle \Psi(t_1 + 0) | H | \Psi(t_1 + 0) \rangle = \frac{1}{2} m \omega^2 (x_0^2 + \delta x^2) + \frac{\hbar^2}{8m\delta x^2}$ , soit :

$$\langle E \rangle \equiv \langle \Psi(t_1 + 0) | H | \Psi(t_1 + 0) \rangle = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{\Delta x^2} (x_0^2 + \delta x^2) + \frac{\Delta x^2}{\delta x^2} \right] E_0$$

On note que plus la mesure est précise ( $\delta x$  petit), plus l'énergie moyenne est grande : plus la fonction  $\Psi(x, t_1 + 0)$  est fine, plus elle implique effectivement un grand nombre d'états propres. Pour une mesure de position "infiniment" précise, soit  $\delta x \ll x_0$ ,  $\Delta x, P \simeq 2 \frac{\delta x}{\Delta x} e^{-\frac{x_0^2}{2\Delta x^2}}$ , qui tend vers zéro comme le rapport  $\frac{\delta x}{\Delta x}$ .

Posant  $\alpha = \frac{\delta x}{\Delta x}$ , la probabilité  $P$  peut s'exprimer à l'aide de l'énergie moyenne et du rapport des largeurs  $\alpha$  :

$$P = \frac{2\alpha}{1 + \alpha^2} e^{-\frac{1}{1 + \alpha^2} \left( \frac{\langle E \rangle}{E_0} - \frac{1 + \alpha^4}{2\alpha^2} \right)}$$

Si  $\delta x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \equiv \Delta x$  ( $\alpha = 1$ ), l'état initial est la gaussienne fondamentale tradatée de  $x_0$ , soit  $\psi_0(x - x_0)$ , et alors  $P = e^{-\frac{1}{2} \left( \frac{\langle E \rangle}{E_0} - 1 \right)}$  : la probabilité tend exponentiellement vers zéro en fonction de l'énergie moyenne. Si de surcroît  $x_0 = 0$ ,  $\langle E \rangle = E_0$  et  $P = 1$  : c'est normal puisqu'alors  $\Psi(x, t_1 + 0)$  n'est autre que  $\psi_0(x)$ .

## 16.4 Dynamique d'un oscillateur

Soit un oscillateur harmonique linéaire chargé (masse  $m$ , charge  $q > 0$ , pulsation  $\omega$ ) ; les états propres du Hamiltonien  $H$  sont désignés par  $\psi_n(x) \equiv \langle x | \psi_n \rangle$ .

1. Écrire les équations du mouvement de Heisenberg pour la coordonnée  $x$  et pour l'impulsion  $p$ .
2. Intégrer ces équations et exprimer  $x_H(t)$  et  $p_H(t)$  en fonction des opérateurs  $x$  et  $p$  de Schrödinger. Comparer au cas classique.
3. En déduire les valeurs moyennes à l'instant  $t$  de  $x$ ,  $x^2$ ,  $p$  et  $p^2$  et des écarts quadratiques en fonction des valeurs moyennes initiales, celles-ci étant fixées par la donnée d'un état initial  $|\Psi(0)\rangle$ .
4. Calculer ces valeurs moyennes en prenant :

$$\langle x | \Psi(0) \rangle = C e^{-\frac{\alpha}{2} x^2} e^{ik_0 x} \quad (\alpha > 0, k_0 \in \mathbb{R}) \quad (16.1)$$

Examiner le cas particulier  $k_0 = 0$  et  $\alpha = m\omega/\hbar$  ; expliquer le résultat.

5. On se place maintenant dans l'image de Schrödinger. Donner  $|\Psi(t)\rangle$  sous la forme d'un développement en série et en déduire l'expression formelle de la valeur moyenne à l'instant  $t$  d'une observable  $A$  quelconque. Estimer brièvement la lourdeur du calcul explicite qui fournirait finalement  $\langle A \rangle(t)$ . Observer que pour l'oscillateur harmonique, la valeur moyenne de toute observable dans n'importe quel état sera toujours une fonction strictement périodique du temps : de quelle particularité du spectre de  $H$  cette propriété est-elle une conséquence ? Un paquet d'ondes harmonique s'étale-t-il au cours du temps ?
6. L'oscillateur étant dans son état fondamental  $\psi_0(x)$ , à  $t = 0$ , on applique soudainement un champ électrique  $\mathcal{E}$  parallèle à l'axe d'oscillation. La nouvelle position d'équilibre est en  $x_0 = q\mathcal{E}/(m\omega^2)$  (équilibre des forces de rappel et électrique) et les nouveaux états propres sont les fonctions  $\psi_n(x - x_0)$ .
- (a) Exprimer  $\Psi(x, t=0)$  à l'aide de l'opérateur translation  $\mathcal{T}(x_0)$  et de  $\psi_0(x - x_0)$ .
- (b) Écrire  $\mathcal{T}(x_0)$  en fonction de  $a$  et de  $a^\dagger$  et utiliser la formule de Glauber pour factoriser les exponentielles (poser  $\lambda = \sqrt{m\omega/(2\hbar)} x_0$ ).
- (c) En déduire la probabilité  $P_n$  de trouver l'oscillateur déplacé dans l'état d'énergie  $E_{n,\mathcal{E}}$  lors d'une mesure de l'énergie à  $t > 0$ . Tracer le graphe des  $P_n$  en fonction de  $n$  selon que  $\lambda$  est petit ou grand devant 1.

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

1. Les équations du mouvement de Heisenberg pour la coordonnée  $x$  et pour l'impulsion  $p$  se trouvent sans peine :

$$\boxed{\frac{dx_H}{dt} = \frac{p_H}{m} \quad \frac{dp_H}{dt} = -m\omega^2 x_H}$$

2. En éliminant  $p_H$ , il vient  $\frac{d^2 x_H}{dt^2} + \omega^2 x_H = 0$ , d'où  $x_H(t) = A \cos \omega t + B \sin \omega t$ , où  $A$  et  $B$  sont des *opérateurs* constants. Faisant  $t = 0$ , on obtient  $A = x$  puis, après une dérivation en temps,  $B = \frac{p}{m\omega}$ ,  $x$  et  $p$  étant les opérateurs au sens de Schrödinger, coïncidant à  $t = 0$  avec leurs homologues selon Heisenberg, d'où :

$$\boxed{x_H(t) = x \cos \omega t + \frac{p}{m\omega} \sin \omega t}$$

$p_H(t)$  s'en déduit suivant  $p_H(t) = m \frac{dx_H}{dt}$ , soit :

$$\boxed{p_H(t) = -m\omega x \sin \omega t + p \cos \omega t}$$

Ces expressions sont formellement identiques à leurs équivalents classiques, en conséquence du fait que toutes les équations du mouvement, qu'elles soient classiques ou quantiques, sont *linéaires* par rapport aux deux variables dynamiques.

3. Les valeurs moyennes à l'instant  $t$  de  $x$  et  $p$  s'obtiennent immédiatement en fonction des valeurs initiales,  $\langle x \rangle$  et  $\langle p \rangle$ , calculées avec l'état de départ prescrit,  $|\Psi(0)\rangle$  :

$$\langle x \rangle(t) = \langle x \rangle \cos \omega t + \frac{\langle p \rangle}{m\omega} \sin \omega t \quad \langle p \rangle(t) = -m\omega \langle x \rangle \sin \omega t + \langle p \rangle \cos \omega t$$

Pour obtenir les écarts quadratiques il faut prendre le carré de  $x_H(t)$  et de  $p_H(t)$ , puis retrancher le carré des moyennes  $\langle x \rangle(t)$  et  $\langle p \rangle(t)$ . On trouve ainsi :

$$\Delta x^2(t) = \cos^2 \omega t \Delta x^2 + \frac{\sin^2 \omega t}{(m\omega)^2} \Delta p^2 + \frac{\sin 2\omega t}{2m\omega} [\langle xp + px \rangle - 2\langle x \rangle \langle p \rangle]$$

$$\Delta p^2(t) = \cos^2 \omega t \Delta p^2 + (m\omega)^2 \sin^2 \omega t \Delta x^2 - \frac{1}{2} m\omega \sin 2\omega t [\langle xp + px \rangle - 2\langle x \rangle \langle p \rangle]$$

4. Avec  $\langle x|\Psi(0)\rangle = C e^{-\frac{\alpha}{2}x^2} e^{ik_0x}$ , la normalisation exige  $C^2 \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = 1$ , et on a (voir problème 14.7 p. 276 avec  $a \rightarrow \frac{1}{2\alpha}$ ) :

$$\langle x \rangle = 0, \quad \Delta x^2 = \frac{1}{2\alpha}, \quad \langle p \rangle = \hbar k_0, \quad \langle p^2 \rangle = (\hbar k_0)^2 + \frac{\alpha}{2} \hbar^2.$$

On voit sans calcul que  $\langle xp \rangle$  est imaginaire pur (et *fini*) ; comme  $xp + px$  est hermitique, sa moyenne est donc forcément nulle. D'où :

$$\langle x \rangle(t) = \frac{\hbar k_0}{m\omega} \sin \omega t \quad \langle p \rangle(t) = \hbar k_0 \cos \omega t$$

$$\Delta x^2(t) = \frac{1}{2\alpha} \cos^2 \omega t + \frac{\hbar^2 \alpha}{2(m\omega)^2} \sin^2 \omega t \quad \Delta p^2(t) = \frac{m\hbar\omega}{2} \cos^2 \omega t + \frac{(m\omega)^2}{2\alpha} \sin^2 \omega t$$

Les écarts quadratiques ne dépendent pas de  $k_0$ , qui est associé à un mouvement de dérive à vitesse constante : d'un repère fixe ou d'un repère en translation uniforme, on voit la même loi d'élargissement du paquet d'ondes. Si  $\alpha = \frac{m\omega}{\hbar}$ , ils sont constants puisque (à la dérive près) l'état est l'état stationnaire associé au fondamental de l'oscillateur.

5. Dans la description de Schrödinger, l'état à l'instant  $t$  est de la forme :

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{n=0}^{+\infty} c_n e^{-i(n+\frac{1}{2})\omega t} |\psi_n\rangle,$$

où les  $|\psi_n\rangle$  sont les vecteurs propres de  $H$ , et avec  $c_n = \langle \psi_n | \Psi(0) \rangle$ . L'expression formelle de la valeur moyenne à l'instant  $t$  d'une observable  $A$  quelconque est donc :

$$\langle A \rangle(t) = \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{n'=0}^{+\infty} c_n^* c_{n'} e^{i(n-n')\omega t} \langle \psi_n | A | \psi_{n'} \rangle$$

Le calcul de cette moyenne exigerait d'une part de calculer effectivement tous les éléments de matrice  $\langle \psi_n | A | \psi_{n'} \rangle$ , puis de resommer la série. On note que, quelle que soit l'observable  $A$ , la série est une série de Fourier : la somme est donc une fonction  $T$ -périodique, avec  $T = \frac{2\pi}{\omega}$ . Ceci est une conséquence directe du fait que les niveaux propres de  $H$  sont *équidistants*<sup>1</sup>, chacun d'entre eux étant séparé de ses voisins de la quantité constante  $\hbar\omega$ . La périodicité assure que tout paquet d'ondes revient à l'identique quand  $t \rightarrow t + T$ , et ne saurait donc s'étaler. Physiquement, c'est le potentiel de confinement (ici harmonique) qui borne les écarts quadratiques. Rappelons également que pour l'oscillateur harmonique, le théorème d'Ehrenfest est *exact* dans toutes les situations (i.e. quel que soit l'état initial).

6. L'oscillateur étant dans son état fondamental  $\psi_0(x)$  à  $t = 0$ , l'application soudaine d'un champ électrique  $\mathcal{E}$  parallèle à l'axe d'oscillation déplace la position d'équilibre de  $x = 0$  en  $x = x_0 = \frac{q\mathcal{E}}{m\omega^2}$  (équilibre des forces de rappel et électrique) ; la constante de rappel ne changeant pas, les nouveaux états propres sont juste les fonctions translatées de  $x_0$ , soit les fonctions  $\psi_n(x - x_0) \equiv \psi_{n,\mathcal{E}}(x)$  ; les énergies propres sont  $E_{n,\mathcal{E}} = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega - \frac{(q\mathcal{E})^2}{2m\omega^2}$ .

- (a) L'opérateur translation  $T(x_0) = e^{i\frac{p}{\hbar}x_0}$  transforme une fonction (analytique)  $f(x)$  en  $f(x - x_0)$ , comme on le voit en développant l'exponentielle et en reconnaissant la série de Taylor de  $f(x - x_0)$  centrée en  $x_0$ . On peut donc écrire :

$$\Psi(x, 0) \equiv \psi_0(x) = T^\dagger(x_0)\psi_0(x - x_0) = T^\dagger(x_0)\psi_{0,\mathcal{E}}(x) = e^{-i\frac{p}{\hbar}x_0}\psi_0(x - x_0)$$

- (b) On sait que  $p = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}(a^\dagger - a)$ , d'où :

$$T(x_0) = e^{\lambda(a^\dagger - a)}$$

avec  $\lambda = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}x_0 = \frac{q\mathcal{E}}{\sqrt{2m\hbar\omega^3}}$ . La formule de Glauber permet alors d'écrire  $T(x_0)$  des deux façons :

$$T(x_0) = e^{-\frac{\lambda^2}{2}} e^{\lambda a^\dagger} e^{-\lambda a} = e^{\frac{\lambda^2}{2}} e^{-\lambda a} e^{\lambda a^\dagger} \quad (16.2)$$

- (c) La probabilité  $P_n$  de trouver l'oscillateur déplacé dans l'état d'énergie  $E_{n,\mathcal{E}}$  lors d'une mesure de l'énergie à  $t > 0$  est  $|\langle \psi_{n,\mathcal{E}} | \Psi(0) \rangle|^2$ , soit  $|\langle \psi_{n,\mathcal{E}} | \psi_0 \rangle|^2$ , ou encore  $|\langle \psi_{n,\mathcal{E}} | T^\dagger(x_0) | \psi_{0,\mathcal{E}} \rangle|^2$ . L'élément de matrice est :

$$\langle \psi_{n,\mathcal{E}} | (e^{-\frac{\lambda^2}{2}} e^{\lambda a^\dagger} e^{-\lambda a})^\dagger | \psi_{0,\mathcal{E}} \rangle = e^{-\frac{\lambda^2}{2}} \langle \psi_{n,\mathcal{E}} | e^{-\lambda a^\dagger} e^{\lambda a} | \psi_{0,\mathcal{E}} \rangle .$$

<sup>1</sup>Une telle propriété est suffisante mais nullement nécessaire pour que la somme d'une série soit une fonction périodique. L'exemple du puits infini en témoigne (voir problème 15.3). Toute série (convergente !) du genre :

$$\sum_{n \in \mathbb{Z}} c_n e^{in\alpha\omega t}$$

où  $\alpha$  est un entier positif, a pour somme une fonction  $T$ -périodique avec  $T = \frac{2\pi}{\omega}$ . Les séries de Gauss correspondent au cas  $\alpha = 2$ .

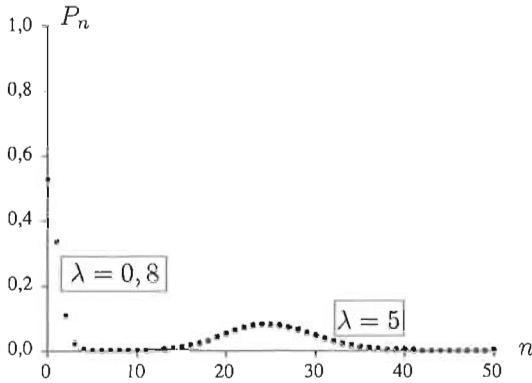


Figure 16.1: Distributions des probabilités  $P_n$  pour deux valeurs de  $\lambda = \frac{q\mathcal{E}}{\sqrt{2m\hbar\omega^3}}$ .

C'est cette expression qu'il est astucieux d'utiliser, puisque  $a|\psi_{n,\mathcal{E}}\rangle = 0$ , de sorte que  $e^{\lambda a}|\psi_{0,\mathcal{E}}\rangle = |\psi_{0,\mathcal{E}}\rangle$  ; développant  $e^{-\lambda a^\dagger}$  en série, il vient :

$$\langle\psi_{n,\mathcal{E}}|(e^{-\frac{\lambda^2}{2}} e^{\lambda a^\dagger} e^{-\lambda a})^\dagger|\psi_{0,\mathcal{E}}\rangle = e^{-\frac{\lambda^2}{2}} \langle\psi_{n,\mathcal{E}}|\sum_{m=0}^{+\infty} \frac{(-\lambda)^m}{m!} a^{\dagger m}|\psi_{0,\mathcal{E}}\rangle .$$

Comme  $a^{\dagger m}|\psi_{0,\mathcal{E}}\rangle = \sqrt{m!}|\psi_{m,\mathcal{E}}\rangle$ , l'élément de matrice vaut :

$$e^{-\frac{\lambda^2}{2}} \sum_{m=0}^{+\infty} \frac{(-\lambda)^m}{\sqrt{m!}} \langle\psi_{n,\mathcal{E}}|\psi_{m,\mathcal{E}}\rangle = e^{-\frac{\lambda^2}{2}} \frac{(-\lambda)^n}{\sqrt{n!}} ,$$

en raison de  $\langle\psi_{n,\mathcal{E}}|\psi_{m,\mathcal{E}}\rangle = \delta_{nm}$ . Prenant le module au carré, on trouve  $P_n$  :

$$P_n = e^{-\lambda^2} \frac{\lambda^{2n}}{n!}$$

C'est une distribution de Poisson de paramètre  $\lambda^2$ . Si  $\lambda \lesssim 1$  (champ modéré ou faible), les  $P_n$  sont des fonctions monotones décroissantes de  $n$ , le maximum ( $\lesssim 1$ ) survenant en  $n = 0$ . Au contraire, si  $\lambda \gg 1$ , la distribution est diffuse, centrée en  $n_{\max} \sim \lambda^2$ , avec un maximum de l'ordre de  $\frac{1}{\sqrt{2\pi}\lambda}$  (voir fig. 16.1).

Ces diverses propriétés peuvent toutes se déduire du fait que  $\frac{P_{n+1}}{P_n} = \frac{\lambda^2}{n+1}$ .

La signification physique de la dépendance des  $P_n$  selon les valeurs de  $\lambda$  est claire : la probabilité est maximum pour l'état déplacé dont l'énergie  $E_{n,\mathcal{E}}$  est telle que  $(n + \frac{1}{2})\hbar\omega - \frac{q^2\mathcal{E}^2}{2m\omega^2} \sim \frac{1}{2}\hbar\omega$ , soit  $n \sim \frac{q^2\mathcal{E}^2}{2m\hbar\omega^3} \equiv \lambda^2$  - voir notamment la courbe  $\lambda = 5$  de la figure 16.1).

<sup>2</sup>Utiliser la formule de Stirling.

## 16.5 Oscillateur confiné sur $\mathbb{R}_+$

Une particule de masse  $m$  à une dimension est soumise d'une part à un potentiel harmonique pour  $x > 0$  et d'autre part à une barrière totalement réfléchissante située en  $x = 0$ . L'énergie potentielle  $V(x)$  est donc :

$$V(x) = \begin{cases} +\infty & \text{si } x < 0 \\ \frac{1}{2}m\omega^2x^2 & \text{si } x > 0 \end{cases} . \tag{16.3}$$

Il s'agit de trouver les états propres,  $\tilde{\psi}_\nu$ ,  $\nu = 0, 1, 2, \dots$ . Dans toute la suite, on désigne par  $\psi_n$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) l'un des états propres normalisés de l'oscillateur harmonique ordinaire.

1. Existe-t-il des états propres non-liés ?
2. Combien vaut  $\tilde{\psi}_\nu(x) \quad \forall x < 0$  ?
3. Combien vaut  $\tilde{\psi}_\nu(x = 0)$  ?
4. La dérivée  $\psi'_\nu$  est-elle continue en  $x = 0$  ?
5. Justifier la relation suivante :

$$\tilde{\psi}_\nu(x) = C \psi_{n=2\nu+1}(x) \quad \forall x > 0 , \tag{16.4}$$

où  $C$  désigne la constante de normalisation.

6. Quelle est l'énergie propre  $E_\nu$  de l'état  $\tilde{\psi}_\nu$  ?
7. Calculer la constante  $C$ .
8. Donner l'allure de la densité de probabilité de l'état fondamental de l'oscillateur confiné par la barrière.
9. La barrière a-t-elle un effet stabilisant ou déstabilisant ?

===== ?  $\tilde{\psi}$  ?  $\tilde{\psi}$  ?  $\tilde{\psi}$  ?  $\tilde{\psi}$  ?  $\tilde{\psi}$  ?  $\tilde{\psi}$  ?  $\tilde{\psi}$  ?  $\tilde{\psi}$  ?  $\tilde{\psi}$  ?  $\tilde{\psi}$  ? =====

1. Pour la même raison que pour l'oscillateur harmonique ordinaire, il n'existe que des états liés (potentiel divergeant à l'infini).
2. La barrière interdit à la particule de pénétrer dans la région  $x < 0$ , en conséquence  $\tilde{\psi}_\nu(x) = 0 \quad \forall x < 0$ .
3. L'obligation de continuité impose  $\tilde{\psi}_\nu(x = 0) = 0$ .
4. La dérivée  $\psi'_\nu$  n'est nullement tenue à être continue. L'expérience du puits infini montre bien qu'elle est finie en  $x = 0+$ , et nulle pour  $x < 0$  ; c'est toujours le cas en présence d'un saut *infini* de potentiel. La dérivée n'est donc pas continue en  $x = 0$ .

5. Les états propres de l'oscillateur harmonique ordinaire sont soit pairs, soit impairs ; avec la numérotation habituelle,  $\psi_n$  a la parité  $(-1)^n$  ( $n \in \mathbb{N}$ ). Par nature, et parce que toutes les fonctions propres sont continues partout, tous les états impairs ont une fonction nulle en  $x = 0$ .

Dans la région  $x > 0$ , l'équation propre en présence de la barrière est strictement la même que pour l'oscillateur conventionnel. Les fonctions propres impaires de celui-ci,  $\psi_{2p+1}$ ,  $p \in \mathbb{N}$  d'une part satisfont l'équation aux fonctions propres, d'autre part satisfont la condition aux limites spécifique liée à la barrière, soit  $\psi(0) = 0$ . En vertu du théorème de Cauchy - Lipchitz, ce sont *les seules* solutions de l'oscillateur confiné sur  $\mathbb{R}_+$ . D'où  $\tilde{\psi}_0(x) = \psi_1(x)$ ,  $\tilde{\psi}_1(x) = \psi_3(x)$ , et plus généralement :

$$\tilde{\psi}_\nu(x) = C \psi_{n=2\nu+1}(x) \quad (x > 0, \nu \in \mathbb{N})$$

L'état fondamental  $\tilde{\psi}_{\nu=0}(x)$  ne s'annule pas à distance finie, comme il se doit ; le premier état excité  $\tilde{\psi}_{\nu=1}(x)$  s'annule une fois, etc.

6. L'énergie propre  $E_\nu$  de l'état  $\tilde{\psi}_\nu$  est  $(2\nu + 1 + \frac{1}{2})\hbar\omega$ , soit :

$$E_\nu = (2\nu + \frac{3}{2})\hbar\omega$$

7. La constante de normalisation  $C$  prend en compte le fait que l'intégrale de  $|\tilde{\psi}_\nu(x)|^2$  doit être calculée sur  $\mathbb{R}_+$  et non pas sur  $\mathbb{R}$ , d'où  $C = \sqrt{2}$ . En définitive, les fonctions propres normalisées sur  $\mathbb{R}_+$  sont donc :

$$\tilde{\psi}_\nu(x) = 2^{-\nu} [(2\nu + 1)!]^{-1/2} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} H_{2\nu+1} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x\right) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2}$$

8. La fonction d'onde fondamentale est tracée sur la figure 16.2.

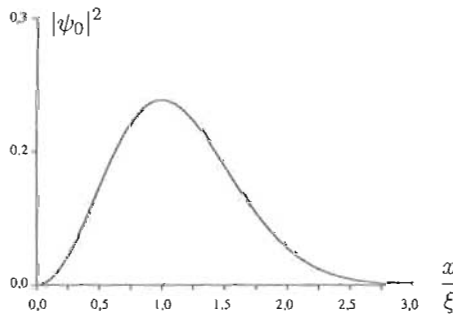


Figure 16.2: Densité  $|\tilde{\psi}_0|^2$  de l'état fondamental de l'oscillateur confiné ( $\xi = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$ ).

9. On a  $E_0 = \frac{3}{2}\hbar\omega$  : clairement l'état fondamental est plus haut en énergie que celui de l'oscillateur ordinaire. En outre, l'écart entre deux niveaux consécutifs est  $2\hbar\omega$  ; enfin, le  $n^{\text{e}}$  niveau de l'oscillateur confiné est plus haut en énergie de  $(n + 1)\hbar\omega$  par rapport au  $n^{\text{e}}$  niveau de l'oscillateur ordinaire. Manifestement, la barrière a un effet *déstabilisant* – c'est un fait général (pour un autre exemple, voir problème 15.8 p. 333).

## 16.6 Expansion ou compression soudaine d'un oscillateur

À un instant pris comme origine, la constante de raideur d'un oscillateur harmonique change soudainement, la pulsation passant de  $\omega$  à  $\lambda\omega$  ( $\lambda > 0$ ). On note  $\psi_{n\lambda}(x)$  les états propres associés à la pulsation  $\lambda\omega$ . Avant le changement, l'oscillateur est dans son état fondamental.

1. Expliquer pourquoi l'état à l'instant  $t > 0$  peut être sous la forme :

$$\Psi(x, t) = \sum_{n \in \mathbb{N}} c_n e^{-i\lambda(n + \frac{1}{2})\omega t} \psi_{n\lambda}(x) . \quad (16.5)$$

2. Écrire l'expression intégrale des coefficients  $c_n$ . Que peut-on dire des coefficients d'indice impair ?
3. En utilisant une représentation intégrale des polynômes de Hermite, calculer les coefficients d'indice pair ; vérifier que la norme de la fonction d'onde est inchangée.
4. Calculer la valeur moyenne de l'énergie à  $t > 0$ .
5. Quelle est la probabilité  $P_n$  de trouver l'énergie  $(n + \frac{1}{2})\lambda\omega$  à  $t > 0$  ?
6. En utilisant les équations de Heisenberg, trouver les écarts quadratiques de la position et de l'impulsion à  $t > 0$ .

(Pour plus de détails, voir [22])

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

Il s'agit d'étudier la dynamique d'un oscillateur quand la constante de ressort change soudainement à un certain instant pris comme origine des temps. Ce changement se traduit formellement par les deux expressions de  $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\Omega^2(t)x^2$  avec :

$$\Omega(t) = \begin{cases} \omega & \forall t < 0 \\ \lambda\omega & \forall t > 0 \end{cases} .$$

soit  $H = H_0 + W(x, t)$  avec  $H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2$  et  $W(x, t) = \theta(t)\frac{1}{2}m(\lambda^2 - 1)\omega^2x^2$ . L'énergie moyenne est une constante du mouvement, et prend la même valeur  $E_-$  à tout

instant  $t < 0$ , et la même valeur  $E_+$  à tout instant  $t > 0$  ; ces valeurs sont distinctes puisque  $W(x, t)$  est pair en  $x$ .

Si  $\lambda > 1$ , le ressort devient plus dur, les fonctions propres étant plus ramassées et les niveaux d'énergie (toujours équidistants) seront moins denses, et inversement. On retrouve l'image donnée dans le Tome I, fig. 16.1, où l'action de raidir le potentiel distend le spectre, toutes choses égales par ailleurs.

1. Les états propres  $\psi_{n\lambda}(x)$  du puits harmonique déformé forment une base complète sur laquelle on peut décomposer l'état à l'instant  $t$  issu de l'état initial  $\psi_0(x)$  ; les énergies propres à  $t > 0$  sont  $E_{n,\lambda} = (n + \frac{1}{2})\lambda\hbar\omega$ . L'état à l'instant  $t$  est donc :

$$\Psi(x, t) = \sum_{n \in \mathbb{N}} c_n e^{-i(n+\frac{1}{2})\lambda\omega t} \psi_{n\lambda}(x) \quad , \quad c_n = \langle \psi_{n\lambda} | \Psi(0) \rangle = \langle \psi_{n\lambda} | \psi_0 \rangle \quad .$$

2. L'expression intégrale des coefficients est  $c_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{n,\lambda}(x)\psi_0(x) dx$ . L'état initial étant pair, tous les coefficients  $c_n$  d'indice impair sont nuls (intégrale nulle par symétrie) :  $c_{2p+1} = 0 \forall p \in \mathbb{N}$ .
3. Dans la suite, on pose  $\xi \stackrel{\text{déf}}{=} \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x$ . La fonction propre  $\psi_{n,\lambda}$  est :

$$\psi_{n,\lambda}(x) = \left(\frac{m\lambda\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} (2^n n!)^{-1/2} H_n(\sqrt{\lambda}\xi) e^{-\lambda\xi^2/2} \quad .$$

L'expression de  $c_n$  est donc :

$$c_n = \left(\frac{m\sqrt{\lambda}\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} (2^n n!)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} H_n(\sqrt{\lambda}\xi) e^{-\lambda\xi^2/2} e^{-\xi^2/2} d\xi \quad .$$

En posant  $\xi = \frac{\xi'}{\sqrt{\lambda}}$ , on obtient :

$$c_n = \frac{1}{\lambda^{1/4} \pi^{1/2} \sqrt{2^n n!}} \int_{-\infty}^{+\infty} H_n(\xi') e^{-\frac{1}{2}(1+\frac{1}{\lambda})\xi'^2} d\xi'$$

Comme  $H_n$  est un polynôme, cette intégrale existe toujours, quel que soit  $\lambda > 0$  donné ; plus précisément,  $c_n$  est une fonction analytique de  $\lambda$  pour tout  $\lambda$  tel que<sup>3</sup>  $\Re \frac{1}{\lambda} > -1$ , ce qui est assuré par le fait que, physiquement,  $\lambda$  est positif. Plus généralement, toute expression de  $c_n$  peut être immédiatement prolongée dans toute la région  $-\pi < \text{Arg}(1 + \frac{1}{\lambda}) < +\pi$  si besoin est, le résultat général sous-jacent étant  $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-zu^2} du = \sqrt{\pi} z^{-1/2}$  où la racine carrée a pour coupure le demi-axe réel négatif.

Pour calculer effectivement  $c_n$ , on introduit la représentation intégrale :

$$H_n(\xi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{\xi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} (-2iu)^n e^{-u^2+2i\xi u} du \quad ,$$

<sup>3</sup>Cette contrainte peut d'ailleurs être assouplie en modifiant le contour d'intégration dans l'intégrale de définition de  $c_n$ . En d'autres termes, la frontière essentielle de la fonction  $c_n(\lambda)$  est au-delà.

et on reporte dans l'expression ci-dessus de  $c_n$  ; effectuant alors l'intégration sur  $\xi$ , il vient :

$$c_n = \frac{1}{\lambda^{1/4} \pi^{1/2} \sqrt{2^n n!}} \left( \frac{2\lambda}{1-\lambda} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} (-2iu)^n e^{-\frac{1+\lambda}{1-\lambda} u^2} du .$$

Comme brièvement expliqué plus haut, cette expression, légitime de toute évidence pour  $\lambda < 1$ , garde son sens quel que soit  $\lambda \in \{\mathbb{C} \setminus [1, +\infty[\mathbb{R}]\}$  ; ses valeurs pour  $\lambda \in [1, +\infty[\mathbb{R}]$  s'obtenant par passage à la limite  $\Im\lambda \rightarrow 0$  (autrement dit, la coupure de l'intégrale et celle du préfacteur s'annihilent mutuellement).

Il suffit de calculer les coefficients  $c_{2p}$ , qui impliquent une intégrale classique :

$$I_p \stackrel{\text{def}}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} u^{2p} e^{-\mu u^2} du = (-1)^p \frac{\partial^p}{\partial \mu^p} \frac{\sqrt{\pi}}{\mu^{1/2}} ,$$

avec  $\mu = \frac{1+\lambda}{1-\lambda}$ . Tous calculs faits, on obtient :

$$c_{2p} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{(2p)!}} \frac{\lambda^{1/4}}{\sqrt{1+\lambda}} 1.3.5 \dots (2p-1) \left( \frac{\lambda-1}{\lambda+1} \right)^p \quad (16.6)$$

Si  $\lambda \rightarrow 1$ ,  $c_{2p}$  tend vers  $\delta_{p0}$ , comme il se doit. Noter que la position de  $\lambda$  par rapport à 1 conditionne le signe des coefficients. Si  $\lambda > 1$ , ils sont tous positifs, si  $\lambda < 1$ , leur signe alterne de l'un à l'autre. Cette propriété traduit le fait que les fonctions propres  $\psi_{n,\lambda}$  sont plus ramassées si  $\lambda > 1$  (et inversement). Comme l'état  $\psi_{n=0}$  est alors relativement plus diffus, on doit recourir à des coefficients tous positifs pour représenter convenablement ses ailes.

Vérifions que la norme de la fonction d'onde est bien égale à 1. Pour cela, il faut calculer la somme  $S$  définie comme suit :

$$\langle \Psi(0) | \Psi(0) \rangle = \frac{2\sqrt{\lambda}}{1+\lambda} \sum_{p=0}^{+\infty} \frac{1}{(2p)!} [1.3.5 \dots (2p-1)]^2 \left( \frac{1-\lambda}{1+\lambda} \right)^{2p} \equiv \frac{2\sqrt{\lambda}}{1+\lambda} S .$$

Le coefficient dans  $S$  peut s'écrire de façon plus agréable :

$$\frac{1}{(2p)!} [1.3.5 \dots (2p-1)]^2 = \frac{1}{(2p)!} \left[ \frac{(2p)!}{2.4.6 \dots 2p} \right]^2 = \frac{(2p)!}{(2^p p!)^2} = 2^{-2p} C_{2p}^p .$$

En posant  $\alpha = \frac{1-\lambda}{1+\lambda}$ , la somme  $S$  est  $\sum_{p=0}^{+\infty} C_{2p}^p \left(\frac{\alpha}{2}\right)^{2p}$  ; pour la calculer, une méthode est la suivante. On écrit  $S$  sous la forme d'une double sommation avec un symbole de Kronecker compensateur :  $S = \sum_{p=0}^{+\infty} C_{2p}^p \left(\frac{\alpha}{2}\right)^{2p} \sum_{q=0}^{2p} C_{2p}^q \delta_{pq}$  et on représente  $\delta_{pq}$  par une intégrale :  $\delta_{pq} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(p-q)\phi} d\phi$ . Le report conduit à :

$$S = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \sum_{p=0}^{+\infty} \left(\frac{\alpha}{2}\right)^{2p} (e^{i\phi} + e^{-i\phi})^{2p} ;$$

la série géométrique se resomme (noter que  $|\alpha| < 1$  quel que soit  $\lambda$ ) et conduit à l'intégrale classique  $\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\phi}{1-\alpha^2 \cos^2 \phi}$ , que l'on calcule par résidus en posant  $e^{i\phi} = z$ ,

ou par des moyens plus élémentaires (mais autrement plus laborieux !) puisque l'intégrand est une fraction rationnelle de lignes trigonométriques ; d'une façon ou d'une autre, on trouve que l'intégrale vaut  $\frac{1}{\sqrt{1-\alpha^2}}$ . Comme  $1 - \alpha^2 = \frac{4\lambda}{(1+\lambda)^2}$ , on obtient finalement  $S = \frac{1+\lambda}{2\sqrt{\lambda}}$ , assurant que  $\langle \Psi(0) | \Psi(0) \rangle = 1$ .

4. Comme affirmé dans le paragraphe introductif de ce problème, la valeur moyenne de l'énergie ne change pas au cours du temps, une fois l'oscillateur déformé ; on peut donc trouver sa valeur à tout  $t > 0$  en la calculant à  $t = 0+$  ; l'expression intégrale de  $E_+ \equiv \langle \Psi(0+) | H | \Psi(0+) \rangle$  est :

$$E_+ = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} e^{-\xi^2/2} \left[ \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m(\lambda\omega)^2 x^2 \right] e^{-\xi^2/2} .$$

Le terme cinétique vaut  $\frac{1}{2} \frac{\hbar\omega}{2}$  ; le terme potentiel a pour moyenne  $\lambda^2 \frac{1}{2} \frac{\hbar\omega}{2}$ , d'où :

$$E_+ = \frac{1}{4}(1 + \lambda^2)\hbar\omega \iff \Delta E \stackrel{\text{def}}{=} E_+ - E_- = \frac{1}{4}(\lambda^2 - 1)\hbar\omega$$

L'énergie augmente d'autant plus que l'oscillateur est comprimé ; s'il est détendu, l'énergie est abaissée.

C'est aussi un bon exercice de calculer cette énergie en partant du développement de l'état à  $t = 0+$  ; s'y prenant ainsi, il vient :

$$E_+ = \frac{2\lambda^{1/2}}{1 + \lambda} \sum_{p=0}^{+\infty} \frac{[1.3.5 \dots (2p-1)]^2}{(2p)!} \alpha^{2p} \left(2p + \frac{1}{2}\right) \lambda \hbar\omega .$$

On a  $\frac{2\lambda^{1/2}}{1+\lambda} = \sqrt{1-\alpha^2}$ , d'une part ; d'autre part, le terme  $\frac{1}{2}$  venant de  $(2p + \frac{1}{2})$  est en facteur de la somme qui représente la norme carrée de  $|\Psi(0)\rangle$ . On obtient ainsi :

$$E = \lambda \hbar\omega \left[ \frac{1}{2} + \sqrt{1-\alpha^2} \sum_{p=0}^{+\infty} 2p C_{2p}^p \left(\frac{\alpha}{2}\right)^{2p} \right] .$$

La somme dans le crochet est :

$$\frac{\alpha}{2} 2 \frac{d}{d\alpha} \sum_{p=1}^{+\infty} C_{2p}^p \left(\frac{\alpha}{2}\right)^{2p} = \alpha \frac{d}{d\alpha} \frac{1}{\sqrt{1-\alpha^2}} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha^2)^{3/2}} ,$$

d'où  $E_+ = \lambda \hbar\omega \frac{1+\alpha^2}{2(1-\alpha^2)} = \frac{1}{4}(1 + \lambda^2)\hbar\omega$ , en conformité avec le résultat ci-dessus.

Il s'agit bien ici d'un cas où le changement de  $H$  change la valeur de l'énergie, au contraire de ce qui se passe pour une particule dans un puits infini soudainement dilaté (voir problème 15.3 p. 304), ou pour un oscillateur chargé soudainement soumis à un champ électrique (voir problème 16.4 p. 380).

5. La probabilité  $P_n$  de trouver l'énergie  $(n + \frac{1}{2})\lambda\omega$  à  $t > 0$  est égale à  $|c_n|^2$  ; elle est nulle si  $n$  est impair. Si  $n = 2p$  :

$$P_{2p} = \frac{2\lambda^{1/2}}{1 + \lambda} \frac{(2p)!}{(2^p p!)^2} \left(\frac{\lambda - 1}{\lambda + 1}\right)^{2p}$$

$P_{2p}$  est une fonction uniformément décroissante de  $p$  ; en effet, on a

$$P_{2p+2} = \frac{p + \frac{1}{2}}{p + 1} \left( \frac{\lambda - 1}{\lambda + 1} \right)^2 P_{2p} < P_{2p} .$$

À  $p$  fixé,  $P_{2p}$  est une fonction croissante de  $\lambda$  quand  $\lambda > 1$ .

6. La dynamique décrite par les équations de Heisenberg a été traitée dans le problème 16.4, p. 380 : il suffit de recopier les résultats alors obtenus en substituant  $\omega \rightarrow \lambda\omega$  là où il faut<sup>4</sup> et  $\alpha \rightarrow \frac{m\omega}{\hbar}$ . On obtient ainsi :

$$\Delta x^2(t) = \frac{\hbar}{2m\omega} (\cos^2 \lambda\omega t + \frac{1}{\lambda^2} \sin^2 \lambda\omega t) , \quad \Delta p^2(t) = \frac{m\hbar\omega}{2} (\cos^2 \lambda\omega t + \lambda^2 \sin^2 \lambda\omega t) .$$

On peut aussi examiner la limite  $\lambda \rightarrow 0$ , qui correspond à la situation examinée dans le problème 16.2 p. 378. Dans cette limite, on trouve  $\Delta x^2(t) = \frac{\hbar}{2m\omega} (1 + \omega^2 t^2)$ , comme obtenu dans ce problème. Quant à l'écart quadratique de l'impulsion, il devient constant : la particule devenant libre à  $t > 0$ , les valeurs moyennes de son impulsion ne changent pas au cours du temps.

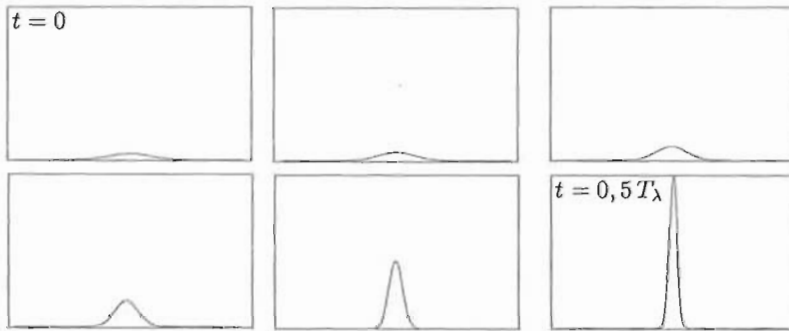


Figure 16.3: Évolution sur une demi-période ( $0 \leq t \leq 0,5T_\lambda$ ) du profil de densité  $|\Psi(x, t)|^2$  de l'oscillateur raidi, avec  $\lambda = 5$ . Le temps court de gauche à droite et de haut en bas. L'intervalle de temps entre deux instantanés est égal à  $1/10^e$  de période. On note le fort rétrécissement du paquet d'ondes pour  $t =$  une demi-période, image éphémère, mais périodique, du fort raidissement.

■ Complément

Il est tout à fait possible d'obtenir une expression fermée pour la fonction d'onde à l'instant  $t$  ; une première méthode, un peu laborieuse, consiste à sommer la série :

$$\Psi(x, t) = \sum_{n \in \mathbb{N}} c_n \psi_{n, \lambda}(x) e^{-i(n + \frac{1}{2})\lambda\omega t} ,$$

<sup>4</sup>Les valeurs initiales  $\Delta x^2(0)$  et  $\Delta p^2(0)$  sont inchangées par rapport au problème 16.4 puisque dans les deux situations analysées l'état de départ est la gaussienne fondamentale de l'oscillateur inaltéré :  $\Delta x^2(0) = \frac{\hbar}{2m\omega}$ ,  $\Delta p^2(0) = \frac{m\hbar\omega}{2}$ .

où les  $c_n$  sont donnés en (16.6). La sommation s'effectue sans peine en suivant une méthode analogue à celle décrite plus haut pour vérifier la norme de  $\Psi(x, 0)$ .

Une autre voie plus directe consiste à utiliser le propagateur de l'oscillateur harmonique (voir Tome I, section 16.4, notamment (I-16.146)) – et c'est d'ailleurs une bonne illustration de la puissance de cet objet. Ici, ce propagateur s'écrit :

$$U(x, t; x', 0) = \sqrt{\frac{m\lambda\omega}{2i\pi\hbar \sin \lambda\omega t}} e^{i\frac{m\lambda\omega}{2\hbar \sin \lambda\omega t} [(x^2 + x'^2) \cos \lambda\omega t - 2xx']},$$

et la fonction d'onde à l'instant  $t$ , compte tenu de l'état initial, a pour expression :

$$\Psi(x, t) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \int_{-\infty}^{+\infty} U(x, t; x', 0) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x'^2} dx'.$$

L'intégrale est gaussienne, et se fait un peu péniblement mais sans difficulté. On trouve :

$$\Psi(x, t) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{\cos \lambda\omega t + \frac{i}{\lambda} \sin \lambda\omega t}} e^{-\frac{1+i\lambda \tan \lambda\omega t}{1+\frac{i}{\lambda} \tan \lambda\omega t} \frac{m\omega}{2\hbar} x^2}$$

Pour  $\lambda=1$ , cette expression donne  $e^{-i\frac{\omega t}{2}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2}$ , comme il se doit. On en déduit la densité de probabilité :

$$|\Psi(x, t)|^2 = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{1 - (1 - \lambda^{-2}) \sin^2 \lambda\omega t}} e^{-\frac{m\omega}{\hbar} \frac{x^2}{1 - (1 - \lambda^{-2}) \sin^2 \lambda\omega t}}.$$

Il s'agit d'un paquet gaussien de largeur  $\Delta x^2(t) = \frac{\hbar}{2m\omega} [1 - (1 - \lambda^{-2}) \sin^2 \lambda\omega t]$  : le paquet "respire" à la période  $T_\lambda = \frac{\pi}{\lambda\omega}$ , sa largeur  $\Delta x(t)$  variant entre  $\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}$  et  $\frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}$  (voir fig. 16.3) ; quand le ressort est rendu beaucoup plus raide ( $\lambda \gg 1$ ), le paquet d'ondes est très fin aux demi-périodes où tels que  $\lambda\omega t_n = (n + \frac{1}{2})\pi$  ; comme  $|\Psi(0, t_n)|^2 = \lambda \frac{m\omega}{\pi\hbar}$ , la densité est dilatée d'un facteur  $\lambda$  par rapport à sa valeur  $\frac{m\omega}{\pi\hbar}$  aux périodes entières. ■

## 16.7 Oscillateur harmonique forcé

Il s'agit d'étudier la dynamique d'un oscillateur harmonique soumis à un champ variable  $V(t) = V_0 f(t)(a + a^\dagger)$ ,  $f(t)$  désignant une fonction numérique du temps. Le Hamiltonien peut donc s'écrire :

$$H(t) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 + g\hbar\omega f(t)(a + a^\dagger) \equiv H_0 + V(t), \quad (16.7)$$

$g$  désignant une constante de couplage sans dimension. Donner un exemple physique de cette situation.

1. Dans cette partie, on établit quelques résultats concernant l'opérateur d'évolution  $U(t, t_0)$  (Tome I, chapitre 14, (I-14.17)). Pour trois opérateurs  $X, Y$  et  $Z$ , on note :

$$[X, Y] \equiv C_X Y, \quad [X, [Y, Z]] \equiv C_X C_Y Z, \quad \text{etc.} \quad (16.8)$$

(a) Soit  $A(t)$  un opérateur dépendant du paramètre  $t$ . Utiliser la formule de Snider (voir éq.(14.42) p. 295) pour démontrer :

$$\frac{d}{dt} e^{A(t)} = (A' + \frac{1}{2!} C_A A' + \frac{1}{3!} C_A^2 A' + \dots) e^{A(t)}, \quad (16.9)$$

où  $A' \equiv \frac{dA}{dt}$ .

(b) On écrit  $U(t, t_0) = e^{A(t, t_0)}$  : trouver une propriété de l'opérateur  $A(t, t_0)$ . Combien vaut  $A(t_0, t_0)$  ? Établir l'équation différentielle satisfaite par  $A(t, t_0)$  sachant que :

$$\frac{z}{e^z - 1} = 1 - \frac{1}{2} z + \sum_{n \in \mathbb{N}^*} (-1)^{n+1} \frac{B_n}{(2n)!} z^{2n}, \quad (16.10)$$

où les  $B_n$  sont des nombres appelés *nombres de Bernoulli*.

(c) On cherche maintenant  $A(t, t_0)$  sous la forme d'une série :

$$A = A_1 + A_2 + \dots, \quad (16.11)$$

où  $A_n$  est d'ordre  $\mathcal{O}(H^n)$ . En posant  $\chi_t \stackrel{\text{def}}{=} (i\hbar)^{-1} H(t)$ , donner les expressions de  $A_1$  et  $A_2$  et décrire brièvement la structure du terme  $A_n$ . Montrer que la série de  $A$  tronquée à tout ordre restitue un opérateur d'évolution (approché) qui est unitaire [23].

2. On applique les résultats ci-dessus au cas de l'oscillateur forcé défini en (16.7).

(a) Soit  $U_0$  l'opérateur d'évolution associé à  $H_0$ . Posant  $U(t, t_0) \stackrel{\text{def}}{=} U_0(t, t_0) \tilde{U}(t, t_0)$ , écrire l'équation différentielle satisfaite par  $\tilde{U}(t, t_0)$ .

(b) On pose  $\tilde{U} = e^A$ . Calculer explicitement  $A$  à l'aide des deux fonctions  $\alpha(t, t_0)$  et  $\beta(t, t_0)$  définies comme suit :

$$\alpha(t, t_0) \stackrel{\text{def}}{=} g\omega \int_{t_0}^t dt_1 e^{i\omega t_1} f(t_1), \quad (16.12)$$

$$\beta(t, t_0) \stackrel{\text{def}}{=} (g\omega)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \sin \omega(t_1 - t_2) f(t_1) f(t_2). \quad (16.13)$$

Donner l'expression finale de  $U(t, t_0)$ .

(c) L'oscillateur étant dans son état fondamental  $|n = 0\rangle$  en  $t = t_0$ , écrire le développement de  $|\Psi(t)\rangle$  sur la base propre de  $H_0$ . En déduire les probabilités  $P_n$  de passage de  $|n = 0\rangle$  en  $t_0 = -\infty$  à  $|n\rangle$  en  $t = +\infty$  ; quelle est la loi de distribution des  $P_n$  ?

- (d) On fait le choix  $f(t) = 1/\cosh \gamma t$ . Préciser la signification physique du paramètre  $\gamma$ . Calculer  $\alpha$  (penser au théorème des résidus). Étudier la variation de  $\alpha$  en fonction de  $\gamma$ .
- (e) Dédurre de ce qui précède les probabilités  $P_n$ . Tracer le graphe de quelques  $P_n$  en fonction de  $\gamma$ .
- (f) On choisit maintenant  $f(t) = \gamma/(\omega \cosh \gamma t)$ . Calculer  $\alpha$  et les  $P_n$  en fonction de  $\gamma$ . Discuter en particulier :
- i.  $\gamma \rightarrow 0$  (montée et descente adiabatique) ;
  - ii.  $\gamma \rightarrow +\infty$  (perturbation à la Dirac).

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? ? =====

Le but de ce problème est de montrer que l'on sait définir un opérateur d'évolution unitaire à tout ordre de la série de perturbation tronquée, et de l'appliquer à un cas simple où la série s'arrête d'elle-même à un ordre fini. On pourra faire, le cas échéant, la comparaison avec ce que donne la théorie conventionnelle des perturbations dépendant du temps, exposée dans le Tome II, chapitre 24. Il s'agit ici de l'un des très rares cas où l'on sait calculer exactement l'opérateur d'évolution avec un Hamiltonien dépendant du temps ; c'est dire les vertus exemplaires de ce problème, qui fournit en outre l'exemple d'une perturbation capable de *fabriquer un état cohérent*, quand l'oscillateur est initialement dans son état fondamental.

Un exemple de la situation décrite dans l'énoncé est un oscillateur harmonique chargé (charge  $q$ ) soumis à un champ électrique variable  $\mathcal{E}(t)$ . En effet, le couplage en pareil cas est  $-q\mathcal{E}x$  et comme  $x \propto (a + a^\dagger)$ , on obtient bien un terme dépendant du temps de la forme introduite.

1. (a) La formule de Snider peut s'écrire :

$$\frac{d}{dt}e^{A(t)} = \int_0^1 dx e^{xA(t)} \frac{dA}{dt} e^{-xA(t)} e^{A(t)} .$$

Le produit des trois opérateurs  $e^{xA(t)} \frac{dA}{dt} e^{-xA(t)}$  se développe comme suit (on en a vu déjà plusieurs exemples, notamment dans la question 4. du problème 13.3 p. 248) :

$$e^{xA(t)} \frac{dA}{dt} e^{-xA(t)} = \frac{dA}{dt} + x[A, \frac{dA}{dt}] + \frac{x^2}{2!} [A, [A, \frac{dA}{dt}]] + \dots$$

En reportant dans l'intégrale ci-dessus, et en effectuant l'intégration sur  $x$ , on obtient ( $A' \equiv \frac{dA}{dt}$ ) :

$$\frac{d}{dt}e^{A(t)} = \left( A' + \frac{1}{2!} [A, A'] + \frac{1}{3!} [A, [A, A']] + \dots \right) e^{A(t)} ,$$

soit, avec les définitions de l'énoncé :

$$\frac{d}{dt} e^{A(t)} = \left( A' + \frac{1}{2!} C_A A' + \frac{1}{3!} C_A^2 A' + \dots \right) e^{A(t)} ,$$

ce que l'on peut aussi écrire formellement :

$$\boxed{\frac{d}{dt} e^{A(t)} = \frac{e^{C_A} - 1}{C_A} A'(t) e^{A(t)}}$$

On note au passage que cette expression de la dérivée d'un opérateur exponentiel est fort complexe, comparée à son équivalent pour une fonction numérique ; formellement, la limite "classique" s'obtient en faisant tendre  $C_A$  vers zéro, ce qui restitue la formule élémentaire  $\frac{d}{dt} e^{f(t)} = f'(t) e^{f(t)}$ .

- (b) Si on écrit l'opérateur d'évolution  $U(t, t_0)$  sous la forme  $e^{A(t, t_0)}$ , l'opérateur  $A(t, t_0)$  doit être anti-hermitique ( $A^\dagger = -A$ ) pour assurer l'unitarité de  $U(t, t_0)$  ; clairement, il faut  $A(t_0, t_0) = 0$ .

L'équation différentielle satisfaite par  $A(t, t_0)$  se déduit de  $i\hbar \frac{\partial U}{\partial t} = H U$ , et s'écrit  $\frac{d}{dt} e^A = \frac{1}{i\hbar} H e^A$ . Compte tenu des définitions précédentes, cette équation prend la forme  $\frac{e^{C_A} - 1}{C_A} A' = \frac{1}{i\hbar} H$ , soit :

$$\boxed{A'(t) = \frac{1}{i\hbar} \frac{C_A}{e^{C_A} - 1} H \equiv \frac{1}{i\hbar} \left( 1 - \frac{1}{2} C_A + \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^{n+1} \frac{B_n}{(2n)!} C_A^{2n} \right) H}$$

- (c) En posant  $A = A_1 + A_2 + \dots$  où  $A_n$  est d'ordre  $\mathcal{O}(H^n)$ , et en comptant les puissances, on a la chaîne d'équations :

$$A'_1 = \frac{H}{i\hbar} , \quad A'_2 = -\frac{1}{2} C_{A_1} \frac{H}{i\hbar} , \quad A'_3 = -\frac{1}{2} C_{A_2} \frac{H}{i\hbar} + \frac{B_1}{2!} C_{A_1}^2 \frac{H}{i\hbar} , \dots$$

Avec  $\chi_t \stackrel{\text{def}}{=} (i\hbar)^{-1} H$ , les expressions de  $A_1$  et  $A_2$  sont :

$$\boxed{A_1(t, t_0) = \int_{t_0}^t \chi_{t_1} dt_1 \quad A_2(t, t_0) = -\frac{1}{2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 [\chi_{t_2}, \chi_{t_1}]}$$

D'une façon générale, la structure de  $A_n$  est complexe : c'est une combinaison linéaire d'intégrales  $n$ -uples, portant sur des commutateurs multiples d'ordre  $n$ .

Par construction, la série de  $A$  tronquée à tout ordre est antihermitique, et donc restitue un opérateur d'évolution (approché) qui est unitaire<sup>5</sup>.

2. Dans la suite, on applique les résultats ci-dessus au cas de l'oscillateur forcé.

<sup>5</sup>La série de perturbation conventionnelle, tronquée à un ordre fini, conduit à un opérateur d'évolution (approché) qui n'est plus unitaire – d'où l'intérêt de la présente formulation.

(a) Si  $U_0$  est l'opérateur d'évolution associé à  $H_0$ , et si on pose :

$$U(t, t_0) \stackrel{\text{déf}}{=} U_0(t, t_0) \tilde{U}(t, t_0) ,$$

on voit immédiatement que  $\tilde{U}(t, t_0)$  satisfait l'équation différentielle

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{U}}{\partial t} = V_I(t) \tilde{U} ,$$

où  $V_I(t) \stackrel{\text{déf}}{=} U_0^\dagger(t) V(t) U_0(t)$  est appelé *représentation-interaction* de l'opérateur  $V(t)$ .

(b) On pose maintenant  $\tilde{U} = e^A$  ; les opérateurs  $A_1$  et  $A_2$  satisfont :

$$A_1(t, t_0) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 V_I(t_1) , \quad A_2(t, t_0) = \frac{1}{2\hbar^2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 [V_I(t_2), V_I(t_1)] .$$

Ici,  $V_I(t) = g\hbar\omega f(t) e^{i\omega t(a^\dagger a + \frac{1}{2})} (a + a^\dagger) e^{-i\omega t(a^\dagger a + \frac{1}{2})}$ , qui vaut ( $N = a^\dagger a$ ) :

$$V_I(t) = g\hbar\omega f(t) (e^{i\omega t N} a e^{-i\omega t N} + e^{i\omega t N} a^\dagger e^{-i\omega t N}) .$$

Maintenant :

$$e^{i\omega t N} a^\dagger e^{-i\omega t N} = a^\dagger + i\omega t [N, a^\dagger] + \frac{1}{2!} (i\omega t)^2 [N, [N, a^\dagger]] + \dots$$

Comme  $[N, a^\dagger] = a^\dagger$ , le développement se resomme pour donner  $e^{i\omega t} a^\dagger$ . De même,  $e^{i\omega t N} a e^{-i\omega t N} = e^{-i\omega t} a$ , d'où  $V_I(t) = g\hbar\omega f(t) (e^{-i\omega t} a + e^{i\omega t} a^\dagger)$ . Cela étant, on a :

$$A_1(t) = -ig\omega \int_{t_0}^t dt_1 f(t_1) (e^{-i\omega t_1} a + e^{i\omega t_1} a^\dagger) \equiv -i[\alpha(t, t_0) a^\dagger + \alpha^*(t, t_0) a] ,$$

$$A_2(t) = \frac{(g\omega)^2}{2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 f(t_2) f(t_1) [e^{i\omega t_2} a^\dagger + e^{-i\omega t_2} a, e^{i\omega t_1} a^\dagger + e^{-i\omega t_1} a] .$$

Le commutateur se calcule sans peine et on trouve :

$$A_2(t) = (g\omega)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 f(t_2) f(t_1) \sin \omega(t_1 - t_2) \equiv \beta(t, t_0) .$$

On constate que  $A_2$  est un simple scalaire ; il en résulte que tous les termes  $A_{n \geq 3}$  de la série donnant  $A$  sont ici identiquement nuls, et l'expression *exacte* de l'opérateur d'évolution :

$$U(t, t_0) = e^{\frac{1}{i\hbar} H_0(t-t_0)} e^{-i[\alpha(t, t_0) a^\dagger + \alpha^*(t, t_0) a] + i\beta(t, t_0)}$$

La formule de Glauber permet d'écrire  $e^{-i(\alpha a^\dagger + \alpha^* a)} = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} e^{-\alpha a^\dagger} e^{-\alpha^* a}$ , d'où une autre forme, utile pour la suite :

$$U(t, t_0) = e^{\frac{1}{i\hbar} H_0(t-t_0)} e^{i\beta(t, t_0)} e^{-\frac{1}{2}|\alpha(t, t_0)|^2} e^{-i\alpha(t, t_0) a^\dagger} e^{-i\alpha^*(t, t_0) a}$$

- (c) Sachant que l'oscillateur est dans son état fondamental  $|n=0\rangle$  au démarrage en  $t=t_0$  de la perturbation, le développement de  $|\Psi(t)\rangle$  sur la base propre de  $H_0$ ,  $\{|n\rangle\}_{n\in\mathbb{N}}$  se déduit de  $|\Psi(t)\rangle = U(t, t_0)|0\rangle$ , soit :

$$|\Psi(t)\rangle = e^{\frac{1}{i\hbar}H_0(t-t_0)} e^{i\beta(t, t_0)} e^{-\frac{1}{2}|\alpha(t, t_0)|^2} e^{-i\alpha(t, t_0)a^\dagger} e^{-i\alpha^*(t, t_0)a} |0\rangle .$$

Comme  $a|0\rangle = 0$ , l'action de toute fonction de l'opérateur de destruction,  $F(a)$ , sur le fondamental  $|0\rangle$  est  $F(a)|0\rangle = F(0)|0\rangle$ , d'où en particulier :

$$e^{-i\alpha^*(t, t_0)a} |0\rangle = |0\rangle ;$$

par ailleurs, on sait que  $a^\dagger^n |0\rangle = \sqrt{n!}|n\rangle$ , d'où l'on déduit l'action de l'opérateur  $e^{-i\alpha(t, t_0)a^\dagger}$  après avoir développé l'exponentielle en série entière. Finalement, ayant fait agir tous les opérateurs contenant  $a$  et  $a^\dagger$ , on se retrouve avec une certaine combinaison linéaire d'états  $|n\rangle$ , qui sont propres de  $H_0$ , d'où<sup>6</sup> :

$$|\Psi(t)\rangle = e^{i\beta(t, t_0)} e^{-\frac{1}{2}|\alpha(t, t_0)|^2} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{[-i\alpha(t, t_0)]^n}{\sqrt{n!}} e^{-i(n+\frac{1}{2})\omega(t-t_0)} |n\rangle \quad (16.14)$$

L'amplitude  $A_{1\rightarrow n}$  de la transition  $|0\rangle \rightarrow |n\rangle$  sous l'effet de la perturbation est :

$$A_{1\rightarrow n}(t, t_0) = \langle n|\Psi(t)\rangle = e^{i\beta(t, t_0)} e^{-\frac{1}{2}|\alpha(t, t_0)|^2} \frac{[-i\alpha(t, t_0)]^n}{\sqrt{n!}} e^{-i(n+\frac{1}{2})\omega(t-t_0)} ,$$

d'où  $P_n(t, t_0) = |A_{1\rightarrow n}(t, t_0)|^2 = e^{-|\alpha(t, t_0)|^2} \frac{|\alpha(t, t_0)|^{2n}}{n!}$ , et  $P_n \stackrel{\text{def}}{=} P_n(+\infty, -\infty)$  :

$$P_n = e^{-|\alpha|^2} \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} \quad (16.15)$$

en notant simplement dans toute la suite  $\alpha \stackrel{\text{def}}{=} \alpha(+\infty, -\infty)$ . Il s'agit d'une distribution de Poisson, de paramètre  $|\alpha|^2$ . Comme on l'a vu antérieurement (voir par exemple le problème 16.4 p. 380), si  $|\alpha|^2 \lesssim 1$ , les probabilités  $P_n$  sont ramassées près de  $n=0$  et décroissent avec  $n$ . Au contraire, si  $|\alpha|^2 \gg 1$ , la distribution est plate et diffuse, présentant un maximum vers  $n_{\text{max}} \sim |\alpha|$ , avec  $P_{n_{\text{max}}} \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi}|\alpha|}$ . Ces résultats montrent que l'état obtenu à  $t = +\infty$  par cette perturbation n'est autre que l'état cohérent  $|-\alpha\rangle$ , à une phase près.

La variation de l'espérance de l'énergie entre  $t = \pm\infty$  se calcule aisément à partir de  $\Delta E \stackrel{\text{def}}{=} E(+\infty) - E(-\infty) = \sum_{n=0}^{+\infty} P_n(n + \frac{1}{2})\hbar\omega - \frac{1}{2}\hbar\omega$  ; le calcul donne :

$$\Delta E = |\alpha|^2 \hbar\omega$$

- (d) Avec :

$$f(t) = \frac{1}{\cosh \gamma t} , \quad (16.16)$$

<sup>6</sup>À une phase près,  $|\Psi(t)\rangle$  est donc l'état cohérent  $|-\alpha(t, t_0)\rangle$  ( $\beta(t, t_0)$  est une fonction à valeurs réelles).

le paramètre  $\gamma^{-1}$  caractérise l'échelle temporelle de montée et de descente de la perturbation. Ce choix de  $f(t)$  donne  $\alpha$  :

$$\alpha = g\omega \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{i\omega t}}{\cosh \gamma t} dt \equiv gQ I(Q) ,$$

où  $Q \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\omega}{\gamma}$  et  $I(Q) \stackrel{\text{déf}}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{iQ\tau}}{\cosh \tau} d\tau$ . Avec  $Q$  positif, cette intégrale se calcule en refermant le contour par un demi-cercle à l'infini dans le demi-plan supérieur (le lemme de Jordan est de toute évidence applicable). On ramasse tous les pôles aux zéros de  $\cosh \tau$ , soit  $z_k = i(k + \frac{1}{2})\pi$  ( $k \in \mathbb{N}$ ), où le résidu vaut  $(-i)(-1)^k e^{-(k+\frac{1}{2})\pi Q}$ . On obtient alors une série géométrique qui se resomme immédiatement pour donner  $I(Q) = \frac{\pi}{\cosh \frac{\pi Q}{2}}$  et finalement :

$$\alpha = g \frac{\pi\omega}{\gamma} \frac{1}{\cosh \frac{\pi\omega}{2\gamma}} \tag{16.17}$$

Noter que  $\alpha$  est, au facteur  $g\omega$  près, la transformée de Fourier  $\mathcal{F}[f]$  prise pour la valeur  $\omega$ , pulsation propre de l'oscillateur, et que  $\alpha$  est positif. Si  $\gamma \ll \omega$  (montée et descente très lentes de la perturbation – cas adiabatique),  $\alpha \simeq 2\pi g \frac{\omega}{\gamma} e^{-\frac{\pi\omega}{2\gamma}}$  :  $\alpha$  est exponentiellement petit. À l'inverse, si  $\gamma \gg \omega$ ,  $\alpha \simeq \pi g \frac{\omega}{\gamma}$  :  $\alpha$  tend vers zéro lentement. Le maximum de  $|\alpha|$  survient pour  $\frac{\pi\omega}{2\gamma}$  égal au zéro de  $1 - x \tanh x$ , un nombre  $x_0$  légèrement inférieur<sup>7</sup> à 1,2, ce qui définit la valeur  $\gamma_0 \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\pi\omega}{2x_0}$ . La valeur de  $\alpha$  à son maximum est  $\alpha_{\max} = 2g\sqrt{x_0^2 - 1} \simeq 1,3g$ .

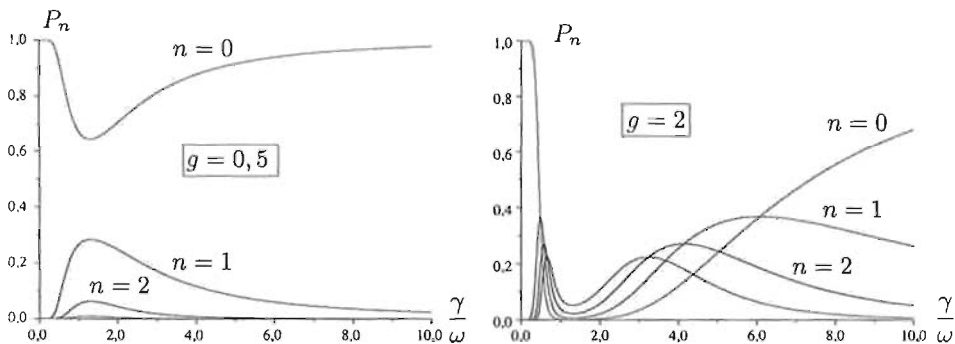


Figure 16.4: Variation des probabilités  $P_n$  avec la fonction  $f(t)$  définie en (16.16). À gauche, couplage faible ; à droite, couplage fort.

(e) Les probabilités  $P_n$  s'obtiennent en partant de leur expression (16.15) et en y injectant la fonction  $\alpha$  trouvée en (16.17).

La variation des  $P_n$  en fonction d'un certain paramètre ( $\gamma$  par exemple) est en général non monotone, et dépend cruciallement de l'allure de  $|\alpha|$  en fonction

<sup>7</sup>On trouve numériquement  $x_0 \simeq 1,19968$ .

de ce paramètre. En effet, par exemple en faisant varier  $\gamma$ , on a :

$$\frac{dP_n}{d\gamma} = \frac{1}{n!} \frac{d|\alpha|^2}{d\gamma} (n - |\alpha|^2) |\alpha|^{2(n-1)} e^{-|\alpha|^2} .$$

Il en résulte que les  $P_{n>0}$  ont des extrema d'une part quand  $|\alpha|^2$  en a un, d'autre part aux solutions de  $n - |\alpha|^2 = 0$ , si elles existent. Si c'est le cas, la valeur de  $P_n$  en son maximum est  $P_{n \max} = e^{-n} \frac{n^n}{n!}$  ; pour les grandes valeurs de  $n$ , la formule de Stirling donne  $P_{n \max} \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi n}}$ .

En particulier, la probabilité de rester dans le fondamental est :

$$P_0 = e^{-\left(\frac{\pi g \omega}{\gamma \cosh \frac{\pi \omega}{2\gamma}}\right)^2} .$$

$P_0$  varie en fonction de  $\gamma$  exactement à l'inverse de  $\alpha$ , et possède donc un minimum en  $\gamma_0$ , égal à  $e^{-4(x_0^2-1)g^2}$  : pour le couplage faible (fig. 16.4, à gauche), ce minimum est peu accusé, entraînant que toutes les probabilités  $P_{n>0}$  sont toujours très petites : tout naturellement, le système a peu de chances de changer d'état, quelle que soit la durée  $\gamma^{-1}$  de la perturbation. Pour le couplage fort (fig. 16.4, à droite), le minimum de  $P_0$  est exponentiellement petit, attestant du fait qu'alors les autres probabilités prennent des valeurs notables, et donne notamment une *inversion de population* entre l'état fondamental et le premier état excité. Leur variation est d'ailleurs non-triviale, présentant (si  $n$  n'est pas trop grand) un premier maximum très aigu pour les valeurs modérées de  $\gamma$ , puis un minimum au maximum de  $\alpha$  (soit  $\gamma = \gamma_0$ , la même valeur quel que soit  $n$ ), suivi d'un autre maximum assez plat pour  $\gamma$  nettement plus grand que  $\omega$ . Les maxima de  $P_{n>0}$  surviennent pour  $\alpha^2 = n$  : pour un  $g$  donné, cette équation n'a de solution que si  $n \leq 4g^2(x_0^2 - 1)$ .

Lorsque  $\gamma \ll \omega$ ,  $P_0 \simeq 1 - 4\pi^2 g^2 \frac{\omega^2}{\gamma^2} e^{-\frac{2\pi\omega}{2\gamma}}$  est exponentiellement proche de 1, d'où le démarrage très plat ; si  $\gamma \gg \omega$ ,  $P_0 \simeq 1 - \pi^2 g^2 \frac{\omega^2}{\gamma^2}$  et tend vers 1 lentement à  $\gamma$  infini, entraînant que toutes les autres probabilités tendent vers zéro lorsque la perturbation est de durée très (infiniment) courte.

(f) Avec :

$$f(t) = \frac{\gamma}{\omega \cosh \gamma t} , \quad (16.18)$$

on trouve  $\alpha = \pi g \frac{1}{\cosh \frac{\pi \omega}{2\gamma}}$ . Quand  $\gamma \ll \omega$ ,  $\alpha \simeq 2\pi g e^{-\frac{\pi \omega}{2\gamma}}$  ; au contraire, si  $\gamma \gg \omega$ ,  $\alpha \simeq \pi g (1 + \frac{\pi^2 \omega^2}{8\gamma^2})$ . Maintenant,  $\alpha$  croît uniformément de 0 à  $\pi g$  quand  $\gamma$  varie de 0 à  $+\infty$  ;  $P_0$  décroît uniformément de 1 à  $e^{-\pi^2 g^2}$ . Toutes les probabilités  $P_{n>0}$  partent de 0, ont toutes un maximum en  $\alpha^2 = n$  et tendent vers  $(\pi g)^{2n} e^{-(\pi g)^{2n}}$  (voir fig. 16.5). En particulier :

- i. dans le cas-limite  $\gamma \rightarrow 0$  (montée et descente adiabatique),  $\alpha \rightarrow 0$  de sorte que  $P_n \rightarrow \delta_{n0}$  quel que soit  $g$  : l'oscillateur reste dans l'état fondamental, son énergie ne change pas ;
- ii. avec  $\gamma \rightarrow +\infty$  (perturbation à la Dirac), le paramètre de la loi de Poisson est  $\alpha^2 = (\pi g)^2$ . Pour le couplage faible, la distribution est piquée en

$n = 0$  ; pour le couplage fort, elle présente un maximum pour  $n$  voisin de  $n_{\max} \sim (\pi g)^2$ , avec  $P_{n_{\max}} \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi^{3/2}g}}$ .

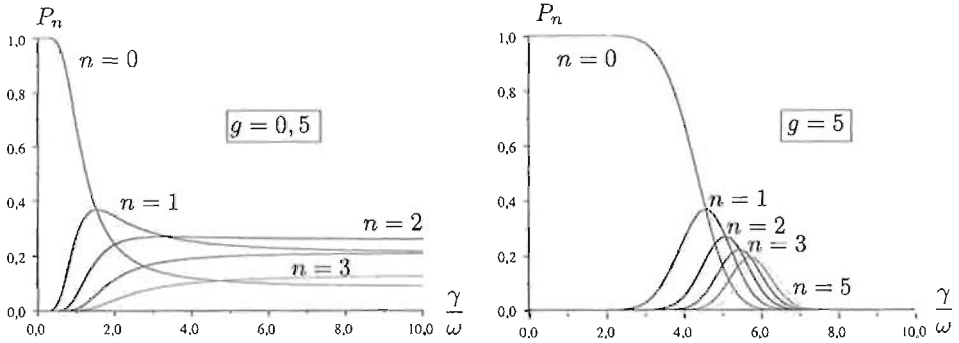


Figure 16.5: Variation des probabilités  $P_n$  avec la fonction  $f(t)$  définie en (16.18), en fonction de l'inverse du temps de montée et de descente de la perturbation. À gauche, couplage faible ; à droite, couplage fort.

■ *Complément*

Pour représenter une perturbation harmonique à  $\omega_e$ , montant et descendant graduellement avec une échelle de temps  $\gamma^{-1}$ , on peut prendre  $f(t) = e^{-\gamma|t|} \cos \omega_e t$  ; dans la limite  $\gamma \ll \omega$ , le système a le temps de compter un très grand nombre de périodes de la perturbation, laquelle lui apparaît comme quasi harmonique.

Avec ce choix, on a  $\alpha = g\omega \left[ \frac{\gamma}{(\omega_e - \omega)^2 + \gamma^2} + \frac{\gamma}{(\omega_e + \omega)^2 + \gamma^2} \right]$ , qui est encore positif. Afin d'exhiber la réaction résonnante de l'oscillateur, supposons dorénavant  $\gamma$  très petit, ce qui revient physiquement à avoir  $\gamma \ll \omega, \omega_e$ , auquel cas la perturbation est de fait quasi harmonique. Noter que, supposant  $\omega_e > 0$ , le deuxième terme (antirésonnant) est toujours très petit.

Pour une perturbation très éphémère ( $\gamma \gg \omega$ ), les premières probabilités prennent une valeur notable quand le couplage est faible, mais toutes sont très petites si le couplage est fort ; au contraire, pour une perturbation montant et descendant lentement ( $\gamma \ll \omega$ ), seule la probabilité  $P_0$  a une valeur notable, que le couplage soit faible ou fort (voir fig. 16.5).

Il s'agit maintenant d'étudier la variation des probabilités  $P_n$  en fonction de la pulsation  $\omega_e$  de la source excitatrice (voir fig. 16.6).  $P_0$  n'a qu'un seul minimum très accusé pour  $\omega_e = \omega$ , correspondant au maximum de  $\alpha^2$  ; comme celui-ci est très aigu ( $\gamma \ll \omega$ ), la valeur de  $P_0$  au minimum est exponentiellement petite. Ce comportement sans surprise correspond à la résonance au sens usuel, l'oscillateur réagissant de façon exaltée et ayant une probabilité quasi-nulle de rester dans son état fondamental.

Plus inattendue, sans doute, est la variation des  $P_{n>0}$ . Comme précédemment, les probabilités ont un maximum<sup>8</sup> en  $\alpha^2 = n$ , et un minimum au maximum de  $|\alpha|$ , lequel survient pour  $\omega_e = \omega$ . Il en résulte que le graphe d'un grand nombre de  $P_{n>0}$  exhibe un doublet très fin de part et d'autre de la résonance "nue" à  $\omega_e = \omega$  ; pour les valeurs de  $n$  telles que  $n \ll g\frac{\omega}{\gamma}$ , le doublet survient aux pulsations  $\omega_{en} \simeq \omega (1 \pm \sqrt{g\frac{\gamma}{n\omega}})$ .

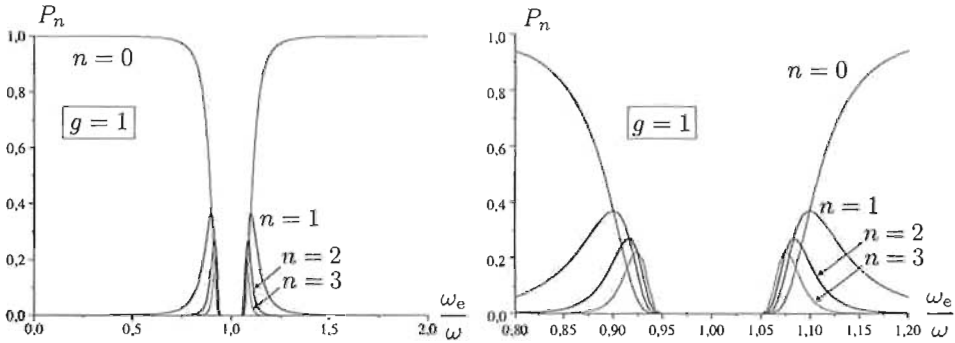


Figure 16.6: Variation des probabilités  $P_n$  en fonction de la pulsation  $\omega_e$  d'une perturbation quasi harmonique ( $\gamma = 0,01\omega$ ) ; l'abscisse est le rapport  $\frac{\omega_e}{\omega}$ . La figure de droite est un agrandissement de la partie centrale où  $\omega_e \sim \omega$  (résonance).

Comme  $\alpha_{\max} = g\frac{\omega}{\gamma} \gg 1$ , la distribution de Poisson est très diffuse, présentant un maximum très plat vers  $n \sim n_{\max} \sim \alpha_{\max}^2 \gg 1$ , avec  $P_{n_{\max}} \simeq \frac{\gamma}{\sqrt{2\pi}g\omega} \ll 1$ . Toutes les probabilités sont très petites en  $\omega_e = \omega$ , mais, en dépit des apparences, leur somme vaut bien 1 comme il se doit (voir fig. 16.6).

Ces résultats sont peu conformes à l'intuition : on aurait plutôt attendu des résonances en  $\omega_e = n\omega$ , correspondant aux transitions  $|0\rangle \rightarrow |n\rangle$ . En fait, lorsque la pulsation de la source  $\omega_e$  est égale à  $\omega$  (résonance fondamentale), la perturbation laisse l'oscillateur dans une combinaison linéaire d'états propres dont les coefficients sont tous très petits, et prépare ainsi l'état cohérent  $|\alpha\rangle$  avec  $\alpha \gg 1$ .

La limite  $\gamma \rightarrow 0$  (perturbation strictement harmonique) semble donner :

$$\alpha = \pi g \omega [\delta(\omega_e - \omega) + \delta(\omega_e + \omega)] ,$$

mais cette recette est trop expéditive, puisque c'est  $\alpha^2$  qui joue le rôle central, et que l'on ne sait pas définir le carré d'une fonction de Dirac (voir la note 5 p. 235). ■

#### ◆ Remarque

Les résultats précédents sont *formellement* très différents de ceux que donnerait une théorie de perturbation dépendant du temps (voir Tome II, chapitre 24). En effet,

<sup>8</sup>Comme le maximum de  $\alpha$  vaut à peu près  $g\frac{\omega}{\gamma} \gg 1$ , un grand nombre de  $P_{n>0}$  ont effectivement deux maxima.

avec une perturbation  $\propto a + a^\dagger$ , et comme cet opérateur n'a d'éléments de matrice non-nul qu'entre deux états  $n$  et  $n \pm 1$ , la théorie de perturbation à l'ordre 1 donne les amplitudes de transitions  $A_{0 \rightarrow n}^{(1)} \propto \delta_{n1}$ , et il faut aller à l'ordre  $k$  en  $g$  pour avoir  $A_{0 \rightarrow n=k}^{(k)} \neq 0$  (la probabilité  $P_n$  est donc proportionnelle à  $g^{2k} \delta_{nk} \equiv g^{2n} \delta_{nk}$ ).

Les différences doivent être relativisées eu égard au fait qu'une théorie de perturbation suppose implicitement un couplage *faible*, de sorte que la comparaison avec le traitement exact effectué dans le problème n'a de sens que dans la limite  $g \ll 1$ , et en considérant les *puissances* successives de  $g$ , associées aux ordres successifs de la série de perturbation. Dans cette limite,  $|\alpha|$  est très petit devant 1, et alors  $P_0 \simeq 1 - |\alpha|^2 \equiv 1 - C^{\text{ste}} g^2$  et  $P_{n>0} = \mathcal{O}(g^{2n})$ , ce qui est conforme, qualitativement, à ce que donne la théorie de perturbation.

Comme dernier exemple, prenons  $f(t) = \theta(t) [1 - e^{-\gamma t}]$ , qui représente une perturbation allumée depuis  $t = 0$  et montant jusqu'à la valeur 1 sur une échelle de temps  $\gamma^{-1}$ . Dans la limite  $t \rightarrow +\infty$ , puis  $\gamma \rightarrow 0$ , la montée est infiniment lente (*adiabatique*). Cette procédure permettra de retrouver dans un cas particulier le théorème de Gell-Mann et Low (Tome II, section 24.6) affirmant que pour une montée adiabatique de  $H_0$  à  $H = H_0 + V$ , le système se retrouve finalement dans un état propre de  $H$  qui, selon ce théorème, n'est pas forcément le fondamental – ici, on trouvera de fait le fondamental de  $H$ . Avec ce choix de  $f(t)$ , on a :

$$\alpha(t, 0) = g\omega \left[ \frac{e^{i\omega t} - 1}{i\omega} - \frac{1 - e^{-(\gamma - i\omega)t}}{\gamma - i\omega} \right].$$

Dans la limite  $t \rightarrow +\infty$ ,  $\alpha(t, 0)$  se comporte comme  $-ig(e^{i\omega t} - 1) - \frac{g\omega}{\gamma - i\omega}$  ; si on prend la limite  $\gamma \rightarrow 0$ , on obtient  $-ig(e^{i\omega t} - 1) - ig = -ige^{i\omega t}$ . Dans la limite  $t \rightarrow +\infty$ , le vecteur d'état est, à la phase  $\beta - \frac{1}{2}\omega t$  près (voir (16.14)) :

$$|\Psi(t \rightarrow +\infty)\rangle = e^{-\frac{1}{2}|-ige^{i\omega t}|^2} \lim_{t \rightarrow +\infty} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{[(-i)(-ige^{i\omega t})]^n}{\sqrt{n!}} e^{-in\omega t} |n\rangle,$$

soit :

$$\boxed{\lim_{t \rightarrow +\infty} |\Psi(t)\rangle = e^{-\frac{1}{2}g^2} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(-g)^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \equiv |\Psi_{\text{adiabatique}}\rangle} \quad (16.19)$$

Or, à  $t = +\infty$ , le nouveau Hamiltonien est  $H_0 + g\hbar\omega(a + a^\dagger) \equiv H_0 + g\sqrt{2m\hbar\omega^3} x$  : c'est un oscillateur dont le point d'équilibre a été déplacé de  $x = 0$  en  $x_0 = -g\sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}}$ , dont les états propres sont les  $\psi_n(x - x_0)$ . Par comparaison avec le problème 16.4, on voit que  $-g$  est le paramètre noté  $\lambda$  dans ce problème, et que l'état construit adiabatiquement, (16.19), n'est autre que le fondamental de  $H$ . C'est donc un cas où, partant du fondamental de  $H_0$ , la montée adiabatique fait passer le système dans le fondamental de  $H$ .  $\blacklozenge$

## 16.8 Intégration de l'exponentielle d'une forme quadratique

Soit la forme quadratique symétrique  $\Phi \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{1 \leq l, m \leq N} a_{lm} x_l x_m$ , supposée définie positive. Montrer que :

$$\int_{\mathbb{R}^N} e^{-\Phi} dx_1 dx_2 \dots dx_N = \frac{\pi^{N/2}}{\sqrt{\text{Det } A}} . \quad (16.20)$$

Quel résultat élémentaire retrouve-t-on pour  $N = 1$  ? Pourquoi est-il nécessaire que  $\Phi$  soit définie positive ?

Savez-vous donner un sens à l'intégrale  $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{ix^2} dx$  ?

===== ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? =====

Soit donc à calculer :

$$I \stackrel{\text{def}}{=} \int_{\mathbb{R}^N} e^{-\Phi} dx_1 dx_2 \dots dx_N .$$

Une forme quadratique symétrique  $\Phi \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{1 \leq l, m \leq N} a_{lm} x_l x_m$  est diagonalisable par une transformation orthogonale (Jacobien égal à 1), faisant passer des variables  $\{x_l\}_{1 \leq l \leq N}$  aux variables  $\{\xi_\alpha\}_{1 \leq \alpha \leq N}$ . En fonction de ces variables, la forme quadratique a donc l'expression  $\Phi = \sum_{\alpha=1}^N \phi_\alpha \xi_\alpha^2$ . Comme  $\Phi$  est supposée définie positive, toutes les valeurs propres  $\phi_\alpha$  sont strictement positives. Une fois effectué le changement des variables  $\{x_l\}_{1 \leq l \leq N} \rightarrow \{\xi_\alpha\}_{1 \leq \alpha \leq N}$ , l'intégrale de l'exponentielle  $e^{-\Phi}$  s'écrit :

$$I = \int_{\mathbb{R}^N} e^{-\Phi} d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_N = \int_{\mathbb{R}^N} e^{-\sum_{\alpha=1}^N \phi_\alpha \xi_\alpha^2} d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_N .$$

L'exponentielle d'une somme étant le produit des exponentielles, les variables se séparent, et l'intégrale devient un produit d'intégrales, chacune de celles-ci impliquant une variable et une seule :

$$I = \prod_{\alpha=1}^N \int_{\mathbb{R}} e^{-\phi_\alpha \xi_\alpha^2} d\xi_\alpha = \prod_{\alpha=1}^N \sqrt{\frac{\pi}{\phi_\alpha}} = \frac{\pi^{N/2}}{\sqrt{\prod_{\alpha=1}^N \phi_\alpha}} .$$

Maintenant, on sait bien que le produit des valeurs propres est un invariant, égal au déterminant de la matrice représentant l'opérateur sur une base quelconque. En définitive, la matrice  $A$  étant donnée, on a bien la formule annoncée :

$$\boxed{\int_{\mathbb{R}^N} e^{-\Phi} dx_1 dx_2 \dots dx_N = \frac{\pi^{N/2}}{\sqrt{\text{Det } A}}} \quad (16.21)$$

Pour  $N = 1$ , on retrouve l'intégrale gaussienne  $I_{\text{Gauss}} \stackrel{\text{def}}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$ .

On peut donner un sens à cette dernière intégrale avec  $a \in \mathbb{C}$ , en l'écrivant  $\int_C e^{-az^2} dz$ , où  $C$  est un contour du plan complexe qui, dans la définition première,

est tout simplement l'axe réel. En déformant le contour d'intégration de façon à ce que la partie réelle  $\Re(az^2)$  soit positive à l'infini, on peut de fait effectuer le prolongement analytique. Ceci est possible tant que l'argument du complexe  $a$  est *strictement* compris entre  $\pm\pi$ , ce que confirme le résultat :

$$I_{\text{Gauss}} = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}$$

la racine carrée complexe ayant pour coupure le demi-axe réel négatif. En prenant  $a = -i$  (qui a pour argument  $-\frac{\pi}{2} \in ]-\pi, +\pi[$ ), on peut ainsi écrire :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{ix^2} dx = \left(\frac{\pi}{-i}\right)^{1/2} \equiv \left(\frac{\pi}{e^{-i\frac{\pi}{2}}}\right)^{1/2},$$

soit finalement :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{ix^2} dx = \sqrt{\pi} e^{+i\frac{\pi}{4}} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} (1 + i)$$

qui redonne les intégrales classiques de Fresnel  $\int_{-\infty}^{+\infty} \cos x^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \sin x^2 dx = \sqrt{\frac{\pi}{2}}$ .

## 16.9 À propos des états cohérents

1. Examiner l'équation aux valeurs propres pour l'opérateur de création,  $a^\dagger|A\rangle = A|A\rangle$  en raisonnant tantôt avec la base  $\{|\psi_n\rangle\}_{n \in \mathbb{N}}$ , tantôt avec l'équation différentielle écrite en représentation- $q$ . Conclusion ?
2. Les états cohérents  $\{|\alpha\rangle\}_{\alpha \in \mathbb{C}}$  ne sont pas orthogonaux (voir (I-16.179)). Ils satisfont néanmoins une *relation de fermeture* particulière et remarquable ;  $\Re\alpha$  et  $\Im\alpha$  désignant les parties réelle et imaginaire de  $\alpha$ , on a :

$$\frac{1}{\pi} \int_{\mathbb{R}} d\Re\alpha \int_{\mathbb{R}} d\Im\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha| = \mathbf{1} \tag{16.22}$$

soit :

$$\frac{1}{\pi} \int_{\mathbb{R}} d\Re\alpha \int_{\mathbb{R}} d\Im\alpha \psi_\alpha^{(\text{coh})}(x) \psi_\alpha^{(\text{coh})*}(x') = \delta(x - x'). \tag{16.23}$$

Pour démontrer cette relation :

- (a) Soit l'intégrale  $I_{nm} \stackrel{\text{déf}}{=} \int_{\mathbb{R}} dx \int_{\mathbb{R}} dy z^n z^{*m} e^{-|z|^2}$ , où  $z = x + iy$  est un complexe quelconque. Passer en coordonnées polaires pour montrer que :

$$I_{nm} = \pi \delta_{nm} n!. \tag{16.24}$$

- (b) Écrire explicitement le premier membre de (16.23) en utilisant la représentation- $q$  des  $\psi_\alpha^{(\text{coh})}(x)$  sur la base propre du Hamiltonien.

(c) Reconnaître l'expression (I-16.74), et conclure.

===== ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? =====

1. Si  $|A\rangle$  note l'état propre de  $a^\dagger$  à élucider, on a  $a^\dagger|A\rangle = A|A\rangle$ . Représentons  $|A\rangle$  sur la base des états propres de  $H$ ,  $\{|\psi_n\rangle\}_{n \in \mathbb{N}}$  :

$$|A\rangle = \sum_{n \in \mathbb{N}} c_A(n) |\psi_n\rangle .$$

Il vient alors  $\sum_{n \in \mathbb{N}} c_A(n) a^\dagger |\psi_n\rangle = \sum_{n \in \mathbb{N}} c_A(n) A |\psi_n\rangle$ , soit :

$$\sum_{n \in \mathbb{N}} c_A(n) \sqrt{n+1} |\psi_{n+1}\rangle = \sum_{n \in \mathbb{N}} c_A(n) A |\psi_n\rangle .$$

L'identification donne :  $\sqrt{n+1} c_A(n) = A c_A(n+1)$ ,  $\forall n \in \mathbb{N}$ , d'où :

$$c_A(n) = \frac{1}{A^n} \sqrt{n!} c_A(0)$$

Si  $c_A(0) \neq 0$ , les coefficients croissent comme  $\sqrt{n!}$  et donnent visiblement un état non normalisable.

On peut aussi raisonner en représentation- $q$ , notant  $\psi_A(x)$  l'état cherché. L'équation aux fonctions propres pour  $a^\dagger$  s'écrit :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x - \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{d}{dx} \right) \psi_A(x) = A \psi_A(x) .$$

Posant  $x = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \xi$ ,  $u_A(\xi) = \psi_A(x)$ , la fonction  $u_A$  satisfait  $u'_A + (\sqrt{2} A - \xi)u = 0$ , dont la solution générale est  $u(\xi) = C e^{\frac{1}{2}\xi^2 - \sqrt{2} A \xi} u(0)$ , qui est visiblement non normalisable, d'où la conclusion :

$$a^\dagger \text{ n'a pas d'état propre (à droite) de norme finie}$$

2. Il s'agit d'établir la relation de fermeture spécifique des états cohérents :

$$\frac{1}{\pi} \int_{\mathbb{R}} d\Re\alpha \int_{\mathbb{R}} d\Im\alpha |\alpha\rangle \langle \alpha| = \mathbf{1} \tag{16.25}$$

soit :

$$\frac{1}{\pi} \int_{\mathbb{R}} d\Re\alpha \int_{\mathbb{R}} d\Im\alpha \psi_\alpha^{(\text{coh})}(x) \psi_\alpha^{(\text{coh})\star}(x') = \delta(x - x') . \tag{16.26}$$

(a) L'intégrale  $I_{nm}$  s'écrit en polaires ( $z = re^{i\theta}$ ) :

$$\int_0^{+\infty} dr \int_0^{2\pi} d\theta e^{-r^2} r^{n+m+1} e^{i(n-m)\theta} = 2\pi \delta_{nm} \int_0^{+\infty} r^{2n+1} e^{-r^2} dr .$$

Posant  $r^2 = x$ , on voit que l'intégrale vaut  $\frac{1}{2}n!$ , d'où

$$\boxed{I_{nm} = \pi \delta_{nm} n!}$$

(b) La représentation- $q$  des  $\psi_\alpha^{(\text{coh})}(x)$  sur la base propre du Hamiltonien est :

$$\psi_\alpha^{(\text{coh})}(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \sum_{n \in \mathbb{N}} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \psi_n(x) .$$

En remplaçant les  $\psi_n(x)$  par leur expression, il vient :

$$\psi_\alpha^{(\text{coh})}(x) \psi_{\alpha'}^{(\text{coh})*}(x') = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} \sum_{(n,n') \in \mathbb{N}^2} \frac{1}{n!n'!} \frac{1}{\sqrt{2^{n+n'}}} \times$$

$$H_n(\xi) H_{n'}(\xi') e^{-(\xi^2 + \xi'^2)/2} \alpha^n \alpha'^{n'} e^{-|\alpha|^2} ,$$

et c'est cette quantité qu'il faut intégrer selon  $\frac{1}{\pi} \int_{\mathbb{R}} d\Re\alpha \int_{\mathbb{R}} d\Im\alpha$ . Le résultat précédent donne  $\frac{1}{\pi} \int_{\mathbb{R}} d\Re\alpha \int_{\mathbb{R}} d\Im\alpha \alpha^n \alpha'^{n'} e^{-|\alpha|^2} = \delta_{nn'} n!$ , d'où, reconnaissant l'expression des  $\psi_n(x)$  :

$$\frac{1}{\pi} \int_{\mathbb{R}} d\Re\alpha \int_{\mathbb{R}} d\Im\alpha \psi_\alpha^{(\text{coh})}(x) \psi_{\alpha'}^{(\text{coh})*}(x') = \sum_{n \in \mathbb{N}} \psi_n(x) \psi_n^*(x') .$$

Cette dernière somme est la relation de fermeture avec les états  $\psi_n(x)$ , d'où le résultat (16.26).



De plus :

$$[L_x, W_y] = [L_x, U_z V_x - U_x V_z] = [L_x, U_z V_x] = [L_x, U_z] V_x + U_z [L_x, V_x] = -i\hbar U_y V_x ,$$

et de même  $[L_x, U_x V_z] = -i\hbar U_x V_y$ , d'où :

$$[L_x, W_y] = [L_x, U_z V_x - U_x V_z] = i\hbar(U_x V_y - U_y V_x) \equiv i\hbar W_z .$$

On s'y prend de la même façon pour les autres relations de commutation, établissant le fait que  $\vec{U} \times \vec{V}$  est un opérateur vectoriel si  $\vec{U}$  et  $\vec{V}$  le sont.

## 17.2 Invariance de $[q, p] = i\hbar 1$ par symétrie miroir

En utilisant (II-17.165), montrer que la relation fondamentale est invariante.

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

Notant  $u$  les composantes cartésiennes, on a  $[u', p'_v] = [u - 2(\vec{n} \cdot \vec{r})n_u, p_v - 2(\vec{n} \cdot \vec{p})n_v]$  où  $\vec{n}$  est le vecteur unitaire normal au plan de réflexion. Le second membre est :

$$[u, p_v] - 2[u, \vec{n} \cdot \vec{p}]n_v - 2[\vec{n} \cdot \vec{r}, p_v]n_u + 4[\vec{n} \cdot \vec{r}, \vec{n} \cdot \vec{p}]n_u n_v ,$$

soit  $i\hbar(\delta_{uv} - 2n_u n_v - 2n_v n_u + 4(\sum_{u',v'} n_{u'} n_{v'} \delta_{u'v'}) n_u n_v)$ . La somme vaut  $\sum_{u'} n_{u'}^2 = 1$ , d'où  $[u', p'_v] = i\hbar \delta_{uv}$ .

## 17.3 Opérateur de translation

On considère une particule se déplaçant suivant l'axe  $Ox$  ; soit  $x$  et  $p$  les opérateurs de position et d'impulsion.  $|x\rangle$  désigne le ket propre de  $x$  associé à la valeur propre  $x$ . L'opérateur  $T(a)$  est défini par :

$$T(a)|x\rangle = |x + a\rangle .$$

1. Montrer que  $T(a)T(b) = T(b)T(a) = T(a + b)$ .
2. Donner l'expression des éléments de matrice  $\langle x''|T(a)|x'\rangle$  associés à  $T(a)$  en représentation- $q$ . Montrer que  $(T(a))^\dagger = T(-a)$  et que  $T(a)$  est un opérateur unitaire.
3. Déterminer les éléments de matrice  $\langle p''|T(a)|p'\rangle$  associés à  $T(a)$  en représentation- $p$ . En déduire que :

$$T(a) = e^{\frac{i}{\hbar} p a} .$$

4. Soit  $|\psi'\rangle = \mathcal{T}(a)|\psi\rangle$  le *ket* déduit de  $|\psi\rangle$  par la transformation unitaire  $\mathcal{T}(a)$  ;  $\psi(x)$  et  $\psi'(x)$  désignent les fonctions d'onde correspondantes. Montrer que :

$$\psi'(x) = \psi(x - a) .$$

5. Développer l'expression de  $\mathcal{T}(a)$  donnée en 3 en série de puissances de  $\mathbf{p}$ . En utilisant l'expression de cet opérateur en représentation- $q$ , déduire le développement de la fonction d'onde  $\psi'(x)$  en série de puissances de  $a$  et retrouver le résultat de la question précédente.

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

1.  $\mathcal{T}(a)\mathcal{T}(b)|x\rangle = \mathcal{T}(a)|x+b\rangle = |x+b+a\rangle \equiv |x+a+b\rangle \equiv \mathcal{T}(a+b)|x\rangle \equiv \mathcal{T}(b)\mathcal{T}(a)|x\rangle$ .

2.  $\langle x''|\mathcal{T}(a)|x'\rangle = \langle x''|x'+a\rangle = \delta(x''-x'-a)$ . Par ailleurs, comme  $\delta(x-x') = \delta(x'-x)$  :

$$\langle x''|(\mathcal{T}(a))^\dagger|x'\rangle = \langle x'|\mathcal{T}(a)|x''\rangle^* = \delta(x'-x''-a) = \delta(x''-x'+a) = \langle x''|\mathcal{T}(-a)|x'\rangle ,$$

d'où  $(\mathcal{T}(a))^\dagger = \mathcal{T}(-a)$  ; l'égalité  $\mathcal{T}(-a)\mathcal{T}(a) = 1$  montre que  $\mathcal{T}(-a) = \mathcal{T}^{-1}(a)$  :  $\mathcal{T}(a)$  est un opérateur unitaire.

3. En injectant deux fois la relation de fermeture, on a :

$$\langle p''|\mathcal{T}(a)|p'\rangle = \int dx' \int dx'' \langle p''|x''\rangle \langle x''|\mathcal{T}(a)|x'\rangle \langle x'|p'\rangle ;$$

L'élément de matrice de  $\mathcal{T}(a)$  vaut  $\delta(x''-x'-a)$ , d'où :

$$\langle p''|\mathcal{T}(a)|p'\rangle = \int dx' \langle p''|x'+a\rangle \langle x'|p'\rangle .$$

Comme  $\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar}px}$ , on obtient :

$$\langle p''|\mathcal{T}(a)|p'\rangle = \frac{1}{2\pi\hbar} \int dx' e^{+\frac{i}{\hbar}p''(x'+a)} e^{-\frac{i}{\hbar}p'x'} ,$$

et, reconnaissant la représentation intégrale de la fonction de Dirac, on voit que :

$$\langle p''|\mathcal{T}(a)|p'\rangle = e^{+\frac{i}{\hbar}p''a} \delta(p''-p')$$

montrant que  $\mathcal{T}(a) = e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}a}$ .

4. Avec  $|\psi'\rangle = \mathcal{T}(a)|\psi\rangle$ , on a  $\langle x|\psi'\rangle = \langle x|\mathcal{T}(a)|\psi\rangle$  ; faisant agir  $\mathcal{T}(a)$  sur le *bra*, on obtient  $\langle (\mathcal{T}(a))^\dagger x|\psi\rangle = \langle x-a|\psi\rangle \equiv \psi(x-a)$ .

5. On a  $\psi'(x) = e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}a}\psi(x) = e^{\frac{i}{\hbar}(-i\hbar\frac{d}{dx})a}\psi(x) = e^{-a\frac{d}{dx}}\psi(x)$ . En développant l'exponentielle en série de puissances, on obtient :

$$\sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(-a)^n}{n!} \frac{d^n}{dx^n} \psi(x)$$

qui est la série de Taylor de  $\psi(x-a)$ , fonction supposée analytique.

## 17.4 Transformation de Galilée

Il s'agit de trouver la transformation  $\mathcal{G}$  induite dans l'espace des états par une transformation de Galilée  $G$  dans  $\mathbb{R}^3$  faisant passer d'un repère R à un repère R' animé de la vitesse constante  $\vec{v}_0$  par rapport à R. On pose précisément :

$$\Psi' = \mathcal{G} \Psi .$$

$\Psi$  et  $\Psi'$  sont les fonctions d'onde, dans R et dans R' respectivement, d'une particule de masse  $m$  animée d'un mouvement quelconque. Classiquement, la loi de transformation est :

$$\vec{r}' = \vec{r} - \vec{v}_0 t , \quad \vec{p}' = \vec{p} - m\vec{v}_0 .$$

1. Écrire que les valeurs moyennes quantiques de la position et de l'impulsion se transforment comme les variables dynamiques classiques. En déduire les relations suivantes :

$$\mathcal{G}^\dagger \vec{r} \mathcal{G} = \vec{r} - \vec{v}_0 t , \quad \mathcal{G}^\dagger \vec{p} \mathcal{G} = \vec{p} - m\vec{v}_0 .$$

2. On pose  $\mathcal{G} = e^{ig}$ . Expliquer pourquoi l'opérateur  $g$  doit être hermitique. Observer que  $g$  peut être choisi comme une forme linéaire de  $\vec{r}'$  et  $\vec{p}'$  ; déterminer  $g$ .
3. A l'aide de l'identité de Glauber<sup>1</sup>, exprimer  $\Psi'(\vec{r}', t)$  en fonction de  $\Psi(\vec{r}, t)$ .
4. Examiner en détail le cas d'une particule libre dont la fonction d'onde dans le repère R est une onde plane de vecteur d'onde  $\vec{k}$ .

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

1. On doit avoir :

$$\langle \Psi' | \vec{r}' | \Psi' \rangle = \langle \Psi | \vec{r} | \Psi \rangle - \vec{v}_0 t , \quad \langle \Psi' | \vec{p}' | \Psi' \rangle = \langle \Psi | \vec{p} | \Psi \rangle - m\vec{v}_0 .$$

La première égalité s'écrit explicitement :

$$\int d^3r' \Psi'^*(\vec{r}') \vec{r}' \Psi'(\vec{r}') = \int d^3r \Psi^*(\vec{r}) \vec{r} \Psi(\vec{r}) - \vec{v}_0 t ;$$

les variables d'intégration étant muettes, ceci s'écrit tout autant :

$$\int d^3r \Psi'(\vec{r}) \vec{r} \Psi'(\vec{r}) = \int d^3r \Psi(\vec{r}) \vec{r} \Psi(\vec{r}) - \vec{v}_0 t .$$

Avec  $\Psi' = \mathcal{G}\Psi$ , il vient  $\langle \mathcal{G}\Psi | \vec{r}' | \mathcal{G}\Psi \rangle = \langle \Psi | \mathcal{G}^\dagger \vec{r} \mathcal{G} | \Psi \rangle$  ; cette valeur moyenne doit être égale à  $\langle \Psi | \vec{r} | \Psi \rangle - \vec{v}_0 t \equiv \langle \Psi | \vec{r} - v_0 t | \Psi \rangle$ , quel que soit  $|\Psi\rangle$ , d'où  $\vec{r}' \stackrel{\text{déf}}{=} \mathcal{G}^\dagger \vec{r} \mathcal{G} = \vec{r} - \vec{v}_0 t$ , et de même pour  $\vec{p}'$  :  $\vec{p}' \stackrel{\text{déf}}{=} \mathcal{G}^\dagger \vec{p} \mathcal{G} = \vec{p} - m\vec{v}_0$ .

---

<sup>1</sup>Voir éq. (I-13.215).

2. Avec  $\mathcal{G} = e^{ig}$ , l'opérateur  $g$  doit être hermitique pour que  $\mathcal{G}$  soit unitaire. D'après ce qui précède, il faut<sup>2</sup>  $e^{-ig}\vec{r}e^{+ig} = \vec{r} - \vec{v}_0 t$  et  $e^{-ig}\vec{p}e^{+ig} = \vec{p} - m\vec{v}_0$ .  $g$  étant *a priori* une fonction de  $\vec{r}$  et  $\vec{p}$ , on doit avoir les égalités :

$$e^{-ig}\vec{r}e^{+ig} \equiv \vec{r} + \frac{(-i)}{1!}[g, \vec{r}] + \frac{(-i)^2}{2!}[g, [g, \vec{r}]] + \dots = \vec{r} - \vec{v}_0 t ,$$

$$e^{-ig}\vec{p}e^{+ig} \equiv \vec{p} + \frac{(-i)}{1!}[g, \vec{p}] + \frac{(-i)^2}{2!}[g, [g, \vec{p}]] + \dots = \vec{p} - m\vec{v}_0 ,$$

qui montrent que le développement en série ne doit contenir que deux termes. Compte tenu des relations de commutation entre  $\vec{r}$  et  $\vec{p}$ ,  $g$  est donc une forme linéaire de  $\vec{r}$  et  $\vec{p}$  :  $g = \vec{a}\cdot\vec{r} + \vec{b}\cdot\vec{p}$ . Cela étant, on a  $e^{-ig}\vec{r}e^{+ig} = \vec{r} - i[\vec{b}\cdot\vec{p}, \vec{r}] = \vec{r} - \hbar\vec{b}$  (tous les commutateurs multiples sont bien nuls), et de même  $e^{-ig}\vec{p}e^{+ig} = \vec{p} + \hbar\vec{a}$ . On en déduit  $\vec{a} = -\hbar^{-1}m\vec{v}_0$  et  $\vec{b} = \hbar^{-1}\vec{v}_0 t$ , d'où :

$$\mathcal{G} = e^{\frac{i}{\hbar}(m\vec{v}_0\cdot\vec{r} - t\vec{v}_0\cdot\vec{p})}$$

3. L'identité de Glauber, éq. (I-13.215),  $e^{A+B} = e^A e^B e^{-\frac{1}{2}[A, B]}$  permet d'écrire :

$$\mathcal{G} = e^{\frac{i}{\hbar}m\vec{v}_0\cdot\vec{r}} e^{-\frac{i}{\hbar}t\vec{v}_0\cdot\vec{p}} e^{-\frac{1}{2}\frac{m^2}{\hbar^2}|\vec{v}_0\cdot\vec{r}, \vec{v}_0\cdot\vec{p}|} .$$

On a  $[\vec{v}_0\cdot\vec{r}, \vec{v}_0\cdot\vec{p}] = \sum_{u,u'} v_{0u}v_{0u'}[u, p_{u'}] = \sum_{u,u'} v_{0u}v_{0u'} i\hbar\delta_{uu'} = i\hbar\vec{v}_0^2$ , d'où  $\mathcal{G} = e^{\frac{i}{\hbar}\frac{1}{2}m\vec{v}_0^2 t} e^{\frac{i}{\hbar}m\vec{v}_0\cdot\vec{r}} e^{-\frac{i}{\hbar}t\vec{v}_0\cdot\vec{p}}$ , le premier facteur étant  $e^{\frac{i}{\hbar}E_{\text{translation}}t}$ . On a donc :

$$\Psi'(\vec{r}, t) = e^{\frac{i}{\hbar}\frac{1}{2}m\vec{v}_0^2 t} e^{\frac{i}{\hbar}m\vec{v}_0\cdot\vec{r}} e^{-\frac{i}{\hbar}t\vec{v}_0\cdot(-i\hbar\vec{\nabla})} \Psi(\vec{r}, t) ;$$

l'opérateur de droite est  $e^{t\vec{v}_0\cdot\vec{\nabla}}$  : c'est l'opérateur de translation  $\mathcal{T}(-\vec{v}_0 t)$  (voir exercice 17.3 p. 408), d'où :

$$\Psi'(\vec{r}, t) = e^{\frac{i}{\hbar}\frac{1}{2}m\vec{v}_0^2 t} e^{\frac{i}{\hbar}m\vec{v}_0\cdot\vec{r}} \Psi(\vec{r} + \vec{v}_0 t, t)$$

Noter que l'opérateur central représente une translation dans l'espace des impulsions. Au total,  $\Psi'(\vec{r}, t)$  ne se réduit pas à  $\Psi(G^{-1}\vec{r}, t)$  : des phases non-triviales apparaissent en vertu du caractère *cinématique* de la transformation.

4. Pour une particule libre,  $\Psi(\vec{r}, t) = e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)}$ , avec  $\hbar\omega = \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}$ , d'où :

$$\Psi'(\vec{r}, t) = e^{\frac{i}{\hbar}\frac{1}{2}m\vec{v}_0^2 t} e^{\frac{i}{\hbar}m\vec{v}_0\cdot\vec{r}} e^{i[\vec{k}\cdot(\vec{r} + \vec{v}_0 t) - \omega t]} ;$$

en arrangeant les exponentielles, ceci s'écrit :

$$\Psi'(\vec{r}, t) = e^{\frac{i}{\hbar}\frac{1}{2m}(\hbar\vec{k} - m\vec{v}_0)^2 t} e^{\frac{i}{\hbar}(\hbar\vec{k} - m\vec{v}_0)\vec{r}} .$$

C'est bien une onde plane de vecteur d'onde  $\vec{k}' = \vec{k} - \hbar^{-1}m\vec{v}_0$  et d'énergie  $\frac{(\hbar\vec{k} - m\vec{v}_0)^2}{2m}$ , égale à  $\frac{\hbar^2\vec{k}'^2}{2m}$ , comme il se doit. En particulier, si on choisit  $\vec{v}_0 = \frac{\hbar\vec{k}}{m}$ , on se place dans le repère de la particule (où elle est au repos), et on trouve  $\Psi'(\vec{r}, t) = 1$  (impulsion nulle, énergie nulle).

<sup>2</sup>Voir le développement (I-13.204) et le problème 13.3 p. 248.

## 17.5 Invariance de Galilée de l'équation de Schrödinger

Il s'agit ici d'établir l'invariance de l'équation de Schrödinger sous les transformations de Galilée, se plaçant, pour la simplicité, à une dimension d'espace. Soit un premier référentiel  $R$  dans lequel l'équation de Schrödinger pour une particule libre de masse  $m$ , s'écrit :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} . \quad (17.1)$$

On considère un second référentiel  $R'$  en translation uniforme à la vitesse  $V$  par rapport à  $R$ . Les coordonnées  $(x', t')$  utilisées dans  $R'$  sont liées aux coordonnées  $(x, t)$  utilisées dans  $R$  par la transformation de Galilée :

$$x' = x - Vt , \quad t' = t . \quad (17.2)$$

La loi de transformation correspondante des opérateurs différentiels est la suivante :

$$\frac{\partial}{\partial x'} = \frac{\partial}{\partial x} , \quad \frac{\partial}{\partial t'} = \frac{\partial}{\partial t} + V \frac{\partial}{\partial x} . \quad (17.3)$$

1. On pose que la nouvelle fonction d'onde  $\Psi'(x', t')$  utilisée pour décrire la particule dans le référentiel  $R'$  est donnée par :

$$\Psi'(x', t') = e^{if(x, t)} \Psi(x, t) , \quad (17.4)$$

où  $f(x, t)$  est une fonction à valeurs réelles.

- (a) Justifier l'emploi d'une telle forme.
  - (b) En imposant à  $\Psi'(x', t')$  d'obéir à l'équation de Schrödinger pour une particule libre, écrire les conditions que doit satisfaire la fonction  $f(x, t)$ . On notera que les fonctions  $\Psi(x, t)$  et  $\partial \Psi(x, t) / \partial x$  sont *indépendantes*.
  - (c) Déterminer explicitement la fonction  $f(x, t)$ .
2. L'équation de Schrödinger pour une particule libre a des solutions du type onde plane :

$$\Psi(x, t) = e^{i(kx - \omega t)} \equiv e^{2i\pi(\frac{x}{\lambda} - \nu t)} , \quad (17.5)$$

où la longueur d'onde  $\lambda$  et la fréquence  $\nu$  sont reliées à l'impulsion  $p$  et à l'énergie  $E$  de la particule via les relations de Planck - Einstein - de Broglie :

$$p = \frac{h}{\lambda} , \quad E = h\nu . \quad (17.6)$$

C'est ce type de solution que l'on considère dans la suite.

- (a) Quelles sont les lois de transformation de l'impulsion  $p$  et de l'énergie  $E$  de la particule déduites *directement* du changement de référentiel galiléen (17.2) ?

- (b) La loi de transformation de  $\Psi(x, t)$  lors d'un changement de référentiel galiléen est donc donnée par la relation (17.4) avec  $f(x, t)$  obtenue ci-dessus. Ces résultats étant acquis, déterminer les lois de transformation de la longueur d'onde de de Broglie  $\lambda$  et de la fréquence de Planck - Einstein  $\nu$ .
- (c) Que peut-on en déduire quant aux relations de Planck - Einstein - de Broglie lors d'une transformation de Galilée ?

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

1. La nouvelle fonction d'onde  $\Psi'(x', t')$  utilisée pour décrire la particule dans le référentiel  $R'$  est écrite :

$$\Psi'(x', t') = e^{if(x,t)} \Psi(x, t) . \tag{17.7}$$

- (a) Les probabilités devant être les mêmes en  $(x, t)$  et  $(x' = x - Vt, t' = t)$ , la phase doit être réelle :  $f(x, t)$  est une fonction à valeurs réelles.
- (b)  $\Psi'(x', t')$  satisfait  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t'} \Psi'(x', t') = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x'^2} \Psi'(x', t')$ , soit :

$$i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial t} + V \frac{\partial}{\partial x} \right) e^{if} \Psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} e^{if} \Psi(x, t) .$$

En notant simplement  $\partial_t$  la dérivée par rapport au temps et  $\partial_x, \partial_{xx}$ , les dérivées par rapport à  $x$ , le premier membre est :

$$i\hbar \left[ i(\partial_t f + V \partial_x f) e^{if} \Psi + e^{if} (\partial_t \Psi + V \partial_x \Psi) \right] .$$

Le second membre est :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[ (i\partial_{xx} f \Psi + 2i\partial_x f \partial_x \Psi - (\partial_x f)^2 \Psi + \partial_{xx} \Psi) e^{if} \right] .$$

Au total, l'équation (17.7) se réécrit à l'aide de  $\Psi(x, t)$  comme suit :

$$\left[ -\hbar(\partial_t f + V \partial_x f) + \frac{\hbar^2}{2m} (i\partial_{xx} f - (\partial_x f)^2) \right] \Psi + \left[ i\hbar V + i\frac{\hbar^2}{m} \partial_x f \right] \partial_x \Psi = 0 , \tag{17.8}$$

où on a pris en compte  $i\hbar \partial_t \Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_{xx}^2 \Psi$ .

- (c) La solution  $\Psi(x, t)$  de l'équation de Schrödinger est une combinaison linéaire d'ondes planes (la particule est libre), les coefficients étant déterminés par l'état initial  $\Psi(x, 0)$  (voir Tome I, chapitre 14) ; en général,  $\Psi$  et  $\partial_x \Psi$  sont deux fonctions *indépendantes*, de sorte que l'équation (17.8) ne peut être satisfaite que si chacun des crochets est nul.

On en déduit d'abord  $f(x, t) = -\frac{mV}{\hbar} x + A(t)$ , puis  $-(\dot{A} - \frac{mV^2}{\hbar}) - \frac{mV^2}{2\hbar} = 0$  soit  $A = \frac{mV^2}{2\hbar} t + C$  ; la constante d'intégration  $C$  peut être ignorée (elle donne une phase constante triviale), d'où finalement :

$$\boxed{f(x, t) = -\frac{mV}{\hbar} x + \frac{mV^2}{2\hbar} t}$$

2. (a) On a  $p' = p - mV$  et  $E' = \frac{p'^2}{2m} = E - pV - \frac{1}{2}mV^2$ .
- (b) Pour une onde plane  $\Psi(x, t) = e^{2i\pi(\frac{x}{\lambda} - \nu t)}$ , on a  $\Psi'(x', t') = e^{if(x, t)} e^{2i\pi(\frac{x}{\lambda} - \nu t)}$ , soit :

$$\Psi(x', t') = e^{2i\pi[(\frac{1}{\lambda} - \frac{mV}{h})x' - (\nu - \frac{V}{\lambda} + \frac{mV^2}{2h})t']} \equiv e^{2i\pi(\frac{x'}{\lambda'} - \nu' t')},$$

d'où :

$$\boxed{\frac{1}{\lambda'} = \frac{1}{\lambda} - \frac{mV}{h} \quad \nu' = \nu - \frac{V}{\lambda} + \frac{mV^2}{2h}}$$

- (c) Avec  $\lambda = \frac{h}{p}$ , on a  $\frac{1}{\lambda'} = \frac{p}{h} - \frac{mV}{h} = \frac{p' + mV}{h} - \frac{mV}{h} = \frac{p'}{h}$  : la relation de de Broglie est bien invariante de Galilée. Par ailleurs  $h\nu' = h\nu - \frac{hV}{\lambda} + \frac{1}{2}mV^2$ , soit  $h\nu' = h\nu - pV + \frac{1}{2}mV^2 \equiv E'$  : la relation de Planck est aussi invariante de Galilée.

## 17.6 Particule sur réseau unidimensionnel

Une particule de masse  $m$  se déplace dans un réseau périodique unidimensionnel de paramètre  $a$  (fig.17.1).

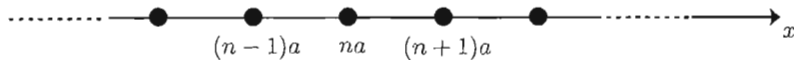


Figure 17.1: Réseau unidimensionnel de paramètre  $a$

Le potentiel de réseau  $V(x)$  étant périodique, on peut toujours l'écrire :

$$V(x) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} v(x - na) .$$

1. Quel est le sens physique de la fonction  $v(x)$  ?
2. Quels sont les opérateurs de translation  $\mathcal{T}(x_0)$  commutant avec le Hamiltonien ? Quelles sont leurs fonctions et valeurs propres ?
3. Compte tenu de ce qui précède, on cherche les fonctions propres communes à  $H$  (d'énergie  $E$ ) et aux opérateurs de translation sous la forme :

$$\psi(x) = e^{ikx} u(x) \tag{17.9}$$

où  $u(x)$  est une fonction à déterminer. À quelle condition sur  $u$  la fonction  $\psi$  est-elle fonction propre de  $\mathcal{T}(a)$  ? Quelle est la valeur propre associée à l'opérateur  $\mathcal{T}(a)$  ? Écrire l'équation différentielle satisfaite par  $u(x)$ .



pour une onde plane, on a en plus  $\mathcal{T}(a)e^{ikx} = \tau(a)e^{ikx}$ , où  $\tau(a)$  est un complexe de module 1 puisque  $\mathcal{T}(a)$  est unitaire. De l'égalité  $e^{ik(x-a)} = \tau(a)e^{ikx}$ , on déduit que  $\tau(a) = e^{-ika} \stackrel{\text{d'éf}}{=} \tau_k(a)$ . Les valeurs propres  $\tau_k(a)$  sont  $\frac{2\pi}{a}$ -périodiques : on les a toutes en restreignant  $k$  à un intervalle d'amplitude  $\frac{2\pi}{a}$ ,  $[-\frac{\pi}{a}, +\frac{\pi}{a}]$  par exemple.

3.  $\psi(x)$  est propre de  $\mathcal{T}(a)$  ssi  $\mathcal{T}(a)\psi(x) = e^{ik(x-a)}u(x-a)$  est égal à  $e^{-ika}(e^{ikx}u(x))$ , égalité qui est vraie si  $u(x-a) = u(x)$ , c'est-à-dire si  $u(x)$  est une fonction de période  $a$ , paramétrée par le nombre d'onde  $k$  associé à la valeur propre  $e^{-ika}$  de  $\mathcal{T}(a)$ .

En reportant l'expression de  $\psi(x)$  dans  $-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + V(x)\psi = E\psi$ , on en déduit que la fonction  $u(x)$  satisfait :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(-k^2u + 2iku' + u'') + V(x)u = Eu,$$

soit :

$$\boxed{\frac{1}{2m}(p + \hbar k)^2u(x) + V(x)u(x) = Eu(x)} \quad (17.12)$$

$u(x)$  étant périodique, il suffit de résoudre cette équation dans l'intervalle  $\pm\frac{a}{2}$  en  $x$ , en prenant en compte les conditions aux limites habituelles :  $u(x)$  et  $u'(x)$  continues aux bornes de cet intervalle, où le potentiel est supposé n'avoir, au pire, que des sauts d'amplitude finie. Les fonctions  $\psi(x)$  et  $u(x)$  étant paramétrées par  $k$ , une notation plus précise est  $\psi_k(x)$  et  $u_k(x)$ .

4. En raison de la périodicité de  $u(x)$ , on peut en effet chercher cette fonction sous la forme d'une série de Fourier, posant  $u_k(x) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} c_n e^{in\frac{2\pi}{a}x}$ . En reportant ce développement dans l'équation différentielle, on obtient :

$$\sum_n \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ -k^2 + 2ik\frac{in2\pi}{a} + \left(\frac{in2\pi}{a}\right)^2 \right] + V(x) \right\} c_n e^{in\frac{2\pi}{a}x} = E \sum_n c_n e^{in\frac{2\pi}{a}x}.$$

Multipliant membre à membre par  $e^{-in'\frac{2\pi}{a}x}$ , intégrant membre à membre entre  $\pm\frac{a}{2}$  et utilisant  $\int_{-a/2}^{+a/2} e^{irx} dx = a\delta_{r0}$ , on obtient le système infini :

$$\boxed{\frac{\hbar^2}{2m} \left(k + n'\frac{2\pi}{a}\right)^2 c_{n'} + \sum_n V_{n'-n} c_n = E c_{n'} \quad \forall n' \in \mathbb{Z}} \quad (17.13)$$

Il s'agit d'un système linéaire homogène, admettant une solution non triviale ssi un certain déterminant  $D(E)$  est nul ; étant paramétré par  $k$ , ses zéros seront des fonctions de  $k$ ,  $E_s(k)$ ,  $s = 0, 1, 2, \dots$

5. Avec  $v(x) = g\delta(x)$ , ( $g > 0$ ), le potentiel périodique est un peigne de Dirac avec des dents positives ; pour ce choix particulier, il faudra en temps utile prendre en compte le saut de la dérivée de  $u_k(x)$  en  $x = 0$ , causé par la barrière de Dirac :

$$\boxed{u'_k(0_+) - u'_k(0_-) = \frac{2mg}{\hbar^2}} \quad (17.14)$$

Quoi qu'il en soit, on a maintenant :

$$\mathcal{V}_\tau = \frac{1}{a} \int_{-\pi/a}^{+\pi/a} e^{-in \frac{2\pi}{a} x} \sum_{n \in \mathbb{Z}} g \delta(x - na) dx = \frac{g}{a} ;$$

en raison de l'extrême localisation de chaque barrière, les coefficients de Fourier  $\mathcal{V}_\tau$  sont indépendants de leur indice.

En posant<sup>5</sup>  $E \equiv \hbar^2 K^2 / (2m)$ , le système (17.13) se réécrit comme :

$$\left[ \left( k + n' \frac{2\pi}{a} \right)^2 - K^2 \right] c_{n'} + \frac{2mg}{\hbar^2 a} \sum_n c_n = 0 \quad \forall n' \in \mathbb{Z} ,$$

soit :

$$c_{n'} = \frac{2k_0^2}{K^2 - \left( k + n' \frac{2\pi}{a} \right)^2} \sum_n c_n , \quad k_0^2 \stackrel{\text{d'ef}}{=} \frac{mg}{\hbar^2 a} > 0 \quad (17.15)$$

La somme  $\sum_n c_n$  étant une certaine constante finie (inconnue à ce stade), cette égalité montre que  $c_{n'} \sim n'^{-2}$  pour  $n' \gg 1$  : la fonction  $u_k(x)$ , somme de la série de Fourier est bien continue, en revanche sa dérivée possèdera des discontinuités, comme attendu en  $x = 0$ . Faisant la somme sur  $n'$  membre à membre de toutes ces équations, la somme  $\sum_n c_n$  apparaît sous forme homogène ; elle ne peut être nulle, sauf à donner la solution triviale  $c_{n'} = 0, \forall n'$  (voir (17.15)), d'où l'équation à satisfaire :

$$\boxed{\sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{1}{K^2 - \left( k + n \frac{2\pi}{a} \right)^2} = \frac{1}{2k_0^2}} \quad (17.16)$$

qui fixe les valeurs de  $K^2$ , c'est-à-dire les valeurs propres  $E, E_s(k)$ .

6. On sait calculer la somme de la série au premier membre, ce que l'on exploitera ci-dessous. Sans faire de calcul, on peut déjà discuter qualitativement cette équation, en notant que ses solutions sont les abscisses des points d'intersection de la fonction de  $K^2$  située à gauche avec la droite horizontale d'ordonnée  $\frac{1}{2}k_0^{-2}$ .

On note d'abord que toutes les solutions en  $K$  sont  $\frac{2\pi}{a}$ -périodiques par rapport à  $k$  : si, au premier membre, on remplace  $k$  par  $k + \text{entier} \times \frac{2\pi}{a}$ , l'équation est invariante ; il en résulte que, tout comme les valeurs propres  $\tau_k(a)$  des opérateurs de translation, les valeurs propres de  $H$  sont périodiques dans l'espace de Fourier :

$$\boxed{E_s\left(k + n \frac{2\pi}{a}\right) = E_s(k) \quad \forall n \in \mathbb{Z}}$$

En outre, il est visible que  $K(-k) = K(+k)$  (manifestation de l'invariance par renversement du temps en l'absence de champ magnétique), d'où :

$$\boxed{E_s(-k) = E_s(k)}$$

<sup>5</sup>Cette paramétrisation n'implique pas *a priori*  $E > 0$ . Si  $K$  est imaginaire pur,  $E < 0$  ; ce point sera rediscuté dans la suite.

Il suffit donc de trouver les  $E_s(k)$  dans l'intervalle  $[0, \frac{\pi}{a}]$ .

Ensuite, on voit qu'avec  $g > 0$ , soit  $k_0^2 > 0$ , cette équation n'a que des solutions  $K^2 > 0$  : avec  $K^2 < 0$ , le premier membre est négatif, alors que le second est positif ; sans surprise, on trouve qu'avec des *barrières* de Dirac, toutes les valeurs propres sont positives. Par ailleurs, le premier membre diverge pour toutes les valeurs de  $K^2$  égales à  $(k + n \frac{2\pi}{a})^2$ ,  $n \in \mathbb{N}$ , et change de signe de part et d'autre de l'une quelconque d'entre elles : à  $k$  fixé, il y a donc une infinité de solutions  $E > 0$ , quel que soit  $g > 0$ . Si  $g$  décroît, la droite horizontale monte, les solutions  $K_s^2$  se rapprochent des valeurs ci-dessus.

Avec la formule donnée dans le texte<sup>6</sup>, le premier membre de (17.16) vaut

$$\frac{1}{4K} \left[ \cot(k + K) \frac{a}{2} - \cot(k - K) \frac{a}{2} \right] ;$$

des manipulations trigonométriques élémentaires permettent alors d'arriver à la forme suivante pour (17.16) :

$$\boxed{\cos Ka + (ak_0)^2 \frac{\sin Ka}{Ka} = \cos ka} \tag{17.17}$$

7. En posant  $\kappa \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} Ka$ , l'équation à résoudre en  $\kappa$  est :

$$f(\kappa) \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \cos \kappa + \alpha \frac{\sin \kappa}{\kappa} = \cos ka \quad , \quad \alpha \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} (ak_0)^2 = \frac{mga}{\hbar^2} \tag{17.18}$$

Les solutions sont les abscisses des intersections entre le graphe du premier membre et une droite horizontale d'ordonnée  $\cos ka$  :  $k$  variant, ces solutions sont donc réparties dans des intervalles disjoints, délimités par les projections des points d'intersection avec les deux droites horizontales d'ordonnées  $\pm 1$ . Le spectre d'énergie est donc à la fois discret et continu, puisque les valeurs propres remplissent une succession d'intervalles compacts disjoints : ce sont des *bandes d'énergie*  $E_s(k)$ . Chaque intervalle contenant des valeurs propres constitue une bande *permise* ; les intervalles (vides de solutions) séparant deux intervalles premiers voisins forment les bandes *interdites* pour l'électron, puisqu'il n'y a pas d'état possible. Ainsi, en balayant l'axe des énergies, on rencontre des intervalles d'énergie permise séparées par des *gaps*. Ce fait fondamental ne résulte que d'un seul aspect du problème : l'existence d'une symétrie de translation *discrète*.

Quand le potentiel de réseau est petit, soit  $\alpha \equiv \frac{mga}{\hbar^2} \ll 1$ , les *gaps* sont très petits, comparés à la mesure des intervalles permis, et les solutions en  $K$  sont très voisines de  $k$  : l'énergie est donc à peu près égale à  $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  : on obtient essentiellement une relation de dispersion proche de la parabole libre, juste cassée en arcs disjoints séparés par de tout petits *gaps*. Ceci correspond à l'approximation des électrons presque libres, présentée dans le Tome II, chapitre 30 (sous-section 30.4.1, fig. 30.5).

<sup>6</sup>Comme indiqué dans l'énoncé, la somme de la série se trouve par résidus en calculant l'intégrale de la fonction  $\frac{\pi \cot \pi z}{(z+b)^2 - \lambda^2}$  sur une boucle à l'infini : faire ce petit exercice.

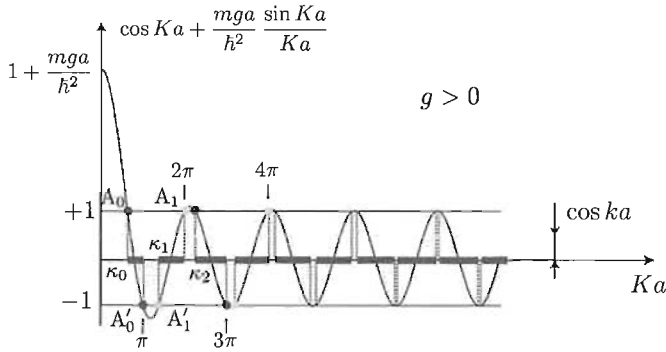


Figure 17.2: Détermination graphique des solutions de (17.17), correspondant à des barrières de Dirac formant un réseau ( $g > 0$ ). Les bandes d'énergie permises correspondent aux segments disjoints en gras sur l'axe des abscisses.

Au contraire, si  $\alpha \gg 1$  (potentiel de réseau très fort), la pente de  $f(\kappa)$  est grande en valeur absolue pour les premières intersections, donnant une faible variation des solutions en  $K$  en fonction de  $\cos ka$  : les premières bandes d'énergie sont donc peu dispersées, et séparées par des *gaps* grands par rapport à la dispersion.  $K$  augmentant (donc l'énergie augmentant), ce déséquilibre s'atténue, puis s'inverse pour donner à très haute énergie une loi de dispersion très proche de la loi libre, juste fragmentée par des petits *gaps* ; à très haute énergie, l'effet du potentiel périodique est évidemment *quantitativement* faible, mais reste *qualitativement* essentiel en créant des *trous* dans la densité d'états permis.

8. La figure 17.2 montre que les intervalles remarquables en  $\kappa$  sont délimités par les nombres  $\kappa_0 < \pi < \kappa_1 < 2\pi < \kappa_2 < 3\pi < \dots$ . Les bandes d'énergie  $E_s(k)$  correspondent aux intervalles  $[\kappa_s, (s+1)\pi]$ ,  $s \in \mathbb{N}$ . Il est facile d'obtenir la variation en  $k$  de chacune d'entre elles au voisinage des bornes de son intervalle.

Par exemple, soit la première bande  $E_1(k)$ . Quand  $k$  part de zéro (point  $A_0$ ),  $\cos ka$  décroît, de sorte que la solution  $K(k)$  augmente : l'énergie  $E_0(k)$  est une fonction croissante de  $k$ . Lorsque  $\kappa$  est juste au-dessus de  $\kappa_0$  ( $\cos ka \lesssim 1$ ,  $ka \simeq 0$ ), l'équation (17.18) s'écrit approximativement  $1 + (\kappa - \kappa_0)f'(\kappa_0) \simeq 1 - \frac{1}{2}(ka)^2$ , d'où l'on déduit  $K \simeq \frac{\kappa_0}{a} - \frac{k^2 a}{2f'(\kappa_0)}$ , puis l'énergie :

$$E_0(k) \simeq \frac{\hbar^2 \kappa_0^2}{2ma^2} + \frac{\hbar^2 \kappa_0}{2m|f'(\kappa_0)|} k^2$$

La bande part donc d'une certaine valeur  $E_0(0)$  en  $k = 0$  avec une variation parabolique en  $k$ , ce qui permet de définir une certaine *masse effective*  $m_{\text{eff}0}(0)$  pour l'électron :

$$E_0(k) \simeq E_0(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\text{eff}0}(0)} \quad m_{\text{eff}0}(0) \stackrel{\text{d'éf}}{=} \frac{1}{\kappa_0} |f'(\kappa_0)| m \quad (ka \simeq 0)$$

L'autre extrémité de l'intervalle pour  $E_0(k)$  est en  $\kappa = \pi$  (point  $A'_0$ ), où  $\cos ka \gtrsim -1$ . Un développement limité de (17.18) dans ce voisinage donne cette fois :

$$E_0(k) \simeq \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} - \frac{\hbar^4}{2m^2 ga} \left(\frac{\pi}{a} - k\right)^2,$$

qui produit une loi parabolique avec une concavité vers le bas ; définissant à nouveau une masse effective  $m_{\text{eff}0}(\pi/a)$ , celle-ci est maintenant *négative* :

$$E_0(k) \simeq \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} - \frac{\hbar^2 k^2}{2|m_{\text{eff}0}(\pi/a)|} \quad m_{\text{eff}0}(\pi/a) \stackrel{\text{d}éf}{=} -\frac{mga}{\hbar^2} m \quad (ka \lesssim \pi)$$

La masse effective est, en valeur absolue, d'autant plus grande que le potentiel est fort ; par ailleurs, sa dépendance en  $\hbar$  est singulière. Au total, les caractéristiques dynamiques effectives de l'électron au voisinage du bord de l'intervalle sont ultra-quantiques, et d'apparence quelque peu paradoxales. Dans le chapitre 30, on discute ce point, qui donne lieu au phénomène appelé *réflexion de Bragg* dans ce contexte, par *analogie* avec la réflexion de Bragg au sens de la diffraction.

L'analyse procède de la même façon pour la bande suivante, partant du point  $A_1$  ( $k = 0$ ) et décrivant l'arc  $A_1 A'_1$  ( $ka = \pi$ ) ; maintenant l'énergie *décroit* avec  $k$  puisque  $K$  part de  $2\pi$  à  $\kappa_1$  : sur l'intervalle  $[0, \frac{\pi}{a}]$ , l'énergie  $E_1(k)$  est une fonction décroissante de  $k$  (voir fig. 17.3).

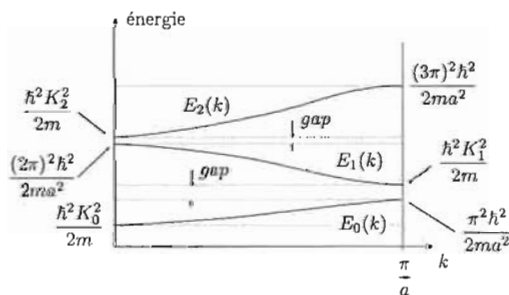


Figure 17.3: Représentation des premières bandes d'énergie sur une demi-période.

Pour faire la comparaison avec le cas d'un électron libre, il faut en fait considérer la limite  $g = 0_+$  et non  $g = 0$  puisque la symétrie de translation continue est *brisée* par le potentiel périodique. On doit donc comparer les résultats précédents avec la loi de dispersion libre *périodisée*, soit l'ensemble des fonctions :

$$E_n^{(0)}(k) \stackrel{\text{d}éf}{=} \frac{\hbar^2}{2m} \left(k - n \frac{2\pi}{a}\right)^2 \quad (n \in \mathbb{Z}), \quad (17.19)$$

obtenues par des translations de  $n \frac{2\pi}{a}$  de la parabole libre, et dont les graphes sont tracés sur la figure 17.4 ; dans la limite  $g = 0_+$ , tous les *gaps* sont fermés, les valeurs

en  $k = 0$  (centre de zone) sont  $\frac{(2n\pi)^2 \hbar^2}{2ma^2}$ , les valeurs en  $k = \frac{\pi}{a}$  (bord de zone) sont  $\frac{((2n+1)\pi)^2 \hbar^2}{2ma^2}$ . Avec les indexations ci-dessus, les limites  $g = 0_+$  sont les suivantes :

$$E_0 \rightarrow E_0^{(0)}, E_1 \rightarrow E_1^{(0)}, E_2 \rightarrow E_{-1}^{(0)}, E_3 \rightarrow E_2^{(0)}, E_4 \rightarrow E_{-2}^{(0)}, \text{ etc.}$$

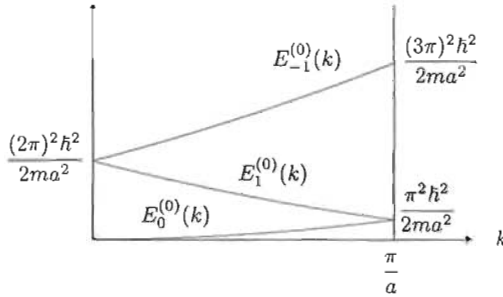


Figure 17.4: Branches périodisées de la relation de dispersion pour  $g = 0_+$  (voir (17.19)).

Les fonctions propres  $u_s(x)$  s'obtiennent à partir de (17.15), et ont le développement :

$$u_s(x) = C \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{1}{K_s^2(k) - (k + n\frac{2\pi}{a})^2} e^{in\frac{2\pi}{a}x}$$

où  $K_s(k)$  est la solution de (17.17) donnant l'énergie  $E_s(k) = \frac{\hbar^2 K_s^2(k)}{2m}$ . On sait resommer cette série, mais il est plus simple (et d'ailleurs strictement équivalent) de revenir à l'équation différentielle (17.12) avec  $V(x) = g \sum_n \delta(x - na)$ , soit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(-k^2 u + 2iku' + u'') + g\delta(x)u = Eu, \quad -\frac{a}{2} \leq x \leq +\frac{a}{2},$$

avec la condition (17.14), ou même de résoudre l'équation pour  $\psi(x)$  en prenant en compte le saut de la dérivée en  $x = 0$  (la condition  $\psi(x+a) = e^{ik_a} \psi(x)$ , équivalente à  $u(x+a) = u(x)$ , redonne évidemment l'équation aux valeurs propres pour  $K$ ). Les fonctions propres  $\psi_k(x)$  sont des combinaisons linéaires des deux ondes planes  $e^{\pm iK_s(k)x}$ , avec des coefficients distincts de part et d'autre des barrières de Dirac, reflétant le saut de  $\psi'_k(x)$ .

9. Le cas  $g < 0$  (peigne de Dirac formé de puits, et non plus de barrières) est physiquement différent, et intéressant à analyser dans la mesure où l'on y voit apparaître l'équivalent de l'approximation des liaisons fortes (Tome II, chapitre 30, sous-section 30.4.2) quand le potentiel de réseau est très attractif.

Les solutions à énergie positive ( $K$  réel positif) ne présentent pas de changements majeurs par rapport à celles trouvées à  $g > 0$  (voir fig. 17.5), et il existe une série de bandes ayant en gros les mêmes caractéristiques qu'auparavant.

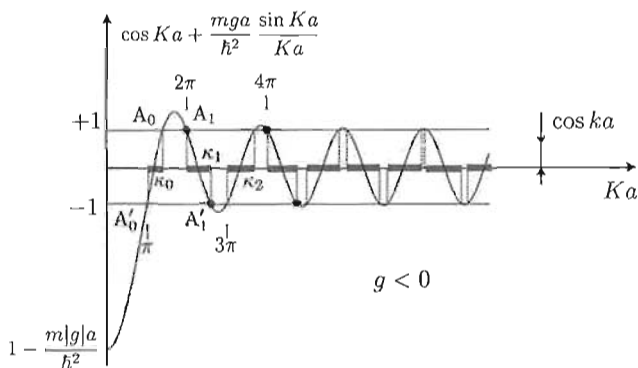


Figure 17.5: Détermination graphique des solutions de (17.17) dans le cas  $g < 0$ .

En revanche, et sans surprise, il existe maintenant des solutions d'énergie *négative*, données par l'équation (17.17) avec  $K$  imaginaire pur ; posant  $K = i|K|$ , l'équation se réécrit :

$$\tilde{f}(|Ka|) \stackrel{\text{déf}}{=} \cosh |Ka| - |\alpha| \frac{\sinh |K|a}{|K|a} = \cos ka, \quad \alpha \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{m|g|a}{\hbar^2}. \quad (17.20)$$

La fonction  $\tilde{f}(\kappa)$  est minimum et vaut  $1 - |\alpha|$  en  $\kappa = 0$  (voir fig. 17.6) ; sa concavité a le signe de  $3 - |\alpha|$ . Quand  $|\alpha| < 2$ , la bande n'existe que pour  $|ka| \leq \text{Arccos}(1 - |\alpha|)$  ; au-delà de  $|\alpha| = 2$ , on a une bande complète d'énergie négative, dont la dispersion diminue exponentiellement vite quand  $|\alpha|$  augmente (comparer les deux segments épais de la figure 17.6 pour  $|\alpha| = 2, 5$  et 5). Avec  $|\alpha| \gg 1$ , la bande d'énergie négative correspond à l'approximation des liaisons fortes présentée dans le Tome II (chapitre 30, sous-section 30.4.2) : la bande est très profonde et très isolée, et sa dispersion est très faible ; ceci traduit le fait que le passage tunnel d'un puits à l'autre a une très faible probabilité en raison du fort pouvoir attractif de chaque puits. Par ailleurs, les fonctions  $u_k(x)$  correspondantes sont des exponentielles réelles avec un point anguleux en  $x = na$ , au lieu d'être une combinaison de deux ondes planes, et évoquent manifestement des états liés très bien localisés au voisinage de chaque puits, mais se répétant par translation tout le long du réseau.

## 17.7 Particule sur réseau : une autre approche

Une particule de masse  $m$  se déplace sur un réseau régulier unidimensionnel. Dans la suite,  $\phi(x)$ , désigne une fonction bien localisée, ne prenant de valeurs non-nulles que sur un intervalle  $\Delta x \ll a$  centré en  $x = 0$ .

On définit les fonctions  $\phi_n(x) \stackrel{\text{déf}}{=} \phi(x - na)$ , dont on suppose qu'elles constituent une base orthonormée complète de l'espace des états de la particule.

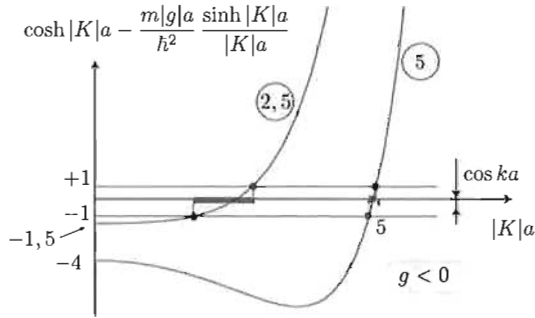


Figure 17.6: Détermination graphique des solutions d'énergie négative (voir (17.20)). Les deux courbes sont tracées pour  $|\alpha| \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{m|g|a}{\hbar^2} = 2,5$  et  $5$ .

1. (a) Soit  $\mathcal{T}(a)$  l'opérateur de translation d'amplitude  $a$  ; à quoi est égale la fonction  $\mathcal{T}(a)\phi_n(x)$  ? En déduire la matrice de  $\mathcal{T}(a)$  sur la base des  $\phi_n(x)$ .
- (b)  $\tau$  désignant la valeur propre associée, on écrit les vecteurs propres de  $\mathcal{T}(a)$  sous la forme :

$$|\tau\rangle = \sum_n c_n |\phi_n\rangle . \quad (17.21)$$

Quelle est la relation entre  $c_n$  et  $c_{n+1}$  ? Exprimer les  $c_n$  en fonction de  $\tau$  et de  $c_0$  et en déduire le développement de  $|\tau\rangle$  sur les  $|\phi_n\rangle$ .

- (c) On pose désormais  $\tau \equiv \tau_\alpha = e^{-i\alpha}$ , où  $\alpha$  est une variable continue. Expliquer pourquoi  $\alpha$  est réel ; dans toute la suite, on considère exclusivement l'intervalle  $]-\pi, +\pi[$  pour  $\alpha$ .
- (d) Calculer le produit scalaire  $(|\tau_\alpha\rangle, |\tau_{\alpha'}\rangle)$  et normaliser  $|\tau_\alpha\rangle$  de sorte que<sup>7</sup>

$$(|\tau_\alpha\rangle, |\tau_{\alpha'}\rangle) = \delta(\alpha - \alpha') .$$

- (e) Exprimer un  $|\phi_n\rangle$  quelconque en fonction des  $|\tau_\alpha\rangle$ .
- (f) Sur la base  $|\phi_n\rangle$ , le Hamiltonien  $H$  de la particule est défini comme suit :

$$H|\phi_n\rangle = \varepsilon|\phi_n\rangle - v(|\phi_{n+1}\rangle + |\phi_{n-1}\rangle) . \quad (17.22)$$

où  $\varepsilon$  et  $v$  sont des grandeurs réelles positives ;  $v$  permet à la particule de sauter d'un site à ses premiers voisins. Exprimer  $H$  en fonction de  $\mathcal{T}(a)$  et de son adjoint.

- (g) En déduire les valeurs propres  $E(\alpha)$  et les vecteurs propres de  $H$ . Tracer la fonction  $E(\alpha)$ .

2. On suppose que la particule est initialement dans l'état  $|\Psi(t=0)\rangle = |\phi_{n=0}\rangle$

- (a) Écrire le développement de l'opérateur d'évolution  $U(t)$  sur les  $|\tau_\alpha\rangle$ .

<sup>7</sup>On rappelle que  $\sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{inx} = 2\pi\delta(x)$  quand  $-\pi \leq x \leq +\pi$ .



- (c) Avec  $\tau \equiv \tau_\alpha = e^{-i\alpha}$ ,  $\alpha$  est réel puisque  $\mathcal{T}(a)$  est un opérateur unitaire ; en tant que tel, ses valeurs propres sont des complexes de module 1 ; on a alors :

$$|\tau\rangle = c_0 \sum_n e^{in\alpha} |\phi_n\rangle .$$

- (d) En raison de l'orthonormalisation des vecteurs de base  $|\phi_n\rangle$ , on a :

$$(|\tau_\alpha\rangle, |\tau_{\alpha'}\rangle) = |c_0|^2 \sum_n e^{in(\alpha' - \alpha)} = 2\pi |c_0|^2 \sum_{p \in \mathbb{Z}} \delta(\alpha' - \alpha - 2p\pi) .$$

Avec  $\alpha$  et  $\alpha'$  dans  $] -\pi, +\pi[$ , seul  $p = 0$  est effectif dans le peigne de Dirac ; la normalisation à l'unité de  $|\tau_\alpha\rangle$  est assurée avec  $c_0 = (2\pi)^{-1/2}$  :

$$\boxed{|\tau_\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{in\alpha} |\phi_n\rangle \quad (\tau_\alpha | \tau_{\alpha'}) = \delta(\alpha - \alpha')} \quad (17.25)$$

- (e) Multipliant membre à membre par  $e^{-im\alpha}$  et intégrant entre  $\pm\pi$ , on obtient :

$$\int_{-\pi}^{+\pi} e^{-im\alpha} |\tau_\alpha\rangle d\alpha = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{n \in \mathbb{Z}} \int_{-\pi}^{+\pi} e^{i(n-m)\alpha} |\phi_n\rangle d\alpha ;$$

l'intégrale de droite vaut  $2\pi\delta_{nm}$ , d'où :

$$|\phi_m\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\pi}^{+\pi} e^{-im\alpha} |\tau_\alpha\rangle d\alpha .$$

- (f) Avec  $|\phi_{n+1}\rangle = \mathcal{T}(a)|\phi_n\rangle$  et puisque  $\mathcal{T}(a)$  est unitaire ( $\mathcal{T}(-a) = \mathcal{T}^\dagger(a)$ ), on a :

$$H|\phi_n\rangle = \varepsilon|\phi_n\rangle - v(\mathcal{T}(a)|\phi_n\rangle + |\mathcal{T}^\dagger(a)\phi_n\rangle) ;$$

cette égalité étant vraie quel que soit  $|\phi_n\rangle$ , on en déduit :

$$\boxed{H = \varepsilon \mathbf{1} - v[\mathcal{T}(a) + \mathcal{T}^\dagger(a)]}$$

- (g) L'application de  $H$  à  $|\tau_\alpha\rangle$  est immédiate :

$$H|\tau_\alpha\rangle = \varepsilon|\tau_\alpha\rangle - v(e^{-i\alpha} + e^{i\alpha})|\tau_\alpha\rangle = (\varepsilon - 2v \cos \alpha)|\tau_\alpha\rangle \equiv E(\alpha)|\tau_\alpha\rangle ;$$

noter que le seul recours aux arguments de symétrie a permis d'obtenir, presque sans calcul, le spectre et les vecteurs propres de  $H$ .

2. On suppose que la particule part dans l'état localisé sur le site origine,  $|\phi_{n=0}\rangle$ .

- (a) L'opérateur d'évolution  $U(t)$  est  $e^{\frac{1}{\hbar}Ht}$  et admet donc le développement :

$$U(t) = \int_{-\pi}^{+\pi} |\tau_\alpha\rangle e^{\frac{1}{\hbar}E(\alpha)t} \langle \tau_\alpha | d\alpha .$$

(b) Par définition de  $U(t)$ ,  $|\Psi(t)\rangle = U(t)|\Psi(0)\rangle$  a pour expression première :

$$|\Psi(t)\rangle = \int_{-\pi}^{+\pi} |\tau_\alpha\rangle e^{\frac{i}{\hbar} E(\alpha)t} \langle \tau_\alpha | \phi_0 \rangle d\alpha$$

Le produit scalaire  $\langle \tau_\alpha | \phi_0 \rangle$  vaut  $(2\pi)^{-1/2}$  ; avec l'égalité (17.25), on a :

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} e^{in\alpha} |\phi_n\rangle e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon - 2v \cos \alpha)t} d\alpha$$

soit :

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-i\frac{\varepsilon}{\hbar}t} \sum_n \left( \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} e^{in\alpha} e^{\frac{ivt}{\hbar} \cos \alpha} d\alpha \right) |\phi_n\rangle \equiv e^{-i\theta(t)} \sum_n C_n(t) |\phi_n\rangle$$

Posant  $\alpha = \frac{\pi}{2} - \alpha'$ , l'intégrale devient  $\int_{-\pi/2}^{+\pi/2} i^n e^{-in\alpha'} e^{\frac{ivt}{\hbar} \sin \alpha'} d\alpha'$  ; l'intégrand étant  $2\pi$ -périodique puisque  $n \in \mathbb{Z}$ , l'intégrale ne change pas si on intègre entre  $\pm\pi$ , d'où le coefficient  $C_n(t) = i^n J_n(vt/\hbar)$ , et le vecteur d'état à l'instant  $t$  :

$$\boxed{|\Psi(t)\rangle = e^{-i\theta(t)} \sum_{n \in \mathbb{Z}} i^n J_n(\gamma t) |\phi_n\rangle \quad \gamma = \frac{v}{\hbar}} \quad (17.26)$$

(c) La probabilité  $P_0(t)$  de trouver à l'instant  $t$  la particule localisée sur son site de départ est  $|\langle \phi_0 | \Psi(t) \rangle|^2$ , soit  $|C_{n=0}(t)|^2$  :

$$P_0(t) = |J_0(\gamma t)|^2 ,$$

le module étant en fait inutile puisque les fonctions de Bessel  $J_n$  sont visiblement à valeurs réelles ; plus généralement, la probabilité de trouver la particule au site d'abscisse  $na$  est  $P_n(t) = |J_n(\gamma t)|^2$ . C'est en fait plus précisément une probabilité *conditionnelle*,  $P(n, t|0, 0)$ , probabilité de trouver la particule en  $na$  à l'instant  $t$  sachant qu'elle était en  $x=0$  à  $t=0$ . Chacune de ces probabilités tend vers zéro en oscillant, son enveloppe décroissant comme  $t^{-1}$ .

(d) Avec toutes les hypothèses souhaitables de convergence uniforme, la fonction  $G(u; t)$  s'écrit :

$$G(u; t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{inu} e^{-in\alpha} e^{i\gamma t \sin \alpha} d\alpha .$$

La somme reconstitue le peigne de Dirac  $2\pi \sum_{p \in \mathbb{Z}} \delta(u - \alpha - 2m\pi)$  ;  $u$  étant fixé, une seule dent est efficace puisque  $\alpha$  est borné par  $\pm\pi$ , d'où l'expression  $G(u; t) = e^{i\gamma t \sin(u - 2m_0\pi)}$ , où  $m_0$  est un entier quelconque, soit finalement  $G(u; t) = e^{i\gamma t \sin u}$ . On peut aussi dire que  $G(u; t)$  est la fonction égale à la somme de la série de Fourier dont les coefficients sont les  $J_n(\gamma t)$ , de sorte que  $J_n(\gamma t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} e^{-inu} G(u; t) du$  ; la comparaison avec la définition intégrale de  $J_n$  montre que  $G(u; t) \equiv e^{i\gamma t \sin u}$ .

Le carré de la norme de  $|\Psi(t)\rangle$  est :

$$\langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle = \sum_n |J_n(\gamma t)|^2 \equiv \sum_{n,n'} J_n J_{n'} \delta_{nn'} = \sum_{n,n'} J_n J_{n'} \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} e^{i(n-n')u} du ,$$

où on a utilisé une représentation classique du symbole de Kronecker ; il vient :

$$\langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle = \sum_{nn'} \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} e^{i(n-n')u} J_n J_{n'} du \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} G^*(u; t) G(u; t) du ;$$

comme  $G^*(u; t) G(u; t) = 1$ , on a bien  $\langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle = 1 \forall t$ .

- (e) La symétrie gauche-droite de l'état initial se préserve évidemment au cours du temps, de sorte  $\langle x \rangle(t) = \langle x \rangle(0) = 0$ . Techniquement, la moyenne de la position est  $\langle \Psi(t) | x | \Psi(t) \rangle = \sum_{(n,n') \in \mathbb{Z}^2} \langle \phi_n | x | \phi_{n'} \rangle$  ; l'élément de matrice vaut  $na\delta_{nn'}$  d'après les hypothèses, de sorte que  $\langle x \rangle(t) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} na |J_n|^2$ , somme qui est bien (conditionnellement) nulle puisque  $|J_{-n}|^2 = |J_n|^2$  quel que soit  $n \in \mathbb{Z}$ .
- (f) Pour les mêmes raisons, on a  $\langle x^2 \rangle(t) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} (na)^2 |J_n|^2$ .
- (g) On a  $\partial_u G = \sum_n in e^{inu} J_n$ , d'où :

$$\int_{-\pi}^{+\pi} \left| \frac{\partial G}{\partial u} \right|^2 du = \sum_{n,n'} nn' J_n J_{n'} \int_{-\pi}^{+\pi} e^{i(n-n')u} du ;$$

l'intégrale vaut  $2\pi\delta_{nn'}$ , d'où :

$$\langle x^2 \rangle(t) = a^2 \int_{-\pi}^{+\pi} \left| \frac{\partial G}{\partial u} \right|^2 du = \int_{-\pi}^{+\pi} |i\gamma t \cos u e^{i\gamma t \sin u}|^2 du = \pi(a\gamma t)^2 .$$

Comme la moyenne de  $x$  est nulle, ceci est aussi l'écart quadratique, d'où :

$$\boxed{\Delta x^2(t) = \pi(a\gamma t)^2}$$

Il s'agit d'un élargissement dit *ballistique*, pour le contraster avec un élargissement de type diffusif où  $\Delta x^2 \propto t$ .

## 17.8 Renversement du temps

1. Soit un système dont le Hamiltonien  $H$  est invariant par renversement du temps et soit  $\vec{p}$  une observable représentée sur la base propre de  $H$  par une matrice dont tous les éléments sont imaginaires purs. Montrer que dans tout état stationnaire non-dégénéré de  $H$ , la valeur moyenne de  $\vec{p}$  est nulle.
2. Montrer que, en représentation- $p$ , l'opérateur  $K$  de renversement du temps agit selon :

$$K \Phi(\vec{p}, t) = \Phi^*(-\vec{p}, -t) . \quad (17.27)$$

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

1. Quand le Hamiltonien  $H$  est invariant par renversement du temps,  $[H, K] = 0$ , où  $K$  est l'opérateur (antiunitaire) de renversement du temps. Pour tout état propre  $|\psi\rangle$  de  $H$  associé à l'énergie  $E$ , on a successivement :

$$HK|\psi\rangle = KH|\psi\rangle = KE|\psi\rangle = EK|\psi\rangle ,$$

où on a utilisé le fait que  $KE = EK$  puisque  $E \in \mathbb{R}$ . Les termes extrêmes de cette chaîne montrent que le vecteur  $K|\psi\rangle$  est propre avec la même valeur propre  $E$ .

S'il n'y a pas de dégénérescence,  $|\psi\rangle$  et  $K|\psi\rangle$  sont proportionnels ; comme en l'absence de spin  $K$  se réduit à la seule conjugaison complexe (voir Tome II, section 20.4), ce résultat signifie que, dans ces conditions, la fonction  $\psi(\vec{r})$  peut toujours être prise réelle. Pour un état quelconque  $\Psi(\vec{r}, t)$ , on a :

$$\Psi'(\vec{r}, t) \stackrel{\text{déf}}{=} K\Psi(\vec{r}, t) = \Psi^*(\vec{r}, -t)$$

Soit  $\vec{p}$  une observable dont la matrice sur la base propre de  $H$  a tous ses éléments imaginaires purs :  $\langle\psi_n|\vec{p}|\psi'_n\rangle = i\varpi_{nn'}$  où  $\varpi_{nn'} \in \mathbb{R}$ . Comme les éléments diagonaux représentent la valeur moyenne de  $\vec{p}$  dans l'état propre de  $H$   $|\psi_n\rangle$ , il faut nécessairement  $\varpi_{nn} = 0$ , d'où  $\langle\psi_n|\vec{p}|\psi_n\rangle = 0$ . C'est le cas de l'opérateur  $p_x = -i\hbar\partial_x$  pour tout état *lié* à une dimension dans  $\mathbb{R}$  (et également pour les états non-liés sur  $\mathbb{R}_+$  – voir Tome I, p. 527).

2. On a rappelé que  $\Psi'(\vec{r}, t) \stackrel{\text{déf}}{=} K\Psi(\vec{r}, t) = \Psi^*(\vec{r}, -t)$ . D'autre part, on a :

$$\Phi(\vec{p}, t) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int e^{\frac{1}{i\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}} \Psi(\vec{r}, t) d^3r ,$$

et de même pour les fonctions transformées par  $K$ ,  $\Phi'(\vec{p}, t) \stackrel{\text{déf}}{=} K\Phi(\vec{p}, t)$  :

$$\Phi'(\vec{p}, t) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int e^{\frac{1}{i\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}} \Psi'(\vec{r}, t) d^3r = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int e^{\frac{1}{i\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}} \Psi^*(\vec{r}, -t) d^3r .$$

Par ailleurs, reportant l'expression inverse :

$$\Psi(\vec{r}, -t) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int e^{-\frac{1}{i\hbar}\vec{p}'\cdot\vec{r}} \Phi(\vec{p}', -t) d^3p' ,$$

on obtient :

$$\Phi'(\vec{p}, t) = (2\pi\hbar)^{-3} \int d^3r \int d^3p' e^{\frac{1}{i\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}} e^{\frac{1}{i\hbar}\vec{p}'\cdot\vec{r}} \Phi^*(\vec{p}', -t) .$$

Utilisant  $\int e^{\frac{1}{i\hbar}(\vec{p}+\vec{p}')\cdot\vec{r}} d^3r = (2\pi\hbar)^3 \delta(\vec{p} + \vec{p}')$ , et effectuant l'intégration sur  $\vec{p}'$ , on trouve :

$$\Phi'(\vec{p}, t) \stackrel{\text{déf}}{=} K\Phi(\vec{p}, t) = \Phi^*(-\vec{p}, -t)$$

Physiquement, le changement de signe de  $\vec{p}$  traduit l'inversion de la vitesse par renversement du temps.

## 17.9 Dynamique d'un électron dans une cage atomique

Un agrégat d'atomes possède la géométrie schématisée sur la figure 17.7 : un atome central, repéré par l'indice 0, est entouré de  $N$  atomes répartis régulièrement sur un cercle, numérotés de 1 à  $N$ . L'angle entre deux atomes périphériques consécutifs est  $\theta = 2\pi/N$ . Chaque atome  $n$  ( $n = 0, 1, \dots, N$ ) possède un seul état, représenté par une fonction bien localisée autour de ce site. Le ket correspondant est noté  $|n\rangle$  ; ces  $N + 1$  vecteurs sont supposés orthonormalisés :

$$\langle n|n'\rangle = \delta_{nn'} \quad (n, n' = 0, 1, 2, \dots, N) . \quad (17.28)$$

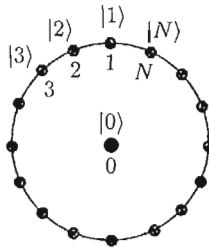


Figure 17.7: Configuration géométrique de l'agrégat.

Un électron<sup>9</sup>, lâché sur cette structure, peut se déplacer du site central aux sites périphériques et inversement, l'amplitude de probabilité correspondante étant  $\hbar\omega$  ; le Hamiltonien de l'électron est donc :

$$H = \hbar\omega \sum_{n=1}^N (|0\rangle\langle n| + |n\rangle\langle 0|) . \quad (17.29)$$

Il s'agit d'étudier le mouvement de l'électron, un état initial  $|\Psi(t=0)\rangle$  étant donné.

1. On désigne par  $\mathcal{R}$  l'opérateur de rotation dans l'espace des états associé à la rotation de  $\theta$  (dans le sens trigonométrique direct) autour d'un axe perpendiculaire au plan de l'agrégat et passant par 0. Compléter les équations suivantes :

$$\mathcal{R}|0\rangle = \dots\dots\dots , \quad \mathcal{R}|n\rangle = \dots\dots\dots \quad (n = 1, 2, \dots, N) . \quad (17.30)$$

En déduire la matrice  $M_{\mathcal{R}}$  représentant  $\mathcal{R}$  sur la base  $\{|n\rangle\}_{n=0,1,\dots,N}$ .

<sup>9</sup>On ignore le degré de liberté de spin, supposant que tous les processus envisagés ne changent pas le spin ; celui-ci étant alors une constante du mouvement, il est légitime de ne pas l'introduire explicitement dans le traitement.



$$M_{\mathcal{R}} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

2.  $H$  et  $\mathcal{R}$  commutent entre eux puisque  $\mathcal{R}$  est une opération de symétrie de  $H$ . Explicitement, on a  $H\mathcal{R}|n\rangle = H|n+1\rangle = \hbar\omega|0\rangle$ , pour  $1 \leq n \leq N$ .

Par ailleurs,  $\mathcal{R}H|n\rangle = \mathcal{R}\hbar\omega|0\rangle = \hbar\omega|0\rangle$ , d'où  $[H, \mathcal{R}]|n\rangle = 0$ . De plus, d'une part  $H\mathcal{R}|0\rangle = H|0\rangle = \hbar\omega \sum_{n=1}^N |n\rangle$ , d'autre part :

$$\mathcal{R}H|0\rangle = \hbar\omega \sum_{n=1}^N \mathcal{R}|n\rangle = \hbar\omega \sum_{n=1}^N |n+1\rangle \equiv \hbar\omega \sum_{n=1}^N |n\rangle ,$$

d'où  $[H, \mathcal{R}]|0\rangle = 0$ . L'action de  $[H, \mathcal{R}]$  sur tous les vecteurs de la base donne zéro : ce commutateur est égal à l'opérateur nul.

3.  $\mathcal{R}|\psi_0\rangle = |\psi_0\rangle$  :  $|\psi_0\rangle$  est propre de  $\mathcal{R}$  avec la valeur propre 1,  $r_0 \stackrel{\text{d\'ef}}{=} 1$ . Par ailleurs, pour  $k = 1, 2, \dots, N$  :

$$\mathcal{R}|\psi_k\rangle = C \sum_{n=1}^N e^{ikn\theta} \mathcal{R}|n\rangle = C \sum_{n=1}^N e^{ikn\theta} |n+1\rangle \equiv e^{-ik\theta} |\psi_k\rangle ,$$

montrant que  $|\psi_k\rangle$  est propre de  $\mathcal{R}$  avec la valeur propre  $r_k \stackrel{\text{d\'ef}}{=} e^{-ik\theta}$  : tous les  $|\psi_k\rangle$ ,  $k = 0, 1, \dots, N$  sont bien les vecteurs propres de  $\mathcal{R}$ . La constante de normalisation  $C$  est telle que :

$$|C|^2 \sum_{n, n'=1}^N e^{ikn\theta} e^{-ikn'\theta} \delta_{nn'} = 1 \iff C = N^{-1/2} .$$

Comme  $r_0 = r_N = 1$ , la valeur propre 1 est dégénérée deux fois, les  $N - 1$  autres ne l'étant pas.

4. On a  $[H, \mathcal{R}]|\psi_k\rangle = 0$ , soit  $Hr_k|\psi_k\rangle = \mathcal{R}H|\psi_k\rangle$ , soit  $\mathcal{R}(H|\psi_k\rangle) = r_k(H|\psi_k\rangle)$  : ceci montre que  $H|\psi_k\rangle$  est propre de  $\mathcal{R}$  ; comme les  $r_k$ ,  $k = 1, 2, \dots, N - 1$  ne sont pas dégénérés,  $H|\psi_k\rangle$  est proportionnel à  $|\psi_k\rangle$ , autrement dit les  $N - 1$  vecteurs  $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots, |\psi_{N-1}\rangle$  sont aussi propres de  $H$ .

Il existe donc des scalaires  $\varepsilon_k$  tel que  $H|\psi_k\rangle = \varepsilon_k|\psi_k\rangle$ . Le premier membre de cette égalité est  $H|\psi_k\rangle = C \sum_{n=0}^N e^{ikn\theta} H|n\rangle = C \sum_{n=1}^N e^{ikn\theta} |0\rangle$ . La somme est en fait la somme des  $N$  racines  $N^{\text{es}}$  de l'unité, et vaut zéro ; d'où  $H|\psi_k\rangle = 0$ ,  $k = 1, 2, \dots, N - 1$  : tous ces vecteurs sont associés à la valeur propre zéro de  $H$ .

5. On a  $H|\psi_0\rangle = \hbar\omega \sum_{n=1}^N |n\rangle \equiv \frac{\hbar\omega}{C} |\psi_N\rangle = \sqrt{N} \hbar\omega |\psi_N\rangle$ . Par ailleurs :

$$H|\psi_N\rangle = \hbar\omega \left( \sum_{n=1}^N |0\rangle\langle n| + |n\rangle\langle 0| \right) C \sum_{n'=1}^N |n'\rangle = \hbar\omega C \sum_{n,n'} |0\rangle\delta_{nn'} = \hbar\omega CN|0\rangle = \hbar\omega\sqrt{N}|0\rangle$$

d'où la sous-matrice de  $H$  dans le sous-espace  $\{|\psi_0\rangle, |\psi_N\rangle\}$  :

$$\begin{bmatrix} 0 & \sqrt{N} \hbar\omega \\ \sqrt{N} \hbar\omega & 0 \end{bmatrix}$$

Les deux valeurs propres sont  $\pm\sqrt{N} \hbar\omega$ , associées aux deux vecteurs propres :

$$\varepsilon_{\pm} = \pm\sqrt{N} \hbar\omega \longleftrightarrow |\psi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\pm|\psi_0\rangle + |\psi_N\rangle) ;$$

en particulier  $|0\rangle \equiv |\psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_+\rangle - |\psi_-\rangle)$ .

6. L'opérateur d'évolution se décompose comme suit :

$$U(t) = \sum_{\alpha=\pm} |\psi_{\alpha}\rangle\langle\psi_{\alpha}| e^{i\frac{1}{\hbar}\alpha\sqrt{N}\hbar\omega t} + \sum_{k=1}^{N-1} |\psi_k\rangle\langle\psi_k| e^{i\frac{1}{\hbar}\times 0 t} ,$$

soit :

$$U(t) = \sum_{\alpha=\pm} |\psi_{\alpha}\rangle\langle\psi_{\alpha}| e^{-i\alpha\sqrt{N}\omega t} + \sum_{k=1}^{N-1} |\psi_k\rangle\langle\psi_k|$$

7. Le développement de  $|\Psi(t)\rangle$  est :

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{\alpha=\pm} |\psi_{\alpha}\rangle\langle\psi_{\alpha}|0\rangle e^{-i\alpha\sqrt{N}\omega t} + \sum_{k=1}^{N-1} |\psi_k\rangle\langle\psi_k|0\rangle = \sum_{\alpha=\pm} |\psi_{\alpha}\rangle\langle\psi_{\alpha}|0\rangle e^{-i\alpha\sqrt{N}\omega t} ,$$

puisque tous les produits scalaires de la deuxième somme sont nuls ; comme  $\langle\psi_{\alpha}|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha$ , il vient :

$$|\Psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{-i\sqrt{N}\omega t} |\psi_+\rangle - e^{+i\sqrt{N}\omega t} |\psi_-\rangle) .$$

La probabilité  $P(t)$  de trouver, à l'instant  $t$ , l'électron sur son atome de départ est égale à  $|\langle 0|\Psi(t)\rangle|^2$ , soit :

$$\left( \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_+\rangle - |\psi_-\rangle), \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_+\rangle e^{-i\sqrt{N}\omega t} - |\psi_-\rangle e^{+i\sqrt{N}\omega t}) \right)^2 ,$$

d'où :

$$P(t) = \cos^2 \sqrt{N} \omega t$$

La probabilité oscille d'autant plus vite que le nombre de sites périphériques est élevé, la dépendance de la fréquence en  $\sqrt{N}$  n'étant guère prévisible. Toujours avec l'état initial considéré ci-dessus, la probabilité de trouver l'électron sur l'un quelconque  $n$  des sites externes est  $p_n(t) = \frac{1}{N} \sin^2 \sqrt{N} \omega t$ .

8. Avec l'état initial  $|\Psi(t=0)\rangle = |n\rangle$ ,  $n \neq 0$ , l'état à l'instant  $t$  est :

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{\alpha=\pm} |\psi_\alpha\rangle \langle \psi_\alpha | n \rangle e^{-i\alpha\sqrt{N}\omega t} + \sum_{k=1}^{N-1} |\psi_k\rangle \langle \psi_k | n \rangle .$$

La probabilité de le trouver sur l'atome central est  $p(t)$  :

$$p(t) = \left| \sum_{\alpha=\pm} \langle 0 | \psi_\alpha \rangle \langle \psi_\alpha | n \rangle e^{-i\alpha\sqrt{N}\omega t} + \sum_{k=1}^{N-1} \langle 0 | \psi_k \rangle \langle \psi_k | n \rangle \right|^2 ;$$

comme  $\langle 0 | \psi_\alpha \rangle = \frac{\alpha}{\sqrt{2}}$ ,  $\langle \psi_\alpha | n \rangle = \frac{1}{\sqrt{2N}}$ ,  $\langle 0 | \psi_k \rangle_{k \neq 0} = 0$  :

$$p(t) = \frac{1}{N} \sin^2 \sqrt{N}\omega t$$

Tout naturellement, cette probabilité ne dépend pas du site périphérique de départ. Noter qu'il s'agit à nouveau de probabilités conditionnelles :

$$P(t) \equiv P(0, t|0, 0) , \quad p(t) \equiv P(0, t|n, 0) \quad (1 \leq n \leq N)$$

On remarque que  $P(t) + \sum_{n=1}^N p(t) = 1$ , un résultat qui se comprend comme suit ; on a :

$$P(0, t|0, 0) = |\langle 0 | U(t) | 0 \rangle|^2 , \quad P(0, t|n, 0) = |\langle 0 | U(t) | n \rangle|^2 ;$$

$U(t)$  étant unitaire,  $\langle n | U(t) | n' \rangle = \langle n' | U^{-1}(t) | n \rangle^* = \langle n' | U(-t) | n \rangle^*$ , d'où :

$$P(0, t|0, 0) + \sum_{n=1}^N P(0, t|n, 0) = \langle 0 | U(t) | 0 \rangle \langle 0 | U(-t) | 0 \rangle + \sum_{n=1}^N \langle 0 | U(t) | n \rangle \langle n | U(-t) | 0 \rangle ;$$

la somme au second membre est :

$$\sum_{n=0}^N \langle 0 | U(t) | n \rangle \langle n | U(-t) | 0 \rangle = \langle 0 | U(t) U(-t) | 0 \rangle = \langle 0 | 0 \rangle = 1 ,$$

d'où la somme des probabilités conditionnelles, égale à 1.

## 17.10 Groupe des rotations planes

Ce problème formalise quelques résultats obtenus dans le problème 17.9 p. 429.

Soit un polygone régulier à  $N$  sommets numérotés de 0 à  $N-1$  dans le sens positif. Dans toute la suite,  $R$  désigne la rotation dans  $\mathbb{R}^2$  de l'angle  $\frac{2\pi}{N}$  autour de l'axe perpendiculaire au plan du polygone, et passant par le centre de celui-ci. Sur chaque sommet  $n$ , on définit une fonction  $\psi_n(\vec{r}) \equiv \langle \vec{r} | \psi_n \rangle$  obtenue par rotation à partir de la même fonction définie en  $n=0$  par la rotation  $\mathcal{R}^n$  ; les  $|\psi_n\rangle$  sont orthonormalisés.

1. Combien y a-t-il de rotations distinctes ? Montrer que toutes s'obtiennent à partir de l'une d'entre elles.
2. On définit naturellement le produit de deux rotations comme  $\mathcal{R}^n \mathcal{R}^m \stackrel{\text{déf}}{=} \mathcal{R}^{n+m}$ . Montrer que l'ensemble  $\mathcal{G}$  des rotations a alors la structure de groupe. Est-il commutatif ?
3. Citer une caractéristique des valeurs propres des rotations.
4. Utiliser le théorème de Cayley - Hamilton pour trouver le spectre  $\{r_k\}_k$  des rotations.
5. On forme les opérateurs  $P_k \stackrel{\text{déf}}{=} C \sum_{n=0}^{N-1} r_k^n \mathcal{R}^n$  ; trouver la constante  $C$  de sorte que  $P_k^2 = P_k$ .
6. Que vaut le produit  $P_k P'_k$  ?
7. Soit les vecteurs  $|\Psi_k\rangle \stackrel{\text{déf}}{=} \mathcal{N} P_k |\psi_0\rangle$  ; montrer que chacun d'entre eux est propre de toutes les rotations, et préciser à chaque fois la valeur propre associée. Que vaut  $\mathcal{N}$  quand  $|\Psi_k\rangle$  est de norme unité ?
8. Soit  $\mathcal{S}_N$  le groupe des permutations de  $N$  objets. Montrer<sup>11</sup> que  $\mathcal{G}$  est un sous-groupe de  $\mathcal{S}_N$ .
9. Soit  $\phi$  l'angle azimutal dans le plan mesuré à partir du sommet  $n = 0$ , et on note désormais  $\psi(\vec{r}, \phi_n)$  la fonction  $\psi_n(\vec{r})$ . Par définition (voir II-17.93), on a :

$$\mathcal{R}(\delta\phi)\psi(\vec{r}, \phi_n) = \psi(\vec{r}, \phi_n - \delta\phi) ,$$

avec  $\delta\phi = \frac{2\pi}{N}$  ; en déduire que, dans la limite  $N \rightarrow +\infty$ , la rotation d'un angle fini  $\phi$  est l'opérateur  $\mathcal{R}(\phi) = e^{-\phi \frac{d}{d\phi}} \equiv e^{\frac{1}{i\hbar} \phi L_z}$ .

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

1. Il y a  $N$  rotations distinctes  $\mathcal{R}_n \stackrel{\text{déf}}{=} \mathcal{R}(n\theta)$ , qui s'obtiennent toutes à partir de la rotation  $\mathcal{R}$  d'angle  $\theta \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{2\pi}{N}$  :  $\mathcal{R}_n = \mathcal{R}^n$ .
2. On vérifie immédiatement les quatre axiomes de la structure de groupe : il existe un élément neutre (rotation d'angle nul), tout élément a un inverse (rotation en sens contraire), le produit de deux rotations est une rotation de l'ensemble, le produit est manifestement associatif. En outre, deux rotations quelconques commutent :

$$\mathcal{R}_n \mathcal{R}_m = \mathcal{R}^n \mathcal{R}^m = \mathcal{R}^{n+m} = \mathcal{R}^{m+n} = \mathcal{R}_m \mathcal{R}_n$$

3. Les rotations sont unitaires : leurs valeurs propres sont des complexes de module unité.

---

<sup>11</sup>Ce résultat est connu sous le nom de *théorème de Cayley*.

4. Le théorème de Cayley - Hamilton stipule qu'un opérateur vérifie son équation caractéristique (celle qui donne son spectre). On a ici  $\mathcal{R}^N = \mathbf{1}$ , soit  $\mathcal{R}^N - \mathbf{1} = 0$  : si  $r_k$  est l'une quelconque des valeurs propres de  $\mathcal{R}$ , elle satisfait l'équation  $r_k^N - 1 = 0$  : les  $r_k$  sont donc les racines  $N^{\text{es}}$  de l'unité, que l'on peut écrire :

$$r_k = e^{ik \frac{2\pi}{N}} \quad (k = 0, 1, 2, \dots, N-1)$$

5. Les opérateurs  $P_k$  sont visiblement hermitiques puisque  $\mathcal{R}$  est unitaire et que  $(r_k^n)^* = r_k^{-n}$ . On a  $P_k^2 = C^2 \sum_{n, n'=0}^{N-1} r_k^n r_{k'}^{n'} \mathcal{R}^{n+n'}$  ; en posant  $n + n' = n''$  :

$$P_k^2 = C^2 \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{n''=n}^{n+N-1} r_k^n r_k^{n''-n} \mathcal{R}^{n''} ;$$

comme  $r_k^n r_k^{n''-n} = r_k^{n''}$  et que  $\mathcal{R}^{n+N} = \mathcal{R}^n$ , il vient :

$$P_k^2 = C^2 \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{n''=0}^{N-1} r_k^{n''} \mathcal{R}^{n''} .$$

La somme interne ne dépendant pas de  $n$  (elle vaut  $\frac{1}{C} P_k$ ), la première sommation donne un simple facteur  $N$ , d'où  $P_k^2 = C^2 N \frac{1}{C} P_k$  : pour avoir  $P_k^2 = P_k$ , il faut prendre  $C = \frac{1}{N}$  :

$$P_k = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} r_k^n \mathcal{R}^n$$

6.  $P_k P_{k'} = \frac{1}{N^2} \sum_{n, n'=0}^{N-1} r_k^n r_{k'}^{n'} \mathcal{R}^{n+n'} = \frac{1}{N^2} \sum_n \sum_{n''} r_k^n r_{k'}^{n''-n} \mathcal{R}^{n''}$  ; le produit  $r_k^n r_{k'}^{n''-n}$  est  $e^{in k \theta} e^{i(n''-n)k' \theta} = r_{k-k'}^n r_{k'}^{n''}$ , d'où :

$$P_k P_{k'} = \frac{1}{N^2} \sum_{n''=0}^{N-1} r_{k'}^{n''} \mathcal{R}^{n''} \sum_{n=0}^{N-1} r_{k-k'}^n ;$$

la somme de droite est nulle si  $k \neq k'$ , d'où finalement :

$$P_k P_{k'} = \delta_{kk'} P_k$$

Étant hermitiques et idempotents, les  $P_k$  sont des projecteurs ; le dernier résultat montre qu'ils sont entre eux orthogonaux.

7. Par la définition de  $|\Psi_k\rangle$ , on a :

$$\mathcal{R}|\Psi_k\rangle = \mathcal{N} \frac{1}{N} \sum_n r_k^n \mathcal{R}^{n+1} |\psi_0\rangle = \mathcal{N} \frac{1}{N} \frac{1}{r_k} \sum_n r_k^{n+1} \mathcal{R}^{n+1} |\psi_0\rangle \equiv \frac{1}{r_k} |\Psi_k\rangle .$$

Ceci montre que  $|\Psi_k\rangle$  est propre de  $\mathcal{R}$  (donc aussi de toutes les autres rotations) avec la valeur propre  $e^{-ik\theta}$  ; si  $|\Psi_k\rangle$  est normalisé,  $\mathcal{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$  puisque les  $|\psi_n\rangle$  sont orthonormalisés.

8. Manifestement, le groupe  $\mathcal{G}$  des rotations considéré est isomorphe à l'ensemble des permutations circulaires du groupe symétrique  $\mathcal{S}_N$  ; cet ensemble est visiblement un sous-groupe de  $\mathcal{S}_N$  (le produit de deux permutations circulaires est une permutation circulaire, etc.) ;  $\mathcal{G}$  est bien un sous-groupe de  $\mathcal{S}_N$ , illustration du *théorème de Cayley*.

9. La définition  $\mathcal{R}(\delta\phi)\psi(\vec{r}, \phi_n) = \psi(\vec{r}, \phi_n - \delta\phi)$  permet d'écrire :

$$\mathcal{R}(\delta\phi)\psi(\vec{r}, \phi_n) = \psi(\vec{r}, \phi_n) - \delta\phi \frac{\partial\psi}{\partial\phi} + \mathcal{O}(\delta\phi)^2 .$$

Soit  $\phi \stackrel{\text{déf}}{=} p \frac{2\pi}{N}$ , un angle fini fixé que l'on peut obtenir en prenant la limite d'un nombre infini  $p$  de rotations infiniment petites : il suffit de prendre les deux limites  $p \rightarrow +\infty$  et  $N \rightarrow +\infty$  avec le rapport constant :  $\frac{p}{N} = \frac{\phi}{2\pi}$  ; on a ainsi :

$$\mathcal{R}\left(p \frac{2\pi}{N}\right) = \mathcal{R}^p\left(\frac{2\pi}{N}\right) = \left(1 - \frac{2\pi}{N} \frac{\partial}{\partial\phi} + \dots\right)^p = \left(1 - \frac{2\pi}{N} \frac{\partial}{\partial\phi} + \dots\right)^{N \frac{\phi}{2\pi}}$$

On sait que  $\lim_{N \rightarrow +\infty} \left(1 + \frac{x}{N}\right)^N = e^x$  ; dans la limite  $N \rightarrow \infty$ , l'expression de droite ci-dessus tend vers  $e^{-\phi \frac{\partial}{\partial\phi}} \equiv e^{\frac{1}{i\hbar} \phi L_x}$ .

## 17.11 Dilatations

On considère deux observateurs O et O' liés aux repères R (coordonnées  $x, p$ ) et R' (coordonnées  $x', p'$ ) immobiles l'un par rapport à l'autre. Ces deux observateurs étudient un seul et même système  $S$  mais utilisent des unités de longueur et d'impulsion différentes. Ces unités sont telles que les *valeurs numériques* prises par les coordonnées classiques  $(x, p)$  et  $(x', p')$  des deux observateurs sont reliés par la loi de transformation :

$$x' = \lambda x \quad , \quad p' = \frac{p}{\lambda} . \tag{17.33}$$

où  $\lambda$  est un paramètre réel. La transformation (17.33) est appelée *dilatation*.

Les observateurs O et O' décrivent l'état quantique du système  $S$  au moyen des *mêmes* opérateurs  $x$  et  $p$  et par des kets différents notés  $|\psi\rangle$  et  $|\psi'\rangle$  respectivement. Les kets  $|\psi\rangle$  et  $|\psi'\rangle$  sont reliés par la transformation supposée unitaire  $\mathcal{D}_\lambda$  :

$$|\psi'\rangle = \mathcal{D}_\lambda |\psi\rangle .$$

Dans la suite, il s'agit de trouver explicitement  $\mathcal{D}_\lambda$  et d'étudier ses propriétés.

1. En termes de fonctions d'onde, la transformation s'écrit :

$$\psi'(x) \stackrel{\text{déf}}{=} \mathcal{D}_\lambda \psi(x) = C_\lambda \psi(\lambda^{-1}x) ;$$

en utilisant la normalisation des fonctions d'onde, trouver la constante  $C_\lambda$ .

2. L'invariance des valeurs moyennes se traduit par  $\langle x' \rangle' = \langle x \rangle$ , soit :

$$\langle \psi' | x' | \psi' \rangle = \langle \psi | x | \psi \rangle ;$$

en déduire que :

$$\mathcal{D}_\lambda^\dagger x \mathcal{D}_\lambda = \lambda x , \quad \mathcal{D}_\lambda^\dagger p \mathcal{D}_\lambda = \frac{p}{\lambda} . \quad (17.34)$$

3. Montrer que  $\mathcal{D}_\lambda \mathcal{D}_{\lambda'} = \mathcal{D}_{\lambda\lambda'}$ . On choisit désormais de paramétrer les dilatations au moyen de la quantité  $\alpha$  telle que  $\lambda = e^\alpha$ ,  $\alpha \in \mathbb{R}_+$  et on pose  $\mathcal{D}_\lambda = \Delta_\alpha$ . A quelle valeur de  $\alpha$  correspond l'identité ? Que vaut le produit  $\Delta_\alpha \Delta_{\alpha'}$  ?

4. On pose :

$$\Delta_\alpha = e^{\frac{\alpha}{i\hbar} d} , \quad (17.35)$$

$d$  étant un opérateur hermitique.

- (a) En utilisant l'expression (17.35) et les relations (17.34), réécrites avec  $\Delta_\alpha$  et développées en série entière de  $\alpha$ , établir les relations de commutation  $[d, x]$  et  $[d, p]$ .
- (b) Compte tenu de ce qui précède, montrer que le générateur  $d$  peut être cherché sous la forme :

$$d = (1 - \nu) xp + \nu px$$

(c) Déterminer la valeur du paramètre  $\nu$ , supposé réel, pour que  $d$  soit hermitique.

5. Il s'agit maintenant de retrouver autrement l'action de  $\mathcal{D}_\lambda$  sur une fonction  $\psi(x)$  quelconque.

(a) Montrer que l'opérateur  $\Delta_\alpha$  peut s'écrire :

$$\Delta_\alpha = e^{-\frac{\alpha}{2}} e^{\frac{\alpha}{i\hbar} xp} \equiv e^{-\frac{\alpha}{2}} e^{-\alpha \Omega}$$

Quelle est, en représentation- $q$ , l'expression de l'opérateur  $\Omega$  ?

(b) Pour élucider l'action de  $\Delta_\alpha$  sur une fonction quelconque  $\psi(x)$ , on pose :

$$e^{-\alpha \Omega} \psi(x) = \psi(f(\alpha, x)) \quad \forall \psi , \quad (17.36)$$

où  $f(\alpha, x)$  est une fonction à déterminer. Combien vaut<sup>12</sup>  $f(0, x)$  ?

(c) En effectuant une dérivation partielle en  $\alpha$ , montrer que l'équation (17.36) est équivalente à :

$$x \frac{\partial f}{\partial x} \psi' = -\frac{\partial f}{\partial \alpha} \psi' \quad \forall \psi' \quad (17.37)$$

où  $\psi'$  désigne ici la dérivée de la fonction  $\psi$ .

(d) Vérifier que :

$$f(\alpha, x) = x e^{-\alpha} \quad (17.38)$$

est la solution de (17.37) satisfaisant la condition aux limites obtenue en 5b.

<sup>12</sup>Ceci définit la condition aux limites pour la fonction inconnue  $f$ .

(e) Retrouver l'action de  $\mathcal{D}_\lambda$  sur une fonction quelconque obtenue en 1 :

$$\mathcal{D}_\lambda \psi(x) = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \psi\left(\frac{x}{\lambda}\right) .$$

6. Application

Une particule de masse  $m$  est plongée dans un potentiel unidimensionnel  $V(x)$  ; son Hamiltonien est noté  $H$ .

- (a) Calculer le commutateur  $[d, H]$ .
- (b) Prenant sa valeur moyenne dans un état propre du Hamiltonien, montrer que pour tout état stationnaire  $|\psi\rangle$  pour lequel  $\langle \psi|d|\psi\rangle$  existe, on a la relation suivante entre valeurs moyennes<sup>13</sup> (elle conduit au *théorème du Viriel*) :

$$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \langle xV'(x) \rangle .$$

- (c) Appliquant cette relation à un potentiel  $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$ , montrer que dans ce cas les valeurs moyennes de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle sont égales entre elles et donc chacune égale à la moitié de l'énergie propre de l'état. Généraliser aux potentiels de la forme  $V(x) = C|x|^n$ .

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

1. Partant de  $\psi'(x) \stackrel{\text{def}}{=} \mathcal{D}_\lambda \psi(x) = C_\lambda \psi(\lambda^{-1}x)$ , la normalisation s'écrit :

$$1 = \int \psi'^*(x)\psi'(x) dx = |C_\lambda|^2 \int \psi^*\left(\frac{x}{\lambda}\right)\psi\left(\frac{x}{\lambda}\right) dx ;$$

posant  $x = \lambda x_1$ , le second membre est égal à  $|C_\lambda|^2 \int \psi^*(x_1)\psi(x_1) \lambda dx_1 = \lambda |C_\lambda|^2$ , d'où  $C_\lambda = \frac{1}{\sqrt{\lambda}}$ , et finalement :

$$\boxed{\mathcal{D}_\lambda \psi(x) = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \psi(\lambda^{-1}x)} \tag{17.39}$$

2. On doit avoir :

$$\int \psi^*(x)x\psi(x) dx = \int \psi'^*(x')x'\psi(x') dx' = \frac{1}{\lambda} \int \psi^*\left(\frac{x'}{\lambda}\right)x'\psi\left(\frac{x'}{\lambda}\right) dx'$$

égalité qui est vraie ssi  $x' = \lambda x$ , d'où  $x' \stackrel{\text{def}}{=} \mathcal{D}_\lambda^\dagger x \mathcal{D}_\lambda = \lambda x$ . Comme  $p = -i\hbar \frac{d}{dx}$ , le *scaling* se fait comme avec  $x^{-1}$  d'où  $p' \stackrel{\text{def}}{=} \mathcal{D}_\lambda^\dagger p \mathcal{D}_\lambda = \frac{p}{\lambda}$ .

3. L'égalité  $\mathcal{D}_\lambda \mathcal{D}_{\lambda'} = \mathcal{D}_{\lambda\lambda'}$  est évidente. Avec  $\lambda \stackrel{\text{def}}{=}} e^\alpha$ , l'identité  $\lambda = 1$  correspond à  $\alpha = 0$ . Le produit  $\Delta_\alpha \Delta_{\alpha'}$  est égal à  $\Delta_{\alpha+\alpha'}$ .

<sup>13</sup>Cette égalité a été obtenue autrement dans le Tome I (voir éq. (I-14.164)).

4. Posant  $\Delta_\alpha = e^{\frac{\alpha}{\hbar} d}$ ,  $d$  est un opérateur hermitique afin que  $\Delta_\alpha$  soit unitaire.

- (a) On doit avoir  $\Delta_\alpha x \Delta_\alpha^\dagger = \lambda x$ , soit  $e^{-\frac{i}{\hbar} \alpha} x e^{\frac{i}{\hbar} \alpha} = e^\alpha x$ . En développant comme d'habitude le premier membre, on a :

$$x + \frac{1}{1!} \left( \frac{-i\alpha}{\hbar} \right) [d, x] + \frac{1}{2!} \left( \frac{-i\alpha}{\hbar} \right)^2 [d, [d, x]] + \dots = \left( 1 + \alpha + \frac{\alpha^2}{2!} + \dots \right) x .$$

On procède maintenant par identification ; les termes en  $\alpha$  donnent l'égalité  $-\frac{i}{\hbar} [d, x] = x$ , soit  $[d, x] = i\hbar x$ . Cela étant, tous les autres le sont aussi ; par exemple,  $(\frac{i}{\hbar})^2 [d, [d, x]] = (\frac{i}{\hbar})^2 [d, i\hbar x] = (\frac{i}{\hbar})^2 i\hbar [d, x] = (\frac{i}{\hbar})^2 (i\hbar)^2 x = x$ , et ainsi de suite.

Procédant de la même façon pour  $p$ ,  $e^{-\frac{i}{\hbar} \alpha} p e^{\frac{i}{\hbar} \alpha} = e^{-\alpha} p$  :

$$p + \frac{1}{1!} \left( \frac{-i\alpha}{\hbar} \right) [d, p] + \frac{1}{2!} \left( \frac{-i\alpha}{\hbar} \right)^2 [d, [d, p]] + \dots = \left( 1 - \alpha + \frac{\alpha^2}{2!} + \dots \right) p ;$$

l'identification donne  $[d, p] = -i\hbar p$ .

- (b) En posant  $d = (1-\nu) xp + \nu px$ , les deux relations de commutation précédentes sont bien satisfaites :

$$[x, d] = (\nu-1)x[x, p] + \nu[x, p]x = i\hbar x \quad , \quad [p, d] = (\nu-1)[p, x]p + \nu p[p, x] = -i\hbar p .$$

- (c) Pour que  $d$  soit hermitique, il faut prendre  $\nu = \frac{1}{2}$  : c'est la symétrisation habituelle quand on part d'un produit classique devenant un produit d'observables qui ne commutent pas (voir Tome I, p. 336)

5. Il s'agit maintenant de retrouver autrement l'action de  $\mathcal{D}_\lambda$  sur une fonction  $\psi(x)$  quelconque.

- (a) L'opérateur  $\Delta_\alpha$  s'écrit  $e^{\frac{\alpha}{2i\hbar}(xp+px)} = e^{\frac{\alpha}{2i\hbar}(2xp-i\hbar)} = e^{-\frac{\alpha}{2}} e^{\frac{\alpha}{i\hbar} xp}$ , d'où  $\Omega = \frac{i\alpha}{\hbar} xp$  ; l'expression de l'opérateur  $\Omega$  en représentation- $q$  est  $x \frac{d}{dx}$ .
- (b) Posant  $e^{-\alpha \Omega} \psi(x) = \psi(f(\alpha, x)) \forall \psi$ , il faut  $f(0, x) = x$ .
- (c) En effectuant une dérivation partielle en  $\alpha$ , on obtient :

$$-\Omega e^{-\alpha \Omega} \psi(x) = \frac{\partial f}{\partial \alpha} \psi'(f(\alpha, x)) ,$$

où  $\psi'$  est la dérivée de la fonction  $\psi$ . Remplaçant  $\Omega$  par son expression  $x \frac{d}{dx}$ , il vient  $-x \frac{d}{dx} \psi(f(\alpha, x)) = \frac{\partial f}{\partial \alpha} \psi'(f(\alpha, x))$  soit :

$$x \frac{\partial f}{\partial x} \psi' = -\frac{\partial f}{\partial \alpha} \psi' \quad \forall \psi' \quad \iff \quad x \frac{\partial f}{\partial x} = -\frac{\partial f}{\partial \alpha} . \quad (17.40)$$

- (d) On vérifie sans peine que  $e^{-\alpha} x$  vérifie l'équation aux dérivées partielles (17.40) avec la condition aux limites  $f(0, x) = x$ . La fonction  $f(\alpha, x)$  peut se trouver en utilisant la *méthode des caractéristiques* [24], qui donne ici  $\frac{dx}{x} = \frac{d\alpha}{1}$ , d'où  $x = C^{\text{ste}} e^\alpha$ , soit  $x e^{-\alpha} = C^{\text{ste}}$  ; avec  $f(0, x) = x$ , il faut  $C^{\text{ste}} = 1$ .

(e) On en déduit :

$$e^{-\alpha x \frac{d}{dx}} \psi(x) = \psi(e^{-\alpha} x) \equiv \psi\left(\frac{x}{\lambda}\right) ;$$

revenant à  $\mathcal{D}_\lambda = \Delta_\alpha = e^{-\frac{\alpha}{2}} e^{\frac{\alpha}{i\hbar} xp}$  avec  $\lambda = e^\alpha$ , il vient :

$$\mathcal{D}_\lambda \psi(x) = e^{-\frac{\alpha}{2}} e^{\frac{\alpha}{i\hbar} xp} \psi(x) = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \psi(f(\alpha, x)) = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \psi\left(\frac{x}{\lambda}\right) ,$$

conformément à l'égalité (17.39), obtenue directement en invoquant l'invariance des valeurs moyennes.

6. (a)  $[d, H] = \frac{1}{2}[xp + px, \frac{p^2}{2m} + V(x)] = \frac{1}{4m}([x, p^2]p + p[x, p^2]) + x[p, V] + [p, V]x$ ,  
soit  $[d, H] = i\hbar(\frac{p^2}{m} - xV'(x))$ .

(b) Avec les hypothèses précisées, de  $\langle \psi|[d, H]|\psi \rangle = 0$  on tire immédiatement :

$$\boxed{\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \langle xV'(x) \rangle}$$

(c) Avec  $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$ , on obtient  $\langle \frac{p^2}{m} \rangle = \langle x kx \rangle$ , soit  $\langle 2E_{\text{cin}} \rangle = \langle 2E_{\text{pot}} \rangle$  ; comme  $E = \langle E_{\text{cin}} + E_{\text{pot}} \rangle$ , on en déduit que pour un potentiel harmonique, les valeurs moyennes de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle sont égales entre elles et chacune égale à la moitié de l'énergie propre. Pour  $V(x) = C|x|^n$ , on a  $V'(x) = Cn \operatorname{sgn}(x)|x|^{n-1}$ , d'où  $xV'(x) = Cnx \operatorname{sgn}(x)|x|^{n-1} \equiv nC|x|^n$ , soit :

$$\boxed{2\langle E_{\text{cin}} \rangle = n\langle E_{\text{pot}} \rangle}$$

## 17.12 Un exemple à propos de l'invariance $\mathcal{PT}$

Il s'agit d'illustrer les questions évoquées dans la section 17.7 du Tome II à propos de l'exemple le plus simple qui soit [25].

1. Soit un Hamiltonien dont la représentation sur une base donnée est la matrice :

$$H \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \begin{bmatrix} re^{i\theta} & s \\ s & re^{-i\theta} \end{bmatrix} ,$$

où les trois paramètres  $r$ ,  $s$  et  $\theta$  sont réels (on pourra supposer  $s > 0$ ). Sachant que, sur la même base, l'opérateur parité  $\mathcal{P}$  a la matrice :

$$\mathcal{P} \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} ,$$

montrer que  $H$  est  $\mathcal{PT}$  symétrique.

2. Trouver les valeurs propres de  $H$ .



4. Avec  $\sin \alpha \stackrel{\text{def}}{=} \frac{r}{s} \sin \theta$ ,  $\varepsilon_{\pm} = r \cos \theta \pm s \cos \alpha$ ,  $\alpha$  est bien réel dans la région où la symétrie  $\mathcal{PT}$  est préservée ; pour la biunivocité de la paramétrisation, on définit  $\alpha$  dans l'intervalle  $[-\frac{\pi}{2}, +\frac{\pi}{2}]$ . Les vecteurs propres de  $H$  s'obtiennent facilement ; on trouve :

$$|\varepsilon_+\rangle = C_+ \begin{bmatrix} e^{i\frac{\alpha}{2}} \\ e^{-i\frac{\alpha}{2}} \end{bmatrix}, \quad |\varepsilon_-\rangle = C_- \begin{bmatrix} e^{-i\frac{\alpha}{2}} \\ -e^{+i\frac{\alpha}{2}} \end{bmatrix},$$

où les constantes  $C_{\pm}$  sont pour l'instant quelconques. On a :

$$\mathcal{PT}|\varepsilon_+\rangle = \mathcal{P}C_+^* \begin{bmatrix} e^{-i\frac{\alpha}{2}} \\ e^{+i\frac{\alpha}{2}} \end{bmatrix} = C_+^* \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{-i\frac{\alpha}{2}} \\ e^{+i\frac{\alpha}{2}} \end{bmatrix} = C_+^* \begin{bmatrix} e^{i\frac{\alpha}{2}} \\ e^{-i\frac{\alpha}{2}} \end{bmatrix}$$

$|\varepsilon_+\rangle$  est donc propre de  $\mathcal{PT}$  avec la valeur propre  $+1$  ssi  $C_+^* = +C_+$ . Le même calcul avec  $|\varepsilon_-\rangle$  donne  $C_-^* = -C_-$  pour avoir  $\mathcal{PT}|\varepsilon_-\rangle = |\varepsilon_-\rangle$ .

5. Avec le produit scalaire habituel, on a :

$$(|\varepsilon_+\rangle, |\varepsilon_-\rangle) = C_+^* C_- \begin{bmatrix} e^{-i\frac{\alpha}{2}} & e^{i\frac{\alpha}{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{-i\frac{\alpha}{2}} \\ -e^{+i\frac{\alpha}{2}} \end{bmatrix} = -2iC_+^* C_- \sin \alpha \neq 0.$$

6. Quand on a choisi  $C_{\pm} \in \mathbb{R}$ , le produit scalaire défini dans le texte s'écrit :

$$[|\varepsilon_+\rangle, |\varepsilon_-\rangle] = (\mathcal{PT}|\varepsilon_+\rangle, |\varepsilon_-\rangle) = |\varepsilon_+\rangle \cdot |\varepsilon_-\rangle,$$

puisque  $|\varepsilon_+\rangle$  est propre du produit  $\mathcal{PT}$  avec la valeur propre  $+1$ . Toujours avec la définition du texte, le membre de droite est :

$$[|\varepsilon_+\rangle, |\varepsilon_-\rangle] = C_+ C_- \begin{bmatrix} e^{i\frac{\alpha}{2}} & e^{-i\frac{\alpha}{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{-i\frac{\alpha}{2}} \\ -e^{+i\frac{\alpha}{2}} \end{bmatrix} = 0.$$

Le carré de la norme au sens de ce produit scalaire est  $[|\varepsilon_{\pm}\rangle, |\varepsilon_{\pm}\rangle]$  ; ainsi :

$$[|\varepsilon_+\rangle, |\varepsilon_+\rangle] = C_+^2 (e^{i\frac{\alpha}{2}} e^{i\frac{\alpha}{2}} + e^{-i\frac{\alpha}{2}} e^{-i\frac{\alpha}{2}}) = 2C_+^2 \cos \alpha;$$

pour préserver  $\mathcal{PT}|\varepsilon_+\rangle = |\varepsilon_+\rangle$ , il faut  $C_+ \in \mathbb{R}$ , d'où  $C_+ = (2 \cos \alpha)^{-1/2}$ , à un signe près inessentiel. De même  $[|\varepsilon_-\rangle, |\varepsilon_-\rangle] = C_-^2 (e^{-i\frac{\alpha}{2}} e^{-i\frac{\alpha}{2}} + e^{i\frac{\alpha}{2}} e^{i\frac{\alpha}{2}}) = 2C_-^2 \cos \alpha$  ; pour avoir  $C_-^* = -C_-$ , il faut prendre  $C_- = i(2 \cos \alpha)^{-1/2}$ . D'où les vecteurs propres normalisés de  $H$  qui sont également propres de  $\mathcal{PT}$  avec la valeur propre  $+1$  (donc  $\mathcal{PT}$  invariants) :

$$|\varepsilon_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2 \cos \alpha}} \begin{bmatrix} e^{i\frac{\alpha}{2}} \\ e^{-i\frac{\alpha}{2}} \end{bmatrix}, \quad |\varepsilon_-\rangle = \frac{i}{\sqrt{2 \cos \alpha}} \begin{bmatrix} e^{-i\frac{\alpha}{2}} \\ -e^{+i\frac{\alpha}{2}} \end{bmatrix}.$$

Ce produit scalaire donne :

$$[|\varepsilon_+\rangle, |\varepsilon_-\rangle] = C_+ C_- (e^{i\frac{\alpha}{2}} e^{-i\frac{\alpha}{2}} - e^{-i\frac{\alpha}{2}} e^{i\frac{\alpha}{2}}) = 0. \quad (17.42)$$

Noter que le carré de la norme de  $|\varepsilon_-\rangle$  vaut  $-1$  : le produit scalaire ainsi défini n'est pas positif.

7. Il est commode d'exprimer toutes les matrices  $2 \times 2$  à l'aide des trois matrices de Pauli ; on trouve sans peine :

$$H = r \cos \theta \mathbf{1} + s \sigma_x + ir \sin \theta \sigma_z, \quad C = \frac{1}{\cos \alpha} (\sigma_x + i \sin \alpha \sigma_z),$$

d'où  $[H, C] = \frac{1}{\cos \alpha} [r \cos \theta \mathbf{1} + s \sigma_x + ir \sin \theta \sigma_z, \sigma_x + i \sin \alpha \sigma_z]$ , soit :

$$[H, C] = \frac{1}{\cos \alpha} (ir \sin \theta (2i\sigma_y) + is \sin \alpha (-2i\sigma_y)) = \frac{2s}{\cos \alpha} (-r \sin \theta + s \sin \alpha) = 0,$$

d'après la définition de  $\sin \alpha$ . On a  $C^2 = \frac{1}{\cos^2 \alpha} \begin{bmatrix} -\sin^2 \alpha + 1 & 0 \\ 0 & 1 - \sin^2 \alpha \end{bmatrix} = \mathbf{1}$ .

Par ailleurs, on voit de suite que  $C|\varepsilon_{\pm}\rangle = \pm|\varepsilon_{\pm}\rangle$ .

8. Le nouveau produit scalaire est défini comme  $\langle u|v\rangle \stackrel{\text{d\`e}f}{=} \{|u\rangle, |v\rangle\} \stackrel{\text{d\`e}f}{=} \mathcal{CPT}|u\rangle \cdot |v\rangle$ . Comme  $\mathcal{PT}|\varepsilon_+\rangle = |\varepsilon_+\rangle$ , on a :

$$\mathcal{CPT}|\varepsilon_+\rangle = \frac{1}{\cos \alpha \sqrt{2 \cos \alpha}} \begin{bmatrix} i \sin \alpha & 1 \\ 1 & -i \sin \alpha \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{i\frac{\alpha}{2}} \\ e^{-i\frac{\alpha}{2}} \end{bmatrix};$$

en effectuant le produit des matrices, on trouve  $\mathcal{CPT}|\varepsilon_+\rangle = |\varepsilon_+\rangle$ . On a donc maintenant :

$$\langle \varepsilon_+ | \varepsilon_+ \rangle = |\varepsilon_+\rangle \cdot |\varepsilon_+\rangle = \frac{1}{(\sqrt{2 \cos \alpha})^2} (e^{i\frac{\alpha}{2}} \cdot e^{i\frac{\alpha}{2}} + e^{-i\frac{\alpha}{2}} \cdot e^{-i\frac{\alpha}{2}}) = 1.$$

Le même type de calcul donne d'abord  $\mathcal{CPT}|\varepsilon_-\rangle = |\varepsilon_-\rangle$ , puis  $\langle \varepsilon_- | \varepsilon_- \rangle = 1$ . Par ailleurs,  $\langle \varepsilon_+ | \varepsilon_+ \rangle = \{|\varepsilon_+\rangle, |\varepsilon_-\rangle\} = [|\varepsilon_+\rangle, |\varepsilon_-\rangle] = 0$ , d'après (17.42).

Soit  $|\psi\rangle = \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix}$ , que l'on peut décomposer sur les  $|\varepsilon_{\pm}\rangle$  :  $|\psi\rangle = A_+|\varepsilon_+\rangle + A_-|\varepsilon_-\rangle$ .

Il vient alors :

$$\mathcal{CPT}|\psi\rangle = \mathcal{CPT}(A_+|\varepsilon_+\rangle + A_-|\varepsilon_-\rangle) = \mathcal{CP}(A_+^*|\varepsilon_+\rangle + A_-^*|\varepsilon_-\rangle) = A_+^*|\varepsilon_+\rangle + A_-^*|\varepsilon_-\rangle,$$

d'où, par définition du produit scalaire  $\mathcal{CPT}$  et en conséquence de  $\langle \varepsilon_{\pm} | \varepsilon_{\pm} \rangle = 1$ ,  $\langle \varepsilon_{\pm} | \varepsilon_{\mp} \rangle = 0$  :

$$\boxed{\langle \psi | \psi \rangle = |A_+|^2 + |A_-|^2 \geq 0}$$

9. Avec le produit scalaire  $\mathcal{CPT}$ , on retrouve toutes les relations habituelles ; en particulier, la relation de fermeture a la forme familière :

$$\boxed{|\varepsilon_+\rangle \langle \varepsilon_+| + |\varepsilon_-\rangle \langle \varepsilon_-| = \mathbf{1}}$$





d'où :

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x} &= \frac{x}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{zx}{r^2 \sqrt{r^2 - z^2}} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{y}{x^2 + y^2} \frac{\partial}{\partial \phi}, \\ \frac{\partial}{\partial y} &= \frac{y}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{zy}{r^2 \sqrt{r^2 - z^2}} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{x}{x^2 + y^2} \frac{\partial}{\partial \phi}, \\ \frac{\partial}{\partial z} &= \frac{z}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sqrt{r^2 - z^2}}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta}.\end{aligned}$$

partant de  $L_x = yp_z - zp_y = -i\hbar(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y})$ , on a :

$$(-i\hbar)^{-1} L_x = y \left( \frac{z}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sqrt{r^2 - z^2}}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - z \left( \frac{y}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{zy}{r^2 \sqrt{r^2 - z^2}} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{x}{x^2 + y^2} \frac{\partial}{\partial \phi} \right).$$

Les termes radiaux disparaissent, comme il se doit, et :

$$(-i\hbar)^{-1} L_x = -\frac{y}{\sqrt{r^2 - z^2}} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{xz}{x^2 + y^2} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

d'où :

$$L_x = i\hbar \left( \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$$

Par les mêmes moyens, on trouve (on passe  $L_x$  à  $L_y$  en changeant  $\phi$  en  $\phi - \frac{\pi}{2}$ ) :

$$L_y = i\hbar \left( -\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \sin \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \quad L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

2. Calculons le commutateur  $[L_z, L_x]$  :

$$[L_z, L_x] = (-i\hbar)(i\hbar) \left[ \frac{\partial}{\partial \phi}, \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right];$$

on a :

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial \phi} \left( \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) &= \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \sin \phi \frac{\partial^2}{\partial \phi \partial \theta} + \cot \theta \left( -\sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} + \cos \phi \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right), \\ \left( \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \frac{\partial}{\partial \phi} &= \sin \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} + \cos \phi \cot \theta \frac{\partial^2}{\partial \phi^2},\end{aligned}$$

d'où :

$$[L_z, L_x] = \hbar^2 \left( \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \sin \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \equiv i\hbar L_y$$

On a aussi, utilisant directement  $[\frac{\partial}{\partial X}, \Omega(X)] = \frac{\partial \Omega}{\partial X}$  :

$$[L_z, L_+] = (-i\hbar)(i\hbar) \left[ \frac{\partial}{\partial \phi}, -ie^{i\phi} \frac{\partial}{\partial \theta} + e^{i\phi} \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right] = \hbar^2 \left( -i \frac{\partial}{\partial \theta} ie^{i\phi} + \cot \theta (ie^{i\phi}) \frac{\partial}{\partial \phi} \right);$$

l'opérateur de droite est bien  $+i\hbar L_+$ .

En prenant les hermitiques conjugués,  $[L_z, L_+]^\dagger = [L_-, L_z]$ , on en déduit :

$$[L_-, L_z] = \hbar^2 \left( e^{i\phi} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right)^\dagger = \hbar^2 e^{-i\phi} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} - i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \equiv \hbar L_- .$$

Formant maintenant les bonnes combinaisons linéaires des  $L_\pm$ , on obtient :

$$\boxed{[L_x, L_y] = i\hbar L_z}$$

3. Une intégration par parties donne :

$$\int_0^{2\pi} f^*(\phi) (-i\hbar) \frac{\partial}{\partial \phi} g(\phi) d\phi = -i\hbar \left( [f^*(\phi)g(\phi)]_0^{2\pi} - \int_0^{2\pi} g(\phi) \frac{\partial}{\partial \phi} f^*(\phi) d\phi \right)$$

Si  $f$  et  $g$  sont  $2\pi$ -périodiques, le terme tout intégré est nul, et il reste :

$$\int_0^{2\pi} f^*(\phi) (-i\hbar) \frac{\partial}{\partial \phi} g(\phi) d\phi = +i\hbar \int_0^{2\pi} g(\phi) \frac{\partial}{\partial \phi} f^*(\phi) d\phi ,$$

soit :

$$\int_0^{2\pi} f^*(\phi) L_z g(\phi) d\phi = \int_0^{2\pi} (L_z f(\phi))^* g(\phi) d\phi ,$$

qui est l'écriture intégrale de  $(f, L_z g) = (L_z f, g)$  montrant que  $L_z^\dagger = L_z$ , en raison de la définition de l'adjoint :  $(\Omega^\dagger f, g) = (f, \Omega g)$ .

4.  $[L_x, x] = [yp_z - zp_y, x] = 0$ ,  $[L_x, y] = [yp_z - zp_y, y] = -z[p_y, y] = +i\hbar z$ , et de même  $[L_x, z] = [yp_z - zp_y, z] = y[p_z, z] = -i\hbar y$ . On obtient le même type d'égalités avec  $\vec{p}$ , d'où :

$$\boxed{[L_u, v] = i\hbar \varepsilon_{uvw} w \quad [L_u, p_v] = i\hbar \varepsilon_{uvw} p_w}$$

$[L_x, y^2] = [L_x, y]y + y[L_x, y] = i\hbar(zy + yz) = 2i\hbar yz$ ,  $[L_x, z^2] = -2i\hbar yz$  ; comme  $[L_x, x^2] = 0$ ,  $[\vec{L}, \vec{r}^2] = 0$  - et de même avec  $\vec{p}^2$  :  $\vec{r}^2$  et  $\vec{p}^2$  sont bien des opérateurs scalaires.

5. L'égalité  $L_-^\dagger = L_+$  est équivalente à  $(L_- f, g) = (f, L_+ g)$ .  $L_\pm$  ayant pour expression  $\pm \hbar e^{\pm i\phi} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} \pm i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$ , il faut donc montrer que l'égalité suivante est vraie :

$$\int d\Omega \left[ -e^{-i\phi} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} - i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) f \right]^* g = \int d\Omega f^* \left[ e^{i\phi} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) g \right] , \quad (18.1)$$

où  $f$  et  $g$  sont deux fonctions périodiques quelconques et  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$ . Expliciter successivement les deux intégrales du premier membre de (18.1). La première est :

$$\int d\Omega \left[ -e^{-i\phi} \frac{\partial f}{\partial \theta} \right]^* g = - \int_0^{2\pi} d\phi e^{i\phi} \left[ [f^* g \sin \theta]_0^\pi - \int_0^\pi d\theta f^* (g \cos \theta + \sin \theta \frac{\partial g}{\partial \theta}) \right] ;$$

le terme tout intégré étant nul, il reste :

$$\int_0^{2\pi} d\phi e^{i\phi} \int_0^\pi d\theta f^*(g \cos \theta + \sin \theta \frac{\partial g}{\partial \theta}) \equiv \int d\Omega f^* e^{i\phi} (g \cot \theta + \frac{\partial g}{\partial \theta}) .$$

La deuxième intégrale au premier membre de (18.1) est :

$$-i \int_0^\pi \cos \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \frac{\partial f^*}{\partial \phi} e^{i\phi} g = -i \int_0^\pi \cos \theta d\theta \left[ [f^* e^{i\phi} g]_0^{2\pi} - \int_0^{2\pi} d\phi f^* (ig + \frac{\partial g}{\partial \phi}) e^{i\phi} \right] .$$

Avec des fonctions  $2\pi$ -périodiques en  $\phi$ , le terme tout intégré est nul, et il reste :

$$i \int_0^\pi \cos \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi f^* (ig + \frac{\partial g}{\partial \phi}) e^{i\phi} \equiv \int d\Omega \cot \theta f^* (-g + i \frac{\partial g}{\partial \phi}) e^{i\phi}$$

Au total, le premier membre de (18.1) est :

$$\int d\Omega f^* e^{i\phi} (g \cot \theta + \frac{\partial g}{\partial \theta}) + \int d\Omega \cot \theta f^* (-g + i \frac{\partial g}{\partial \phi}) e^{i\phi} = \int d\Omega f^* e^{i\phi} (\frac{\partial g}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial g}{\partial \phi}) ,$$

qui est très exactement le second membre de (18.1). On retiendra l'importance de la satisfaction des conditions aux limites, tout comme pour  $p_x$  sur  $\mathbb{R}$  : l'hermiticité n'est acquise que si les fonctions de l'espace vectoriel possèdent les bonnes propriétés (ici de périodicité).

6. En représentation- $p$ ,  $u \rightarrow +i\hbar \frac{\partial}{\partial u}$  ( $u = x, y, z$ ), de sorte que les composantes du moment cinétique sont :

$$L_x = i\hbar(p_z \frac{\partial}{\partial p_y} - p_y \frac{\partial}{\partial p_z}) , \quad L_y = i\hbar(p_x \frac{\partial}{\partial p_z} - p_z \frac{\partial}{\partial p_x}) , \quad L_z = i\hbar(p_y \frac{\partial}{\partial p_x} - p_x \frac{\partial}{\partial p_y}) .$$

Si, dans l'espace  $\mathbb{R}^3$  du vecteur  $\vec{p}$ , on utilise les coordonnées sphériques comme ci-dessus pour  $\vec{r}$  en représentation- $q$ , les relations différentielles de passage de  $(p_x, p_y, p_z)$  à  $(p, \theta, \phi)$  sont exactement les mêmes que celles passant de  $(x, y, z)$  à  $(r, \theta, \phi)$  : il suffit donc de remplacer partout  $x, y$  et  $z$  par  $p_x, p_y$  et  $p_z$  respectivement. Le report dans les expressions précédentes montre alors que  $L_z$  ne change pas, cependant que  $L_x$  et  $L_y$  changent de signe ; on a ainsi, en représentation- $p$  :

$$L_x = -i\hbar \left( \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad L_y = -i\hbar \left( -\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \sin \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$$

cependant que  $L_z$  est inchangé :

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

Bien évidemment, les relations de commutation caractéristiques ne changent pas non plus !

## 18.2 Quantification d'une variable angulaire

Il s'agit d'examiner les subtilités [26] que posent les variables angulaires vis-à-vis des relations de commutation canoniques. Pour fixer les idées, on considère l'angle azimutal  $\phi$  et son moment conjugué  $p_\phi \equiv L_z$ , égal à l'opérateur différentiel  $-\hbar\partial_\phi$  en représentation- $q$ . Dans la première partie, on commet délibérément une erreur de fond, et on met en évidence une contradiction ; dans la deuxième partie, on rectifie le tir, et on complète le contenu de la Remarque, Tome II, p. 728.

1. Dans cette partie, on commet l'erreur consistant à poser :

$$[\phi, L_z] = i\hbar \mathbf{1} \quad (\text{faux !}), \quad (18.2)$$

raisonnant trop vite en représentant l'opérateur associé à l'angle  $\phi$  par la simple multiplication<sup>1</sup> par  $\phi$  :

$$\phi \leftrightarrow \hat{\phi} \rightarrow \times \phi \quad (\text{faux !}) \quad (18.3)$$

en prenant l'angle  $\phi$  dans l'intervalle  $[0, 2\pi]$ .

- (a) En admettant l'association (18.3), montrer que pour toute fonction  $f(\phi)$  on a :

$$\frac{\partial}{\partial \phi} \hat{\phi} f(\phi) - \hat{\phi} \frac{\partial}{\partial \phi} f(\phi) = f(\phi) . \quad (18.4)$$

et en déduire alors l'égalité (18.2).

- (b) Selon la théorie des séries de Fourier (et le théorème de Dirichlet), l'ensemble des fonctions  $e_n(\phi) \stackrel{\text{def}}{=} e^{in\phi}$ ,  $n \in \mathbb{Z}$ , constitue une base complète pour l'espace des fonctions  $2\pi$ -périodiques à variation bornée. Montrer que ces fonctions sont deux à deux orthogonales, et les normaliser à l'unité,  $\langle e_n | e_m \rangle = \delta_{nm}$ .
- (c) Calculer les éléments de matrice  $\langle e_n | \hat{\phi} | e_m \rangle$  et  $\langle e_n | L_z | e_m \rangle$ .
- (d) En effectuant la multiplication des matrices, trouver l'élément de matrice de  $\langle e_n | [\hat{\phi}, L_z] | e_m \rangle$ . Par comparaison avec (18.2), mettre en évidence la contradiction.

2. Dans cette partie, on définit convenablement l'opérateur  $\hat{\phi}$ , comme indiqué dans la Remarque, Tome II, p. 728.

- (a) Tracer le graphe de la fonction périodique  $\phi_{\text{per}}(\phi)$  définie en (18.7). Expliquer pourquoi sa dérivée contient un peigne de Dirac.
- (b) Calculer la série de Fourier de  $\phi_{\text{per}}(\phi)$ , et retrouver analytiquement le peigne de Dirac.
- (c) En déduire l'égalité (II-18.57).
- (d) Combien vaut l'élément de matrice  $\langle e_n | \hat{\phi} | e_m \rangle$  ?

<sup>1</sup>Comparer (18.3) à (18.7).

(e) En prenant l'élément de matrice membre à membre de l'égalité (II-18.57), montrer que :

$$\langle e_n | [\hat{\phi}, L_z] | e_m \rangle = i\hbar(\delta_{nm} - 1) , \quad (18.5)$$

et commenter en comparant avec le résultat 1d.

(f) En utilisant le développement de Fourier, retrouver pour  $\langle e_n | \hat{\phi} | e_m \rangle$  le résultat (correct) obtenu en 1c.

(g) Si on définit les écarts quadratiques  $\Delta\phi^2$  et  $\Delta L_z^2$  comme d'habitude, a-t-on la relation<sup>2</sup>  $\Delta\phi\Delta L_z \geq \frac{\hbar}{2}$  ?

(Pour en savoir plus sur ce sujet, la lecture des articles de Lévy-Leblond [26] et de Judge et Lewis [27] est recommandée).

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

1. Dans cette partie, on pose les égalités *incorrectes* (18.2) et (18.3), prenant l'angle  $\phi$  dans l'intervalle  $[0, 2\pi]$ .

(a) Admettant l'association (18.3), on a  $\frac{\partial}{\partial\phi}(\phi f(\phi)) = f(\phi) + \phi \frac{\partial f}{\partial\phi}$ , d'où  $[\phi, \frac{\partial}{\partial\phi}] = -1$  et  $[\hat{\phi}, L_z] = i\hbar 1$ .

(b) Le produit scalaire des fonctions  $e_n(\phi)$  s'écrit :

$$\langle e_n | e_m \rangle = \int_{-\pi}^{+\pi} e^{-in\phi} e^{+im\phi} d\phi = 2\pi\delta_{nm}$$

d'où les fonctions normalisées  $e_n(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{in\phi}$ .

(c) La base étant orthonormée, les éléments de matrice peuvent se calculer avec les produits scalaires :

$$\langle e_n | \hat{\phi} | e_m \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-in\phi} \phi e^{+im\phi} d\phi = \begin{cases} \frac{1}{\pi} & (n \neq m) \\ 0 & (n = m) \end{cases} ,$$

$$\langle e_n | L_z | e_m \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-in\phi} \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi} \right) e^{+im\phi} d\phi = m\hbar\delta_{nm} .$$

(d) On en déduit :

$$\langle e_n | \hat{\phi} L_z - L_z \hat{\phi} | e_m \rangle = \hbar(m - n) \langle e_n | \hat{\phi} | e_m \rangle = \begin{cases} -i\hbar & (n \neq m) \\ 0 & (n = m) \end{cases} ,$$

d'où la matrice de  $[\hat{\phi}, L_z]$  :

$$[\hat{\phi}, L_z] = -i\hbar \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 & . & . \\ 1 & 0 & 1 & 1 & . & . \\ 1 & 1 & 0 & 1 & . & . \\ 1 & 1 & 1 & 0 & . & . \\ . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \end{bmatrix} \neq i\hbar \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & . & . \\ 0 & 1 & 0 & 0 & . & . \\ 0 & 0 & 1 & 0 & . & . \\ 0 & 0 & 0 & 1 & . & . \\ . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \end{bmatrix} , \quad (18.6)$$

<sup>2</sup>Voir Tome I, éq. (10.97).

en contradiction avec (18.2).

2. Dans cette partie, on définit convenablement l'opérateur  $\hat{\phi}$ , comme indiqué :

$$\hat{\phi} \rightarrow \times \phi_{\text{per}}(\phi) : \phi_{\text{per}}(\phi) \stackrel{\text{déf}}{=} \phi, \quad 0 < \phi < 2\pi, \quad \phi_{\text{per}}(\phi + 2\pi) = \phi_{\text{per}}(\phi), \quad (18.7)$$

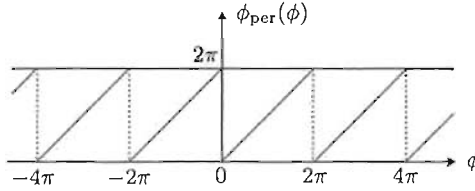


Figure 18.1: Graphe de l'opérateur  $\hat{\phi}_{\text{per}}$  défini en (18.7).

- (a) Le graphe de la fonction périodique  $\phi_{\text{per}}(\phi)$  est tracé sur la figure 18.1. On sait que si une fonction  $f(x)$  possède un saut fini en un certain point  $x_0$ , soit  $f(x_{0+}) \neq f(x_{0-})$ , sa dérivée contient une fonction de Dirac :

$$f'(x) = f'_{\text{reg}}(x) + [f(x_{0+}) - f(x_{0-})]\delta(x - x_0)$$

où  $f'_{\text{reg}}(x)$  est la dérivée obtenue par les moyens élémentaires. Ici,  $\phi_{\text{per}}(\phi)$  chute de  $2\pi$  à chaque fois que  $\phi = n2\pi$  ( $n \in \mathbb{Z}$ ), d'où :

$$\phi'_{\text{per}}(\phi) = 1 - 2\pi \sum_{n \in \mathbb{Z}} \delta(\phi - 2n\pi)$$

- (b) La série de Fourier de  $\phi_{\text{per}}(\phi)$  est  $\sum_{k \in \mathbb{Z}} e^{ik\phi}$  avec  $f_k = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \phi_{\text{per}}(\phi) e^{-ik\phi} d\phi$ , soit  $f_k = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \phi e^{-ik\phi} d\phi$ , qui vaut  $\frac{1}{k}$  si  $k \neq 0$  et  $\pi$  si  $k = 0$ , d'où :

$$\phi_{\text{per}}(\phi) = \pi + i \sum_{k \in \mathbb{Z}^*} \frac{1}{k} e^{ik\phi}$$

- (c) On a bien  $\phi'_{\text{per}}(\phi) = i \sum_{k \in \mathbb{Z}^*} i e^{ik\phi} = 1 - \sum_{k \in \mathbb{Z}^*} e^{ik\phi} = 1 - 2\pi \sum_{l \in \mathbb{Z}} \delta(\phi - 2l\pi)$ , d'où  $L_z \hat{\phi} f(\phi) = -i\hbar[(1 - 2\pi \sum_{l \in \mathbb{Z}} \delta(\phi - 2l\pi))f(\phi) + \phi_{\text{per}} f'(\phi)]$ , cependant que  $\hat{\phi} L_z f(\phi) = -i\hbar \phi_{\text{per}}(\phi) f'(\phi)$ , d'où :

$$[\hat{\phi}, L_z] = i\hbar(1 - 2\pi \sum_{l \in \mathbb{Z}} \delta(\phi - 2l\pi)) \equiv i\hbar(1 - \text{III}(\frac{\phi}{2\pi}))$$

où  $\text{III}(x) \stackrel{\text{déf}}{=} \sum_{n \in \mathbb{Z}} \delta(x - n)$  est le peigne de Dirac.

- (d) Les résultats obtenus en 1d demeurent corrects puisque l'on reste dans l'intervalle  $[0, 2\pi]$ , de sorte que manipuler  $\phi$  ou  $\phi_{\text{per}}(\phi)$  revient au même.

(e) En prenant l'élément de matrice membre à membre de l'égalité ci-dessus :

$$\begin{aligned} \langle e_n | [\hat{\phi}, L_z] | e_m \rangle &= i\hbar \langle e_n | (1 - 2\pi \sum_{l \in \mathbb{Z}} \delta(\phi - 2l\pi)) | e_m \rangle = \\ &= i\hbar \delta_{nm} - i\hbar \sum_{l \in \mathbb{Z}} \int_0^{2\pi} e^{-in\phi} \delta(\phi - 2l\pi) e^{im\phi} = i\hbar(\delta_{nm} - 1) , \end{aligned}$$

qui est bien la matrice figurant au centre dans (18.6).

(f) On a  $\langle e_n | \phi_{\text{per}} | e_m \rangle = \langle e_n | \pi + i \sum_{k \in \mathbb{Z}^*} \frac{1}{k} e^{ik\phi} | e_m \rangle = \pi \delta_{nm} + i \frac{1}{n-m} (1 - \delta_{nm})$ , en accord avec le résultat (correct) obtenu en 1c.

(g) On sait<sup>3</sup> que si  $[A, B] = iC$ ,  $\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle C \rangle|$ , quel que soit l'état avec lequel on calcule les valeurs moyennes. Ici, on peut affirmer que :

$$\Delta \hat{\phi} \Delta L_z \geq \frac{\hbar}{2} |\langle (1 - \text{III}(\frac{\phi}{2\pi})) \rangle|$$

Si on considère l'intervalle  $[-\pi, +\pi]$  pour toutes les fonctions  $2\pi$ -périodiques concernées, et si  $\psi(\phi)$  est la fonction d'onde avec laquelle les moyennes sont calculées, on a plus simplement :

$$\Delta \hat{\phi} \Delta L_z \geq \frac{\hbar}{2} |\langle \psi | (1 - 2\pi \delta(\phi)) | \psi \rangle| = \frac{\hbar}{2} |1 - 2\pi |\psi(0)|^2| \quad (18.8)$$

En particulier, avec les  $e_n(\phi)$  normalisées, on a  $\Delta \hat{\phi} \Delta L_z \geq \frac{\hbar}{2} (1 - 1) = 0$ , ce qui est indéniable, et normal puisque  $e_n(\phi)$  est propre de  $L_z$ . Pour une fonction périodique  $\psi = \sum_n c_n e_n$ , on a  $|\psi(0)|^2 = \frac{1}{2\pi} \sum_{n,m} c_n^* c_m \equiv \frac{1}{2\pi} |\sum_n c_n|^2$ , soit :

$$\Delta \hat{\phi} \Delta L_z \geq \frac{\hbar}{2} \left| 1 - \left| \sum_n c_n \right|^2 \right| = \frac{\hbar}{2} \left| \sum_{n \neq m} c_n^* c_m \right|$$

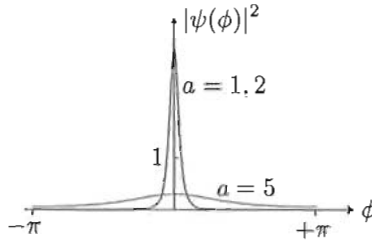
la dernière égalité venant de  $\sum_n |c_n|^2 = 1$  pour la normalisation de  $\psi(\phi)$ .

Quoi qu'il en soit précisément, on a bien un verrouillage inférieur du produit des écarts : si les coefficients  $c_n$  sont très étalés, donnant un grand  $\Delta L_z$ ,  $\psi(\phi)$  a une variation résonnante en fonction de  $\phi$ , de sorte que la fluctuation de l'angle est petite ; au contraire, si les  $c_n$  sont résonnants en fonction de  $n$ , l'écart  $\Delta L_z$  est petit et  $\psi(\phi)$  est très plate : l'écart sur l'angle est alors  $\lesssim 2\pi$ .

Traisons un exemple en détail, en choisissant la fonction :

$$\psi(\phi) \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{C}{\sqrt{2\pi}} \sum_{n \in \mathbb{Z}} a^{-|n|} e^{in\phi} = \frac{C}{\sqrt{2\pi}} \frac{a^2 - 1}{a^2 - 2a \cos \phi + 1} , \quad a > 1 , \quad (18.9)$$

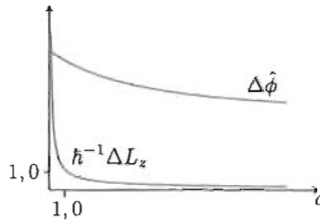
<sup>3</sup>Voir éq. (I-10.97).

Figure 18.2: Module carré de la fonction  $\psi(\phi)$ .

qui est la somme d'une série uniformément convergente sur le fermé  $[0, 2\pi]$ . La normalisation de  $\psi(\phi)$  donne :

$$|C|^2 \left( 1 + 2 \sum_{n=1}^{+\infty} a^{-2n} \right) = 1 \quad \Leftrightarrow \quad C = \sqrt{\frac{a^2 - 1}{a^2 + 1}}.$$

Cette fonction est d'autant plus fine que  $a$  est proche de 1 – pour  $a = 1$ , c'est un peigne de Dirac –, voir fig. 18.2.

Figure 18.3: Variations, en fonction du paramètre  $a$  définissant le paquet d'ondes (18.9), des écarts-types  $\Delta L_z$  et  $\Delta \hat{\phi}$ .

On a  $\psi(0) = \frac{C}{\sqrt{2\pi}} \left( 1 + 2 \sum_{n=1}^{+\infty} a^{-n} \right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{a^2-1}{a^2+1}} \frac{a+1}{a-1} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{(a+1)^3}{(a^2+1)(a-1)}}$  – valeur que l'on obtient tout autant avec l'expression resommée ((18.9), à droite) – d'où, selon (18.8) :

$$\Delta \hat{\phi} \Delta L_z \geq \frac{2a^2 + a + 1}{(a^2 + 1)(a - 1)} \hbar$$

Pour cette même fonction,  $\langle L_z \rangle = 0$ , et :

$$\langle L_z^2 \rangle = \frac{\hbar^2 C^2}{\pi} \sum_{n \in \mathbb{N}} a^{-2|n|} n^2 = \frac{\hbar^2}{\pi} \frac{a^2 - 1}{a^2 + 1} \frac{a^2(a^2 + 1)}{(a^2 - 1)^3} = \frac{\hbar^2}{\pi} \frac{a^2}{(a^2 - 1)^2}$$

d'où :

$$\Delta L_z = \frac{\hbar}{\sqrt{\pi}} \frac{a}{a^2 - 1} \quad \Delta \hat{\phi} \geq \frac{(2a^2 + a + 1)(a + 1)}{a(a^2 + 1)} \sqrt{\pi}$$

Quand  $a \rightarrow 1$ ,  $\Delta L_z$  diverge comme  $\frac{1}{a-1}$ , traduisant le fait que le paquet d'ondes en  $n$  est très dispersé ; en revanche,  $\Delta \hat{\phi}$  reste borné inférieurement par  $4\sqrt{\pi}$  ; à l'inverse, si  $a \rightarrow +\infty$ , le paquet d'ondes se resserre vers l'état propre  $n = 0$ . Comme il se doit,  $\Delta L_z$  tend vers zéro (lentement, comme  $\frac{1}{a}$ ) ; d'un autre côté, la borne inférieure de  $\Delta \hat{\phi}$  décroît uniformément vers  $2\sqrt{\pi}$ , voir figure 18.3.

## 18.3 Quelques résultats à propos d'un moment cinétique

Au besoin, on désigne par  $|j m\rangle$  un état propre du couple  $(\vec{J}^2, J_z)$ .

1. Montrer que si un opérateur commute avec deux composantes de  $\vec{J}$ , il commute aussi avec la troisième<sup>4</sup>.
2. Démontrer l'égalité :

$$|j m\rangle = \hbar^{m-j} \sqrt{\frac{(j+m)!}{(2j)!(j-m)!}} J_-^{j-m} |j j\rangle, \quad (18.10)$$

En déduire l'élément de matrice  $\langle j j | J_+^{j-m} |j m\rangle$ .

3. Soit  $\vec{V}$  un opérateur vectoriel ;  $\vec{n}$  et  $\vec{u}$  désignant deux vecteurs "scalaires", montrer que :

$$[\vec{u} \cdot \vec{J}, \vec{n} \cdot \vec{V}] = i\hbar (\vec{u} \times \vec{n}) \cdot \vec{V}. \quad (18.11)$$

En déduire les relations caractéristiques du moment cinétique sous la forme :

$$[\vec{a} \cdot \vec{J}, \vec{b} \cdot \vec{J}] = i\hbar \vec{J} \cdot (\vec{a} \times \vec{b}). \quad (18.12)$$

4. Simplifier l'expression  $e^{i\pi J_x/(2\hbar)} e^{-i\beta J_z/\hbar} e^{-i\pi J_x/(2\hbar)}$ .
5. Démontrer l'égalité (II-18.143).
6. Pour  $j = 1$ , trouver les matrices représentant  $J_x, J_y, J_z, J_{\pm}, J_x^2$ , et  $\vec{J}^2$ .
7. Établir les expressions (II-18.44) des incertitudes  $\Delta J_x$  et  $\Delta J_y$  dans un état  $|j m\rangle$ .
8. Pour  $j$  quelconque, trouver les éléments de matrice  $\langle j', m' | J_u |j m\rangle$ ,  $u = x, y$ . En déduire, pour un état  $|j m\rangle$ , la valeur moyenne et l'écart quadratique de  $\vec{J} \cdot \vec{n}$ ,  $\vec{n}$  étant le vecteur unitaire de la direction  $(\theta, \phi)$ .

<sup>4</sup>Ainsi, pour établir qu'un opérateur est scalaire, il suffit de démontrer qu'il commute avec deux des composantes du moment cinétique.

9. On note simplement  $|m\rangle$  ( $m = 0, \pm 1$ ) les trois états propres d'un moment cinétique  $j = 1$ . Trouver les valeurs moyennes de  $J_x$ ,  $J_y$ ,  $J_z$ ,  $J_x^2$ ,  $J_y^2$  et  $J_z^2$  dans l'état normalisé  $|\psi\rangle = a|+1\rangle + b|0\rangle + c|-1\rangle$  ( $a, b$  et  $c$  complexes quelconques).

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

1. Supposons  $[A, J_x] = [A, J_y] = 0$  ; l'identité de Jacobi<sup>5</sup> avec ces trois opérateurs s'écrit :

$$[A, [J_x, J_y]] + [J_x, [J_y, A]] + [J_y, [A, J_x]] = 0 ,$$

d'où  $[A, [J_x, J_y]] = 0$ , soit  $[A, J_z] = 0$ .

2. On peut s'y prendre de plusieurs façons pour établir le résultat demandé :

(a) On utilise successivement  $J_-|jm\rangle = \hbar\sqrt{(j+m)(j-m+1)}|j, m-1\rangle$  :

$$J_-|jj\rangle = \hbar\sqrt{2j \cdot 1}|j, j-1\rangle , \quad J_-|j, j-1\rangle = \hbar\sqrt{(2j-1) \cdot 2}|j, j-2\rangle$$

d'où  $J_-^2|jj\rangle = \hbar^2\sqrt{(2j)(2j-1) \cdot 1 \cdot 2}|j, j-2\rangle$ , et plus généralement :

$$J_-^{j-m}|jj\rangle = \hbar^{j-m}\sqrt{(2j)(2j-1)\dots(j+m+1) \cdot 1 \cdot 2\dots(j-m)}|j, j-m\rangle$$

soit :

$$J_-^{j-m}|jj\rangle = \hbar^{j-m}\sqrt{\frac{(2j)!(j-m)!}{(j+m)!}}|j, j-m\rangle$$

(b) On a  $J_+|jm\rangle = \hbar\sqrt{(j-m)(j+m+1)}|j, m+1\rangle$ , d'où :

$$J_+^2|jm\rangle = \hbar^2\sqrt{(j-m)(j+m+1)(j-m-1)(j+m+2)}|j, m+2\rangle$$

et ainsi de suite, jusqu'à :

$$J_+^{j-m}|jm\rangle = \hbar^{j-m}\sqrt{(j-m)!(j+m+1)(j+m+2)\dots(2j)}|j, j\rangle$$

soit :

$$J_+^{j-m}|jm\rangle = \hbar^{j-m}\sqrt{\frac{(j-m)!(2j)!}{(j+m)!}}|j, j\rangle$$

Maintenant, on peut écrire  $|jm\rangle = f(j, m)J_-^{j-m}|jj\rangle$ ,  $|jj\rangle = g(j, m)J_+^{j-m}|jm\rangle$  ; multipliant respectivement par  $\langle jm|$  et  $\langle jj|$ , on obtient :

$$f(j, m)\langle jm|J_-^{j-m}|jj\rangle = 1 = g(j, m)\langle jj|J_+^{j-m}|jm\rangle$$

Comme  $J_-^\dagger = J_+$ ,  $\langle jj|J_+^{j-m}|jm\rangle = \langle jm|J_-^{j-m}|jj\rangle$ , puisque tous les éléments de matrice sont réels, d'où  $g(j, m) = f(j, m)$  ; on peut alors écrire l'égalité sous la forme duale :

$$\langle j, m| = \hbar^{m-j}\sqrt{\frac{(j+m)!}{(2j)!(j-m)!}}J_-^{j-m}|jj\rangle$$

<sup>5</sup>Voir Tome I, problème 13.9.1, et son corrigé p. 241.

3.  $\vec{V}$  étant un opérateur vectoriel, on a :

$$\begin{aligned} [\vec{u} \cdot \vec{J}, \vec{n} \cdot \vec{V}] &= [u_x J_x + u_y J_y + u_z J_z, n_x V_x + n_y V_y + n_z V_z] = \\ &= u_x (n_y [J_x, V_y] + n_z [J_x, V_z]) + \dots = i\hbar u_x (n_y V_z - n_z V_y) + \dots = \\ &= i\hbar (u_x (\vec{n} \times \vec{V})_x + \dots) \equiv i\hbar \vec{u} \cdot (\vec{n} \times \vec{V}) = i\hbar (\vec{u} \times \vec{n}) \cdot \vec{V} \end{aligned}$$

En particulier avec  $\vec{V} = \vec{J}$  :

$$\boxed{[\vec{a} \cdot \vec{J}, \vec{b} \cdot \vec{J}] = i\hbar (\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{J}}$$

Avec  $\vec{a} = \vec{e}_x$ ,  $\vec{b} = \vec{e}_y$ , on a  $[J_x, J_y] = i\hbar \vec{e}_z \cdot \vec{J} \equiv i\hbar J_z$ , etc.

4.  $\mathcal{R} \stackrel{\text{def}}{=} e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{\pi}{2} J_x}$  est associé à la rotation de  $-\frac{\pi}{2}$  autour de  $Ox$ , qui transforme  $J_z$  en  $J_y$ . Notons d'abord que :

$$\mathcal{R} e^{-\frac{i}{\hbar} \beta J_z} \mathcal{R}^\dagger = e^{-\frac{i}{\hbar} \beta \mathcal{R} J_z \mathcal{R}^\dagger}$$

comme le montre le développement en série de l'exponentielle de droite. L'opérateur transformé  $(J_z)'$  est  $\mathcal{R} J_z \mathcal{R}^\dagger$ , et c'est  $J_y$ , d'où :

$$\boxed{e^{\frac{i\pi}{2\hbar} J_x} e^{-\frac{i}{\hbar} \beta J_z} e^{-\frac{i\pi}{2\hbar} J_x} = e^{-\frac{i}{\hbar} \beta J_y}}$$

5. Il s'agit d'établir :

$$\boxed{(\vec{\sigma} \cdot \vec{A})(\vec{\sigma} \cdot \vec{B}) = \vec{A} \cdot \vec{B} \mathbf{1}_2 + i\vec{\sigma} \cdot (\vec{A} \times \vec{B})}$$

Le premier membre est  $\sum_{uv} A_u B_v \sigma_u \sigma_v$  ; comme  $\sigma_u^2 = \mathbf{1}_2$ , les termes  $u = v$  reconstruisent le produit scalaire  $\vec{A} \cdot \vec{B}$  en facteur de  $\mathbf{1}_2$ . Par ailleurs, comme les matrices de Pauli anticommulent, les termes  $u \neq v$  donnent  $\sum_{u < v} (A_u B_v - A_v B_u) \sigma_u \sigma_v$  ; enfin,  $\sigma_u \sigma_v = i\epsilon_{uvw} \sigma_w$  : l'ensemble des termes non-diagonaux donnent le produit scalaire de  $\vec{A} \times \vec{B}$  avec  $\vec{\sigma}$ , d'où la formule ci-dessus.

6.

$$\vec{J}^2 = 2\hbar^2 \mathbf{1}_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad J_z = \hbar \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}.$$

Comme  $J_- |11\rangle = \hbar\sqrt{2} |10\rangle$ ,  $J_- |10\rangle = \hbar\sqrt{2} |1-1\rangle$ , on a la matrice de  $J_-$ , puis celle de  $J_+$  par hermitique conjuguée :

$$J_- = \hbar\sqrt{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad J_+ = \hbar\sqrt{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

On en déduit celles de  $J_x = \frac{1}{2}(J_+ + J_-)$  et de  $J_y = \frac{1}{2i}(J_+ - J_-)$  :

$$J_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad J_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{bmatrix}$$

Les carrés des matrices de  $J_x$  et  $J_y$  sont :

$$J_x^2 = \frac{\hbar^2}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad J_y^2 = \frac{\hbar^2}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

7. Dans un état  $|j m\rangle$ ,  $J_x$  et  $J_y$  ont des moyennes nulles, d'où  $\Delta J_x^2 = J_x^2$  et  $\Delta J_y^2 = J_y^2$ . Par ailleurs, les directions  $Ox$  et  $Oy$  jouent le même rôle, donc  $\langle J_x^2 \rangle = \langle J_y^2 \rangle$ . Au total :

$$\Delta J_x^2 = \Delta J_y^2 = \frac{1}{2} \langle J_x^2 + J_y^2 \rangle = \frac{1}{2} \langle \vec{J}^2 - J_z^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - m^2]$$

d'où le résultat :

$$\Delta J_x = \Delta J_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \sqrt{j(j+1) - m^2}$$

8. On a :

$$J_{\pm} |j m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |j m \pm 1\rangle,$$

d'où :

$$\langle j' m' | J_x | j m \rangle = \frac{\hbar}{2} \delta_{jj'} (\sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \delta_{m'm+1} + \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \delta_{m'm-1}),$$

$$\langle j' m' | J_y | j m \rangle = \frac{\hbar}{2i} \delta_{jj'} (\sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \delta_{m'm+1} - \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \delta_{m'm-1}).$$

L'opérateur  $\vec{J} \cdot \vec{n}$  s'écrit  $\sin \theta \cos \phi J_x + \sin \theta \sin \phi J_y + \cos \theta J_z$ . Sa valeur moyenne dans un état  $|j m\rangle$  est donc  $m \hbar \cos \theta$ .

La valeur moyenne de  $(\vec{J} \cdot \vec{n})^2$  contient neuf termes ; les termes  $J_y J_z + J_z J_y$  et  $J_y J_x + J_x J_y$  ont une moyenne nulle : d'un côté, il s'agit d'opérateurs hermitiques, de l'autre, comme  $J_y$  a une matrice imaginaire pure, ils sont imaginaires purs : les moyennes sont donc forcément de la forme  $i \times 0 = 0$ . Le terme  $J_x J_z + J_z J_x$  a aussi une moyenne nulle puisque l'état est propre de  $J_z$  et que  $J_x$  a une moyenne nulle dans un tel état. Enfin, les moyennes de  $J_x^2$  et de  $J_y^2$  sont égales. En définitive :

$$\langle (\vec{J} \cdot \vec{n})^2 \rangle = (\sin^2 \theta \cos^2 \phi + \sin^2 \theta \sin^2 \phi) \langle J_x^2 \rangle + \cos^2 \theta \langle J_z^2 \rangle$$

soit :

$$\langle (\vec{J} \cdot \vec{n})^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - m^2] \sin^2 \theta + m^2 \hbar^2 \cos^2 \theta.$$

Par ailleurs,  $\langle \vec{J} \cdot \vec{n} \rangle = n_x \times 0 + n_y \times 0 + m \hbar \cos \theta$ , d'où :

$$\Delta(\vec{J} \cdot \vec{n})^2 = \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - m^2] \sin^2 \theta$$

Cet écart n'est nul que pour  $\theta = 0, \pi$ , soit quand  $\vec{J} \cdot \vec{n} = \pm J_z$ .

9. Soit  $|m\rangle$  ( $m = 0, \pm 1$ ) les trois états propres d'un moment cinétique  $j = 1$ . Il s'agit de trouver les valeurs moyennes de  $J_x, J_y, J_z, J_x^2, J_y^2$  et  $J_z^2$  dans l'état normalisé  $|\psi\rangle = a|+1\rangle + b|0\rangle + c|-1\rangle$  ( $a, b$  et  $c$  complexes quelconques). Clairement, la forme la plus générale de  $|\psi\rangle$  (normalisé, à une phase globale près) est :

$$|\psi\rangle = \cos\theta|+1\rangle + e^{i\alpha}\sin\theta\cos\phi|0\rangle + e^{i\beta}\sin\theta\sin\phi|-1\rangle .$$

Les matrices de  $J_x$  et  $J_y$  sont données en (18.160) et permettent d'écrire :

$$J_x|\psi\rangle = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}[\cos\theta|0\rangle + e^{i\alpha}\sin\theta\cos\phi(|1\rangle + |-1\rangle) + e^{i\beta}\sin\theta\sin\phi|0\rangle] ,$$

$$J_y|\psi\rangle = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}[i\cos\theta|0\rangle + e^{i\alpha}\sin\theta\cos\phi(-i|1\rangle + i|-1\rangle) - ie^{i\beta}\sin\theta\sin\phi|0\rangle] .$$

On en déduit :

$$\langle\psi|J_x|\psi\rangle = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}[\cos\alpha\cos\phi\sin 2\theta + \cos(\beta - \alpha)\sin 2\phi\sin^2\theta] ,$$

$$\langle\psi|J_y|\psi\rangle = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}[\sin\alpha\cos\phi\sin 2\theta + \sin(\beta - \alpha)\sin 2\phi\sin^2\theta] ;$$

quant à la moyenne de  $J_z$ , on a immédiatement :

$$\langle\psi|J_z|\psi\rangle = \hbar(\cos^2\theta - \sin^2\phi\sin^2\theta) .$$

Ces calculs peuvent aussi se conduire en effectuant les produits de matrices :

$$\begin{bmatrix} \cos\theta & e^{-i\alpha}\sin\theta\cos\phi & e^{-i\beta}\sin\theta\sin\phi \end{bmatrix} J_u \begin{bmatrix} \cos\theta \\ e^{i\alpha}\sin\theta\cos\phi \\ e^{i\beta}\sin\theta\sin\phi \end{bmatrix} .$$

Le calcul des valeurs moyennes de  $J_u^2$  s'effectue de la même façon ; on trouve :

$$J_x^2 = \frac{\hbar^2}{2}(1 + \cos^2\phi\sin^2\theta + \cos\beta\sin\phi\sin 2\theta) ,$$

$$J_y^2 = \frac{\hbar^2}{2}(1 + \cos^2\phi\sin^2\theta - \cos\beta\sin\phi\sin 2\theta) ,$$

et  $J_z^2 = \hbar^2(\cos^2\theta + \sin^2\phi\sin^2\theta)$  ; on vérifie que la somme de ces trois moyennes est égale à  $2\hbar^2$ , comme il se doit.

## 18.4 Moment cinétique $j = \frac{1}{2}$

Un moment cinétique  $j = 1/2$  peut s'écrire  $\vec{J} = (\hbar/2)\vec{\sigma}$  où  $\vec{\sigma}$  désigne les trois matrices de Pauli :  $\vec{\sigma} \equiv (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ .



5. On a d'abord  $\text{Tr } M = 2m_0$  puisque la trace de  $\mathbf{1}_2$  est égale à 2, et que les  $\sigma_u$  ont une trace nulle ; par ailleurs,  $M\sigma_u = m_0\sigma_u + (\vec{n}\cdot\vec{\sigma})\sigma_u$ , d'où

$$\text{Tr}(M\sigma_u) = \text{Tr}(m_0\sigma_u + (\vec{n}\cdot\vec{\sigma})) = 2m_u .$$

Finalement :

$$m_0 = \frac{1}{2}\text{Tr } M \quad , \quad m_u = \frac{1}{2}\text{Tr}(M\sigma_u)$$

6. En développant l'exponentielle en série, on a :

$$e^{i\phi \vec{n}\cdot\vec{\sigma}} = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(i\phi)^n}{n!} (\vec{n}\cdot\vec{\sigma})^n ;$$

par ailleurs, en utilisant  $(\vec{\sigma}\cdot\vec{A})(\vec{\sigma}\cdot\vec{B}) = \vec{A}\cdot\vec{B} \mathbf{1}_2 + i(\vec{A} \times \vec{B})\cdot\vec{\sigma}$ , on a :

$$(\vec{\sigma}\cdot\vec{n})(\vec{\sigma}\cdot\vec{n}) = \vec{n}\cdot\vec{n} \mathbf{1}_2 + i(\vec{n} \times \vec{n})\cdot\vec{\sigma} = \mathbf{1}_2 ,$$

d'où  $(\vec{\sigma}\cdot\vec{n})^{2p} = \mathbf{1}_2$  et  $(\vec{\sigma}\cdot\vec{n})^{2p+1} = \vec{\sigma}\cdot\vec{n}$ . Les termes pairs du développement de  $e^{i\phi \vec{n}\cdot\vec{\sigma}}$  reconstituent  $\cos \phi$  en facteur de  $\mathbf{1}_2$ , les termes impairs donnent  $\sin \phi$  en facteur de  $\vec{n}\cdot\vec{\sigma}$ , d'où :

$$e^{i\phi \vec{n}\cdot\vec{\sigma}} = \cos \phi \mathbf{1}_2 + i \sin \phi \vec{n}\cdot\vec{\sigma} \quad (\|\vec{n}\| = 1)$$

## 18.5 Calcul de $\langle j_1 j_2 0 | j j \rangle$ et démonstration de $\langle j_1 0 0 | j 0 \rangle = 0$

1. Calculer le coefficient de Clebsch - Gordan  $\langle j_1 j_2 0 | j j \rangle$  ; plus généralement, montrer que  $\langle j_1 m_0 | j m \rangle$  est donné par (II-18.256).
2. Montrer que  $\langle j_1 0 0 | j 0 \rangle = 0$ .

===== ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? =====

1. En utilisant la notation  $\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle$  pour les CG, il s'agit donc de calculer  $\langle j_1 j_2 0 | j j \rangle$ . Avec  $j_1 = j$  et  $j_2 = 1$ , la valeur maximale de  $J$  est  $J_{\max} = j + 1$ . Sa composante maximale  $M_{\max} = J_{\max} = j + 1$  est le vecteur

$$|j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle \equiv |j_1 = j \ j_2 = 1 \ m_1 = j_1 \ m_2 = 1 \rangle = |j + 1 \ j + 1 \ j \ 1 \rangle \equiv |JM j_1 j_2 \rangle . \tag{18.14}$$

Appliquons  $J_-$  au second membre :

$$J_- |j + 1 \ j + 1 \ j \ 1 \rangle = \hbar R_- (j + 1, j + 1) |j + 1 \ j \ j \ 1 \rangle = \hbar \sqrt{2(j + 1)} |j + 1 \ j \ j \ 1 \rangle . \tag{18.15}$$

Faisons maintenant agir  $J_{1-} + J_{2-}$  au premier membre de (18.14), toujours avec  $j_1 = j, j_2 = 1$  :

$$(J_{1-} + J_{2-})|j_1 = j, j_2 = 1, m_1 = j, m_2 = 1\rangle = \hbar[R_{-}(j, j)|j1j-11\rangle + R_{-}(1, 1)|j1j0\rangle] , \quad (18.16)$$

soit :

$$(J_{1-} + J_{2-})|j1j1\rangle = \hbar[\sqrt{2j}|j1j-11\rangle + \sqrt{2}|j1j0\rangle] , \quad (18.17)$$

En égalant (18.15) et (18.17), on en déduit :

$$|JMj_1j_2\rangle \rightarrow |j+1jj1\rangle = \frac{1}{\sqrt{j+1}}[\sqrt{j}|j1j-11\rangle + |j1j0\rangle] \leftarrow |j_1j_2m_1m_2\rangle , \quad (18.18)$$

où les symboles à gauche et à droite rappellent la *nature* des *kets* de chaque membre. La valeur de  $J$  immédiatement inférieure est  $J = J_{\max} - 1 = j + 1 - 1 = j$ , dont la composante maximum  $M = J$  est le vecteur  $|jjj1\rangle$ , qui doit être orthogonal à  $|j+1jj1\rangle$ , obtenu ci-dessus. On a donc :

$$|JMj_1j_2\rangle \rightarrow |jjj1\rangle = \frac{e^{i\alpha}}{\sqrt{j+1}}[|j1j-11\rangle - \sqrt{j}|j1j0\rangle] \leftarrow |j_1j_2m_1m_2\rangle , \quad (18.19)$$

la phase  $\alpha$  étant choisie en sorte que la convention

$$\boxed{\langle j_1 j_2 m_1 = j_1 m_2 = J - j_1 | J J \rangle \text{ réel et positif}} \quad (18.20)$$

soit respectée. Sur le développement (18.19), on lit les CG  $\langle j_1j_2m_1m_2 | JM \rangle$  suivants :

$$\langle j1j0 | jj \rangle = -e^{i\alpha} \frac{\sqrt{j}}{\sqrt{j+1}} , \quad \langle j1j-11 | jj \rangle = e^{i\alpha} \frac{1}{\sqrt{j+1}} . \quad (18.21)$$

En faisant  $j_1 = j, j_2 = 1, j = J$  dans (18.20), cette convention dit que  $\langle j1j0 | jj \rangle$  est réel positif, d'où  $\alpha = \pi$  et :

$$|JMj_1j_2\rangle \rightarrow |jjj1\rangle = \frac{1}{\sqrt{j+1}}[-|j1j-11\rangle + \sqrt{j}|j1j0\rangle] \leftarrow |j_1j_2m_1m_2\rangle , \quad (18.22)$$

et les coefficients  $\langle j_1j_2m_1m_2 | JMj_1j_2 \rangle \equiv \langle j_1j_2m_1m_2 | JM \rangle$  particuliers :

$$\boxed{\langle j1j0 | jj \rangle = \frac{\sqrt{j}}{\sqrt{j+1}} \quad \langle j1j-11 | jj \rangle = -\frac{1}{\sqrt{j+1}}} \quad (18.23)$$

2. Pour établir  $\langle j100 | j0 \rangle = 0$ , on part de (18.22), et on applique  $J_-^j \equiv (J_{1-} + J_{2-})^j$  aux deux membres de cette égalité.

Sur le premier membre, qui est du type  $|JMj_1j_2\rangle$ , on a :

$$\hbar^{-j} J_-^j |jjj1\rangle = R_{-}(j, j)R_{-}(j, j-1) \dots R_{-}(j, 1)|j0j1\rangle ,$$

où  $R_{-}(j, m) \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{j(j+1) - m(m-1)}$ .

Le second membre implique des vecteurs du type  $|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle$ , avec  $j_2 = 1$ , de sorte que  $J_{2-}^k$  donne zéro si  $k > 2$ . Développant le binôme  $(J_{1-} + J_{2-})^j$  où les opérateurs commutent, le second membre est :

$$\frac{1}{\sqrt{j+1}} [J_{1-}^j + j J_{1-}^{j-1} J_{2-} + \frac{1}{2} j(j-1) J_{1-}^{j-2} J_{2-}^2] (-|j1j-11\rangle + \sqrt{j} |j1j0\rangle) .$$

Comme on cherche le CG  $\langle j100|j0\rangle$ , il suffit de s'intéresser exclusivement aux termes faisant apparaître  $|j100\rangle$  ; ils viennent de  $J_{1-}^j |j1j0\rangle$  et de  $J_{1-}^{j-1} J_{2-} |j1j-11\rangle$ , avec les coefficients respectifs  $\sqrt{j}$  et  $-j$ . On a :

$$\hbar^{-j} J_{1-}^j |j1j0\rangle = R_-(j, j) R_-(j, j-1) \dots R_-(j, 1) |j100\rangle ,$$

$$\hbar^{-j} J_{1-}^{j-1} J_{2-} |j1j-11\rangle = R_-(j, j-1) R_-(j, j-2) \dots R_-(j, 1) R_-(1, 1) |j100\rangle .$$

Le coefficient de  $|j100\rangle$  au second membre est donc (au facteur  $\frac{1}{\sqrt{j+1}}$  près) :

$$-j R_-(j, j-1) R_-(j, j-2) \dots R_-(j, 1) R_-(1, 1) + \sqrt{j} R_-(j, j) R_-(j, j-1) \dots R_-(j, 1) ,$$

soit :

$$[-j R_-(1, 1) + \sqrt{j} R_-(j, j)] R_-(j, j-1) R_-(j, j-2) \dots R_-(j, 1) ;$$

comme  $R_-(j, j) = \sqrt{2j}$ , le crochet est nul. En conséquence,  $|JMj_1j_2\rangle \equiv |j0j1\rangle$  ne contient pas dans son développement  $|j100\rangle \equiv |j_1j_2m_1m_2\rangle$ , d'où le résultat :

$$\boxed{\langle j_1j_2m_1m_2|JMj_1j_2\rangle \equiv \langle j100|j0j1\rangle \equiv \langle j100|j0\rangle = 0}$$

## 18.6 Le théorème de Wigner - Eckart pour les opérateurs vectoriels

Le but de cet exercice est de démontrer directement le théorème de Wigner - Eckart pour les opérateurs vectoriels. Dans la suite, on considère exclusivement le sous-espace propre  $\mathcal{E}_{\tau j}$  d'un ECOC  $(T_i, \vec{J}^2, J_z)$  contenant le moment cinétique, engendré par les  $2j + 1$  vecteurs  $\{|\tau, j, m\rangle\}$ ,  $-j \leq m \leq +j$ .  $\tau$  désigne l'ensemble des nombres quantiques associés aux observables  $T_i$ .

1. Soit  $\vec{V}$  un opérateur vectoriel, satisfaisant par définition les relations (II-17.117) avec  $\vec{L} \equiv \vec{J}$ , pour la généralité des écritures.
  - (a) Montrer que  $\vec{V}^2$  est un opérateur scalaire.
  - (b) On pose  $V_{\pm} = V_x \pm i V_y$ . Calculer  $[J_u, V_{\pm}]$  ( $u = x, y, z$ ),  $[J_{\pm}, V_{\pm}]$ ,  $[J_-, V_+]$  et  $[J_+, V_-]$ .
  - (c) Montrer que si l'on applique  $V_{\pm}$  et  $V_z$  à un vecteur  $|\tau, j, m\rangle$ , on obtient un vecteur propre de  $J_z$  ; quelles sont les valeurs propres associées ?



(b)  $[J_x, V_{\pm}] = [J_x, V_x] \pm i[J_x, V_y] = \mp \hbar V_z$ ,  $[J_y, V_{\pm}] = [J_y, V_x] \pm i[J_y, V_y] = -i\hbar V_z$ ,  
 $[J_z, V_{\pm}] = [J_z, V_x] \pm i[J_z, V_y] = i\hbar V_y \pm i(-i\hbar V_x) = \pm \hbar V_{\pm}$ .  
 $[J_{\pm}, V_{\pm}] = 0$ ,  $[J_{\pm}, V_{\mp}] = \pm 2\hbar V_z$ .

(c) On utilise  $[J_z, V_{\pm}] = \pm \hbar V_{\pm}$  appliqué à  $|\tau, j, m\rangle$ , soit :

$$J_z V_{\pm} |\tau, j, m\rangle - V_{\pm} J_z |\tau, j, m\rangle = \pm \hbar V_{\pm} |\tau, j, m\rangle ,$$

ou encore :

$$J_z V_{\pm} |\tau, j, m\rangle = \hbar(m \pm 1) V_{\pm} |\tau, j, m\rangle ,$$

égalité montrant que  $V_{\pm} |\tau, j, m\rangle$  est vecteur propre de  $J_z$  avec la valeur propre  $(m \pm 1)\hbar$  ; avec  $[J_z, V_z] = 0$ , on voit que  $V_z |\tau, j, m\rangle$  est propre de  $J_z$  avec la valeur propre  $m\hbar$ .

(d) D'après ce qui précède,  $V_{\pm} |\tau, j, m\rangle$  est une combinaison linéaire de vecteurs du type  $|\tau', j', m \pm 1\rangle$ . En conséquence, et en particulier,  $\langle \tau, j, m' | V_{\pm} | \tau, j, m \rangle$  est nul si  $m - m' \neq \pm 1$ .

2. (a) Comme  $[J_+, V_+] = 0$ , on en déduit  $\langle \tau, j, m' | J_+ V_+ | \tau, j, m \rangle = \langle \tau, j, m' | V_+ J_+ | \tau, j, m \rangle$ , et en particulier avec  $m' = m + 2$  et le fait que  $J_+^{\dagger} = J_-$  :

$$\sqrt{j(j+1) - (m+2)(m+1)} \langle \tau, j, m+1 | V_+ | \tau, j, m \rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \langle \tau, j, m+2 | V_+ | \tau, j, m+1 \rangle .$$

La racine carrée à gauche vaut  $\langle \tau, j, m+2 | J_+ | \tau, j, m+1 \rangle$ , celle de droite est  $\langle \tau, j, m+1 | J_+ | \tau, j, m+1 \rangle$ , d'où :

$$\langle \tau, j, m+2 | J_+ | \tau, j, m+1 \rangle \langle \tau, j, m+1 | V_+ | \tau, j, m \rangle = \langle \tau, j, m+1 | J_+ | \tau, j, m \rangle \langle \tau, j, m+2 | V_+ | \tau, j, m+1 \rangle .$$

(b) On en déduit :

$$\frac{\langle \tau, j, m+1 | V_+ | \tau, j, m \rangle}{\langle \tau, j, m+1 | J_+ | \tau, j, m \rangle} = \frac{\langle \tau, j, m+2 | V_+ | \tau, j, m+1 \rangle}{\langle \tau, j, m+2 | J_+ | \tau, j, m+1 \rangle} ;$$

cette égalité étant vraie quel que soit  $m$ , elle démontre la proportionnalité des éléments de matrice de  $V_+$  et de ceux de  $J_+$  ; il existe donc une constante indépendante de  $m$ ,  $\alpha_+(\tau, j)$ , telle que :

$$\langle \tau, j, m | V_+ | \tau, j, m' \rangle = \alpha_+(\tau, j) \langle \tau, j, m | J_+ | \tau, j, m' \rangle .$$

(c) En procédant exactement de la même façon en partant de  $[J_-, V_-] = 0$ , on montre que :

$$\langle \tau, j, m | V_- | \tau, j, m' \rangle = \alpha_-(\tau, j) \langle \tau, j, m | J_- | \tau, j, m' \rangle .$$

(d) Avec  $[J_+, V_-] = 2\hbar V_z$ , on peut écrire :

$$\langle \tau j m | [J_+, V_-] | \tau j m \rangle = 2\hbar \langle \tau j m | V_z | \tau j m \rangle ,$$

soit, avec  $R_{\pm}(j, m) \stackrel{\text{déf}}{=} \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)}$  :

$$R_-(j, m) \langle \tau j m - 1 | V_- | \tau j m \rangle - R_+(j, m) \langle \tau j m | V_- | \tau j m + 1 \rangle = 2 \langle \tau j m | V_z | \tau j m \rangle ;$$

compte tenu des résultats obtenus ci-dessus, ceci s'écrit :

$$\alpha_-(\tau, j) [R_-(j, m) \langle \tau j m - 1 | J_- | \tau j m \rangle - R_+(j, m) \langle \tau j m | J_- | \tau j m + 1 \rangle] = 2 \langle \tau j m | V_z | \tau j m \rangle ;$$

on connaît les éléments de matrice de  $J_-$ , d'où :

$$\hbar \alpha_-(\tau, j) [(R_-(j, m))^2 - (R_+(j, m))^2] = 2 \langle \tau j m | V_z | \tau j m \rangle ,$$

soit  $2m\hbar\alpha_-(j, m) = \langle \tau j m | V_z | \tau j m \rangle$ . Par les mêmes moyens, partant de  $[J_-, V_+] = -2\hbar V_z$ , on obtient l'égalité  $2m\hbar\alpha_+(j, m) = \langle \tau j m | V_z | \tau j m \rangle$ , ce qui montre l'égalité entre les deux constantes  $\alpha_{\pm}$ , notées simplement  $\alpha$  dans la suite.

(e) En définitive, à l'intérieur de  $\mathcal{E}_{\tau j}$ ,  $\vec{V}$  et  $\vec{J}$  ont des matrices proportionnelles ; notant  $P_{\tau j}$  le projecteur dans  $\mathcal{E}_{\tau j}$ , on a :

$$P_{\tau j} \vec{V} P_{\tau j} = \alpha(\tau, j) P_{\tau j} \vec{J} P_{\tau j} .$$

Notant que  $P_{\tau j} |\psi\rangle = |\psi\rangle$ , la valeur moyenne du produit scalaire  $\vec{V} \cdot \vec{J}$  dans un état  $|\psi\rangle \in \mathcal{E}_{\tau j}$  est :

$$\langle \psi | \vec{J} \cdot \vec{V} | \psi \rangle = \alpha(\tau, j) \langle \psi | \vec{J} \cdot \vec{J} | \psi \rangle \equiv \alpha(\tau, j) \langle \psi | \vec{J}^2 | \psi \rangle = \alpha(\tau, j) \hbar^2 j(j+1) ;$$

cette moyenne étant visiblement indépendante de  $|\psi\rangle \in \mathcal{E}_{\tau j}$ , on la note  $\langle \vec{V} \cdot \vec{J} \rangle_{\tau j}$  et, en définitive :

$$P_{\tau j} \vec{V} P_{\tau j} = \frac{\langle \vec{V} \cdot \vec{J} \rangle_{\tau j}}{\hbar^2 j(j+1)} P_{\tau j} \vec{J} P_{\tau j}$$

Cette égalité a une interprétation géométrique simple ; on peut l'écrire :

$$P_{\tau j} \vec{V} P_{\tau j} = \langle \vec{V} \cdot \frac{\vec{J}}{\|\vec{J}\|} \rangle_{\tau j} P_{\tau j} \frac{\vec{J}}{\|\vec{J}\|} P_{\tau j}$$

et affirmer que, tant que l'on reste dans  $\mathcal{E}_{\tau j}$ , tout opérateur vectoriel  $\vec{V}$  se comporte comme sa projection sur le vecteur unitaire  $\frac{\vec{J}}{\|\vec{J}\|}$ .

Par exemple, à l'intérieur d'un tel sous-espace, on a :

$$P_{\tau j} (\vec{L} + g_e \vec{S}) P_{\tau j} = \frac{(\vec{L} + g_e \vec{S}) \cdot \vec{J}}{\hbar^2 j(j+1)} P_{\tau j} \vec{J} P_{\tau j}$$

et donne immédiatement le facteur de Landé  $g_{lsj}$  pour l'effet Zeeman en présence de structure fine :

$$g_{lsj} = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}$$

(voir section 23.3.2 du Tome II.)

## 18.7 Addition de deux moments cinétiques

On considère deux moments cinétiques  $j_1 = 1$  et  $j_2 = 1/2$ . Les états propres communs à  $(\vec{J}_1^2, J_{1z}, \vec{J}_2^2, J_{2z})$  sont notés  $|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle$ .

1. Quelle est la dimension (multiplicité) de l'espace des états ? Quelles sont les valeurs possibles  $j$  du moment cinétique total  $\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$  ? Quelle est la dimension de l'espace des états de  $\vec{J}$  ?
2. Déterminer quelques composantes  $|jmj_1j_2\rangle$  des états propres de  $(\vec{J}^2, J_z)$  sous la forme de combinaisons linéaires des états propres  $|j_1j_2m_1m_2\rangle$ .
3. Trouver toutes les composantes dans le cas particulier  $j_1 = j_2 = 1$ .

===== ? ½ ? ½ ? ½ ? ½ ? ½ ? ½ ? ½ ? ½ ? =====

1. Chaque moment cinétique  $\vec{J}_i$  a une multiplicité  $g_i = 2j_i + 1$  ; la multiplicité totale est donc le produit  $g_1 g_2 \stackrel{\text{d'ef}}{=} g$ .

Les valeurs possibles de  $j$  sont  $|j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \dots, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2$ . Comme chaque valeur de  $j$  est possible une et une seule fois, la multiplicité associée à toutes les valeurs de  $j$  est (notant  $j_1$  le plus petit de  $j_1$  et  $j_2$ ) :

$$\sum_{k=0}^{2j_1} [2(j_2 - j_1 + k) + 1] ;$$

on vérifie immédiatement que cette somme est bien égale à  $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1) \stackrel{\text{d'ef}}{=} g$ .

2. Dans la suite, on note  $|jm\rangle$  les états propres de  $(\vec{J}^2, J_z, \vec{J}_1^2, \vec{J}_2^2), |j_1j_2m_1m_2\rangle$  ceux (supposés normalisés) de  $(\vec{J}_1^2, \vec{J}_2^2, J_{1z}, J_{2z})$ .

On commence par l'état de moment maximum  $j = j_1 + j_2$ , dont la composante maximum est  $m_{\max} = m_{1\max} + m_{2\max}$  ; comme il existe un seul vecteur ayant cette propriété, on a :

$$|j = j_1 + j_2, m = j_1 + j_2\rangle = |j_1 j_2 j_1 j_2\rangle .$$

La composante inférieure  $m = j_1 + j_2 - 1$  se trouve en appliquant  $J_- = J_{1-} + J_{2-}$  ; appliquant  $J_-$  au premier membre de l'égalité ci-dessus, et  $J_{1-} + J_{2-}$  au second, on a<sup>8</sup> :

$$R_-(j_1 + j_2, j_1 + j_2)|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle = \\ R_-(j_1, j_1)|j_1, j_2, j_1 - 1, j_2\rangle + R_-(j_2, j_2)|j_1, j_2, j_1, j_2 - 1\rangle ,$$

soit :

$$\sqrt{2(j_1 + j_2)}|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle = \sqrt{2j_1}|j_1, j_2, j_1 - 1, j_2\rangle + \sqrt{2j_2}|j_1, j_2, j_1, j_2 - 1\rangle ,$$

d'où :

$$|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle = \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}}|j_1, j_2, j_1 - 1, j_2\rangle + \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}}|j_1, j_2, j_1, j_2 - 1\rangle .$$

On observe que ces vecteurs arrivent tout naturellement normalisés (le cas contraire serait le signe d'une erreur de calcul).

Il n'y a que deux vecteurs  $|jm\rangle$  ayant  $m = j_1 + j_2 - 1$ , correspondant aux deux seuls choix ( $m_1 = j_1, m_2 = j_2 - 1$ ) et ( $m_1 = j_1 - 1, m_2 = j_2$ ) ; on vient d'en trouver un : l'autre vecteur orthogonal (puisque'il correspond à une autre valeur du spin total, soit  $j - 1 \equiv j_1 + j_2 - 1$ ) est donc la composante maximum de l'état ayant  $j = j_1 + j_2 - 1$ . À une phase près, on a ainsi :

$$|j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle = -\sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}}|j_1, j_2, j_1 - 1, j_2\rangle + \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}}|j_1, j_2, j_1, j_2 - 1\rangle .$$

Les autres composantes s'obtiennent de la même façon : on applique  $J_-$  aux deux vecteurs précédents, et on en déduit par orthogonalité la composante maximum  $j_1 + j_2 - 2$  de l'état  $j = j_1 + j_2 - 2$ , et ainsi de suite.

3. Avec  $j_1 = j_2 = 1$ , on a  $j = 0, 1, 2$  ; ici  $g = 3^2 = 1 + 3 + 5$ .

Avec les mêmes notations, on a  $|22\rangle = |1111\rangle$  ; on trouve ensuite par application de  $J_-$  :

$$|11\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1101\rangle + |1110\rangle), \quad |20\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(|11 - 11\rangle + |111 - 1\rangle + 2|1100\rangle)$$

les deux autres composantes  $m = -1, -2$  s'obtiennent en basculant tous les nombres magnétiques.

Pour la valeur  $j = 1$ , la composante  $m = 1$  s'obtient par orthogonalité avec  $|21\rangle$  ; à une phase près :

$$|11\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(-|1101\rangle + |1110\rangle) .$$

<sup>8</sup>On utilise toujours la notation  $R_{\pm}(J, M) \stackrel{\text{dét}}{=} \sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)}$ .

Appliquant  $J_-$  aux deux membres :

$$\sqrt{2}|10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\sqrt{2}|11-11\rangle - \sqrt{2}|1100\rangle + \sqrt{2}|1100\rangle + \sqrt{2}|1111-1\rangle) ,$$

d'où :

$$|10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(-|11-11\rangle + |1111-1\rangle)$$

Enfin, pour  $j = 0$  la seule et unique composante est de la forme :

$$|00\rangle = a|11-11\rangle + b|1111-1\rangle + c|1100\rangle ;$$

elle est orthogonale à  $|20\rangle$  et  $|10\rangle$ , d'où  $a+b+2c = 0$  et  $-a+b = 0$ , soit  $a = b = -c$  ; l'orthonormalisation donnant  $a = b = -c = \frac{1}{\sqrt{3}}$ , il vient :

$$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|11-11\rangle + |1111-1\rangle - |1100\rangle)$$

## 18.8 Moment cinétique total de $N$ spins $\frac{1}{2}$ . Diagramme de branchement.

On considère  $N$  moments cinétiques  $j_k = 1/2$  ( $1 \leq k \leq N$ ) ;  $m$  note la valeur propre associée à  $J_z = \sum_{k=1}^N J_{kz}$ .

1. Combien y a-t-il de façons d'avoir  $m = N/2$  ? En déduire le nombre de multiplets  $j = N/2$ . De même, combien y a-t-il de multiplets  $j = (N/2) - 1$  ?
2. En déduire le nombre de multiplets ayant  $j = (N/2) - p$  ( $p \leq N/2$ ).
3. Pour  $N = 4$ , combien existe-t-il de quintuplets, de triplets et de singulets ?

===== ?  $\downarrow$  ?  $\downarrow$  ?  $\downarrow$  ?  $\downarrow$  ?  $\downarrow$  ?  $\downarrow$  ?  $\downarrow$  ?  $\downarrow$  ?  $\downarrow$  ?  $\downarrow$  ? =====

1. Il y a une seule façon d'avoir  $m = N/2$ , il y a donc un seul multiplet  $j = N/2$ . Pour avoir  $j = (N/2) - 1$ , il faut basculer un seul spin, ce qui peut se faire de  $N$  façons. Avec les  $N$  vecteurs correspondants, on peut former la composante  $m = \frac{N}{2} - 1$  de l'état de moment maximum  $J = \frac{N}{2}$  ; il existe donc  $N - 1$  multiplets différents ayant  $J = \frac{N}{2} - 1$ .

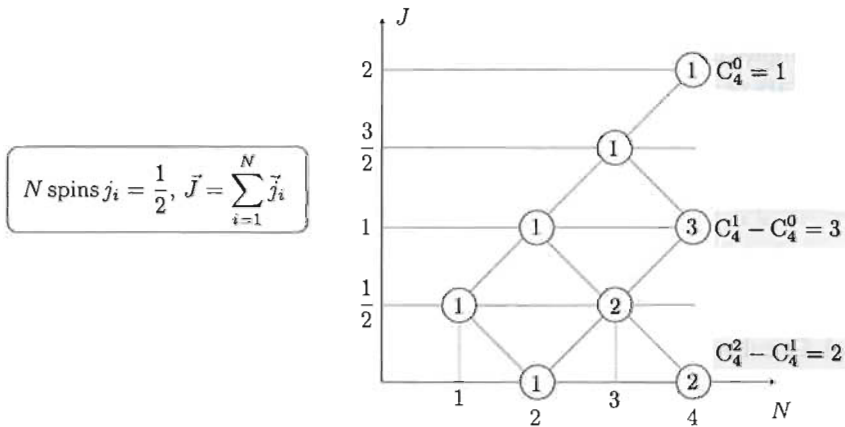


Figure 18.4: Diagramme de branchement donnant pour  $N$  spins  $1/2$  le nombre de multiplets de spin total  $\frac{N}{2}, \frac{N}{2} - 1, \frac{N}{2} - 2$ , etc.

2. D'une façon générale, le sous-espace  $\sum_i m_i = \frac{N}{2} - p$  a pour dimension  $C_N^p$ . Il faut 1 dimension pour le multiplet  $j = \frac{N}{2}, N - 1 \equiv C_N^1 - C_N^0$  dimensions pour les multiplets  $j = \frac{N}{2} - 1, C_N^2 - C_N^1$  pour les multiplets  $j = \frac{N}{2} - 2, \dots, C_N^{p-1} - C_N^{p-2}$  pour les multiplets  $j = \frac{N}{2} - (p - 1)$  : il y a donc  $C_N^p - C_N^{p-1}$  multiplets ayant  $J = \frac{N}{2} - p$ . La somme de tous les  $C_N^p$  vaut bien  $2^N$ , dimension de l'espace des états de spins pour  $N$  spins  $1/2$ .

Ces résultats sont résumés sur la figure 18.4.

3. Pour  $N = 4$ , il y a ainsi deux singulets, trois triplets et un quintuplet, remplissant  $2 \times 1 + 3 \times 3 + 5 \times 1 = 16 = 2^4$  dimensions d'espace.

## 18.9 Oscillateur harmonique à deux dimensions

Soit un oscillateur harmonique isotrope (masse  $\mu$ , pulsation  $\omega$ ) à deux dimensions ; l'axe  $Oz$  est l'axe perpendiculaire au plan d'oscillation. On définit les deux opérateurs  $a_u$  ( $u = x, y$ ) :

$$a_u = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} u + i \frac{p_u}{\sqrt{\mu\hbar\omega}} \right) \quad (18.30)$$

ainsi que leurs adjoints  $a_u^\dagger$ . Le Hamiltonien est noté  $H$ , les opérateurs nombres de particules sont  $N_u \stackrel{\text{def}}{=} a_u a_u^\dagger$ .

1. (a) Montrer que les seuls commutateurs non-nuls sont les  $[a_u, a_u^\dagger]$  et qu'ils valent 1.
- (b) Exprimer  $H$  et  $L_z$  à l'aide des opérateurs  $a_u$  et  $a_u^\dagger$ . Expliquer pourquoi  $L_z$  commute avec  $H$  et le vérifier explicitement.

- (c) Soit  $|n_x, n_y\rangle$  un état propre de  $H$  construit comme le produit tensoriel des états propres de  $N_x$  et de  $N_y$  ; on pose  $n_x + n_y = n$  : quelle est la dégénérescence des états de ce type ?

2. On introduit les opérateurs droit et gauche définis comme :

$$a_d \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\sqrt{2}} (a_x - ia_y) \quad a_g \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\sqrt{2}} (a_x + ia_y) , \quad (18.31)$$

ainsi que leurs adjoints  $a_d^\dagger$  et  $a_g^\dagger$ .

- (a) Calculer les commutateurs  $[a_c, a_c^\dagger]$  ( $c = d, g$ ) ; que valent les autres ?  
 (b) Exprimer  $H$  et  $L_z$  en fonction des  $N_c = a_c^\dagger a_c$ .  
 (c) On note désormais  $|n, m \stackrel{\text{def}}{=} n_d - n_g\rangle$  un état propre commun à  $N_d$  et  $N_g$ . Montrer que  $H$  et  $L_z$  forment un ECOC.  
 (d) Sachant que le fondamental  $|n=0, m=0\rangle$  est la gaussienne :

$$\psi_{00}(x, y) = C e^{-\alpha(x^2+y^2)/2} , \quad C = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} , \quad \alpha = \frac{\mu\omega}{\hbar} , \quad (18.32)$$

trouver les états  $\psi_{1\pm 1}$  (les exprimer en fonction des coordonnées cylindriques  $\rho$  et  $\phi$ ).

- (e) Trouver les composantes cylindriques du vecteur courant  $\vec{j}$ ,  $j_\rho$  et  $j_\phi$ , sachant que les composantes du gradient dans le plan  $xOy$  sont données par :

$$\vec{\nabla} = \left( \frac{\partial}{\partial \rho} , \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) . \quad (18.33)$$

- (f) L'oscillateur étant à  $t = 0$  dans l'état  $|\Psi(t = 0)\rangle = \cos\theta|0, 0\rangle + \sin\theta|1, 1\rangle$ , calculer les valeurs moyennes des coordonnées  $x$  et  $y$  à l'instant  $t$ .

===== ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? =====

Pour un oscillateur harmonique isotrope (masse  $\mu$ , pulsation  $\omega$ ) à deux dimensions, l'axe  $Oz$  étant l'axe perpendiculaire au plan d'oscillation, on définit les deux opérateurs  $a_u$  ( $u = x, y$ ) :

$$a_u = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} u + i \frac{p_u}{\sqrt{\mu\hbar\omega}} \right) ,$$

ainsi que leurs adjoints  $a_u^\dagger$ . Le Hamiltonien est noté  $H$ , les opérateurs nombres de particules sont  $N_u \stackrel{\text{def}}{=} a_u a_u^\dagger$ .

1. (a)  $a_x$  et  $a_y$  agissent sur des variables différentes et commutent ; le long d'un axe donné,  $x$  ou  $y$ , on retrouve les opérateurs d'un oscillateur harmonique linéaire qui satisfont  $[a, a^\dagger] = \mathbf{1}$ .

- (b) Le Hamiltonien est  $H = H(x, p_x) + H(y, p_y)$ , avec  $H(u, p_u) = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 u^2$  ; chacun des  $H(u, p_u)$  est égal à  $\hbar\omega(a_u^\dagger a_u + \frac{1}{2})$ , d'où :

$$H = \hbar\omega(a_x^\dagger a_x + a_y^\dagger a_y + 1) \equiv \hbar\omega(N_x + N_y + 1)$$

Par ailleurs,  $L_z = xp_y - yp_x$  ; avec  $u = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}(a_u + a_u^\dagger)$ ,  $p_u = \frac{1}{i}\sqrt{\frac{\mu\hbar\omega}{2}}(a_u - a_u^\dagger)$ , on a :

$$L_z = -i\hbar[(a_x + a_x^\dagger)(a_y - a_y^\dagger) - (a_y + a_y^\dagger)(a_x - a_x^\dagger)] ;$$

en développant, on trouve :

$$L_z = i\hbar(a_x a_y^\dagger - a_x^\dagger a_y)$$

$L_z$  commute avec  $H$  puisque  $H$  est invariant par rotation ; explicitement :

$$[a_x a_y^\dagger, N_x + N_y] = [a_x, N_x] a_y^\dagger + a_x [a_y^\dagger, N_y] = a_x a_y^\dagger + a_x (-a_y^\dagger) = 0$$

et de même  $[a_x^\dagger a_y, N_x + N_y] = 0$ , d'où  $[L_z, H] = 0$ .

- (c) L'énergie est  $E_{n_x n_y} = \hbar\omega(n_x + n_y + 1)$ , avec  $n_u \in \mathbb{N}$ . La somme  $n_x + n_y$  étant fixée à la valeur  $n$ , il y a  $n + 1$  couples  $(n_x, n_y)$  distincts donnant la même énergie  $E_n \stackrel{\text{def}}{=} \hbar\omega(n + 1)$ , d'où la dégénérescence  $g_n = n + 1$ .

2. Les opérateurs droit et gauche sont respectivement définis comme  $a_d = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_x - ia_y)$  et  $a_g = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_x + ia_y)$  ; leurs adjoints sont  $a_d^\dagger$  et  $a_g^\dagger$ .

- (a) La transformation passant de  $a_u$  aux  $a_c$  ( $c = d, g$ ) étant visiblement unitaire, elle ne change pas les relations de commutation : les commutateurs  $[a_c, a_c^\dagger]$  sont égaux à  $\mathbf{1}$ , tous les autres étant nuls.
- (b) En exprimant les  $a_u$  en fonction des  $a_c$ , on trouve sans peine :

$$H = \hbar\omega(N_d + N_g + 1) \quad L_z = \hbar(N_d - N_g)$$

où  $N_c = a_c^\dagger a_c$ .  $a_d^\dagger$  crée un quantum circulaire droit,  $a_g^\dagger$  un quantum circulaire gauche.

- (c) Pour une énergie donnée ( $n = n_x + n_y = n_d + n_g$  donné),  $m$  prend les valeurs  $n, n - 2, n - 4, \dots, -n$ , soit  $m = n - 2p$ ,  $0 \leq p \leq n$  ; la valeur propre de  $L_z$  est  $m\hbar$ . Les  $n$  couples  $\{(n, m)\}_m$  étant distincts, à chacun d'entre eux correspond un et un seul état : l'ensemble  $(H, L_z)$  est bien *complet*. Noter que,  $H$  étant invariant par renversement du temps, les deux états  $|n, \pm m\rangle$  ont bien la même énergie.
- (d)  $|n = 1, m = +1\rangle$  s'obtient en faisant agir  $a_d^\dagger$  sur l'état fondamental  $|0, 0\rangle$  ; il faut donc calculer la fonction d'onde correspondant à  $\frac{1}{\sqrt{2}}(a_x^\dagger + ia_y^\dagger)|0, 0\rangle$ , soit :

$$\frac{1}{2} \left( \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} x - i \frac{1}{\sqrt{\mu\hbar\omega}} \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) + i \times (x \mapsto y) \right) C e^{-\alpha(x^2 + y^2)/2} .$$

La fonction étant symétrique en  $x$  et  $y$ , chacun des opérateurs agissant la transforme de la même façon. Par exemple :

$$\frac{1}{2} \left( \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} x - \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}} \frac{\partial}{\partial x} \right) C e^{-\alpha(x^2+y^2)/2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\mu\omega}{\hbar} x e^{-\alpha(x^2+y^2)/2},$$

d'où :

$$a_d^\dagger |00\rangle \leftrightarrow \psi_{11}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\mu\omega}{\hbar} e^{i\phi} \rho e^{-\frac{\mu\omega}{2\hbar} \rho^2}, \quad x + iy \equiv \rho e^{i\phi}.$$

On vérifie sans peine que la fonction  $\psi_{11}(x)$  arrive normalisée à l'unité, comme il se doit. La fonction d'onde de l'état  $|n=1, m=-1\rangle$  s'obtient en prenant la complexe conjuguée, puisqu'elle est la renversée dans le temps de  $\psi_{11}(x)$ . Au total :

$$\psi_{1\pm 1}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\mu\omega}{\hbar} e^{\pm i\phi} \rho e^{-\frac{\mu\omega}{2\hbar} \rho^2}$$

- (e) En raison de la séparation des variables  $\rho$  et  $\phi$ , toutes les fonctions d'onde  $\psi_{nm}(\rho, \phi)$  sont de la forme  $F_{nm}(\rho) e^{im\phi}$ , la fonction  $F_{nm}(\rho)$  pouvant toujours être prise réelle (elle satisfait une équation de mouvement lié sur  $\mathbb{R}_+$ ). Il en résulte que  $j_\rho \equiv 0$ , ce qui est aussi évident par le fait que la variable  $\rho$  ne "boucle" pas sur elle-même (elle varie de 0 à  $+\infty$ ). En revanche,  $j_\phi$  est évidemment non nul en général. Le calcul est immédiat et donne :

$$j_\phi = \frac{m\hbar}{\mu\rho} (F_{nm}(\rho))^2 \equiv \frac{1}{\mu\rho} (F_{nm}(\rho))^2 \langle L_z \rangle$$

Il ne s'agit pas d'une rotation en bloc, puisque la densité de courant varie avec la distance au centre,  $\rho$ . D'un autre côté, le moment cinétique total du courant plan est  $\int_0^{+\infty} \mu\rho j_\phi \rho d\rho$  et est strictement égal à  $\langle L_z \rangle$ .

- (f) Avec l'état initial prescrit, l'état à l'instant  $t$  est :

$$|\Psi(t)\rangle = \cos\theta e^{\frac{i}{\hbar}\hbar\omega t} |0, 0\rangle + \sin\theta e^{\frac{i}{\hbar}(2\hbar\omega)t} |1, 1\rangle.$$

Les deux fonctions  $\psi_{00}(\rho)$  et  $\psi_{11}(\rho, \phi)$  ayant une parité définie (respectivement paire et impaire en  $x$ ), la valeur moyenne de  $x$ ,  $\langle x \rangle(t) = \langle \Psi(t) | x | \Psi(t) \rangle$  ne contient que des termes croisés :

$$\langle x \rangle(t) = \sin\theta \cos\theta (e^{-i\omega t} \langle 0, 0 | x | 1, 1 \rangle + e^{+i\omega t} \langle 1, 1 | x | 0, 0 \rangle);$$

l'élément de matrice est :

$$\langle 0, 0 | x | 1, 1 \rangle = \frac{\alpha^{\frac{3}{2}}}{\pi} \int_0^{+\infty} \rho d\rho \int_0^{2\pi} d\phi (\rho \cos\phi) \rho e^{i\phi} e^{-\alpha\rho^2}$$

L'intégrale angulaire vaut  $\pi$  ; l'intégrale radiale est  $\frac{1}{2\alpha^2}$ , d'où :

$$\langle x \rangle(t) = \frac{1}{2} \sin 2\theta \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \cos\omega t$$

Un calcul analogue pour  $\langle y \rangle(t)$  introduit une intégrale angulaire égale cette fois à  $i\pi$ , d'où :

$$\langle y \rangle(t) = \frac{1}{2} \sin 2\theta \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \sin \omega t$$

Le point de coordonnées  $\langle x \rangle(t)$  et  $\langle y \rangle(t)$  tourne bien dans le sens positif à la pulsation  $\omega$ , correspondant à la différence d'énergie des deux états propres participant à l'état non stationnaire préparé.

## 18.10 Matrices de Pauli et vecteur polarisation

On considère les opérateurs de spin  $\vec{S}^2$  et  $S_z$  et on note  $|s, m\rangle$  leurs vecteurs propres communs, tels que :

$$\vec{S}^2 |s, m\rangle = s(s+1)\hbar^2 |s, m\rangle, \quad S_z |s, m\rangle = m\hbar |s, m\rangle. \quad (18.34)$$

Avec  $s = \frac{1}{2}$ , on pose  $|\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle = |\pm\rangle$ . Les  $\sigma_u$  désignent ci-dessous les trois matrices de Pauli.

1. (a) Que valent les traces  $\text{Tr}\sigma_u$  et  $\text{Tr}(\sigma_u\sigma_v)$  (distinguer les deux cas  $u \neq v$  et  $u = v$ ) ?
- (b) Toute matrice  $A$  représentant un opérateur dans la base  $|\pm\rangle$  peut-être exprimée d'une manière unique sous la forme d'une combinaison linéaire des  $\sigma_u$  et de la matrice identité  $\mathbf{1}$  :

$$A = \frac{1}{2}(\alpha_0 \mathbf{1}_2 + \vec{\alpha} \cdot \vec{\sigma}) \quad (18.35)$$

Montrer que  $\alpha_0 = \text{Tr} A$  et que  $\vec{\alpha} = \text{Tr}(A\vec{\sigma})$ .

2. Soit une particule de spin 1/2, de Hamiltonien  $H$ , dont le vecteur d'état *normé*  $|\Psi(t)\rangle$  est développé sur la base  $|+\rangle, |-\rangle$  :

$$|\Psi\rangle = a_+ |+\rangle + a_- |-\rangle, \quad (18.36)$$

où les  $a_{\pm}$  sont des nombres complexes.

- (a) Soit l'opérateur  $P = |\Psi\rangle\langle\Psi|$ . À quoi est égal  $P^2$  ? Donner la matrice de  $P$  dans la base  $|+\rangle, |-\rangle$  en fonction des coefficients  $a_{\pm}$ .
- (b) On veut trouver l'expression de  $P$  sous la forme de l'équation (18.35) soit :

$$P = \frac{1}{2}(M_0 \mathbf{1}_2 + \vec{M} \cdot \vec{\sigma}). \quad (18.37)$$

$\vec{M}$  est appelé vecteur polarisation. Montrer que  $\text{Tr}P = 1$  et en déduire  $M_0$ .

- (c) Compte tenu de la relation entre  $P^2$  et  $P$ , et de l'expression (18.37), montrer que  $\|\vec{M}\| = 1$ .
- (d) Exprimer  $\vec{M}$  en fonction de  $\langle\vec{\sigma}\rangle \stackrel{\text{def}}{=} \langle\Psi|\vec{\sigma}|\Psi\rangle$ .

- (e) Calculer les composantes du vecteur  $\vec{M}$  en fonction des coefficients  $a_+$  et  $a_-$ .  
 (f) Calculer le vecteur polarisation  $\vec{M}$  dans les deux cas particuliers :

$$a_+ = 1, \quad a_- = 0 \quad \text{et} \quad a_+ = 0, \quad a_- = 1. \quad (18.38)$$

- (g) Compte tenu de l'expression de  $\vec{M}$  en fonction de  $\langle \vec{\sigma} \rangle$ , montrer que l'équation décrivant l'évolution de  $\vec{M}$  au cours du temps s'écrit :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle \Psi | [H, \vec{\sigma}] | \Psi \rangle. \quad (18.39)$$

- (h) Le Hamiltonien  $H$ , supposé de trace nulle, est décomposé de la même façon et s'écrit  $H = \frac{\hbar}{2} \vec{\omega} \cdot \vec{\sigma}$ , où  $\vec{\omega}$  est supposé connu. Montrer que  $\vec{M}$  obéit à une équation de type gyroscopique.

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

On considère les opérateurs de spin  $\vec{S}^2$  et  $S_z$  et on note  $|s, m\rangle$  leurs vecteurs propres communs, tels que :

$$\vec{S}^2 |s, m\rangle = s(s+1)\hbar^2 |s, m\rangle, \quad S_z |s, m\rangle = m\hbar |s, m\rangle. \quad (18.40)$$

Avec  $s = \frac{1}{2}$ , on pose  $|\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle = |\pm\rangle$ . Les  $\sigma_u$  désignent ci-dessous les trois matrices de Pauli.

1. (a)  $\text{Tr} \sigma_u = 0$ ,  $\text{Tr} (\sigma_u \sigma_v) = 2\delta_{uv}$ .  
 (b) On a  $\text{Tr} A = \frac{1}{2} \alpha_0 \text{Tr} \mathbf{1}_2 = \alpha_0$ , et :

$$\text{Tr} (A \sigma_u) = \frac{1}{2} \text{Tr} (\sigma_u + (\vec{\alpha} \cdot \vec{\sigma}) \sigma_u) = \frac{1}{2} \text{Tr} (\alpha_u \sigma_u^2) = \alpha_u \quad \iff \quad \boxed{\vec{\alpha} = \text{Tr} (A \vec{\sigma})}$$

2. Soit une particule de spin 1/2, de Hamiltonien  $H$ , dont le vecteur d'état *normé*  $|\Psi(t)\rangle$  est développé sur la base  $|+\rangle, |-\rangle$  :

$$|\Psi\rangle = a_+ |+\rangle + a_- |-\rangle, \quad (18.41)$$

où les  $a_{\pm}$  sont des nombres complexes.

- (a) Avec  $P = |\Psi\rangle\langle\Psi|$ , on a  $P^2 = |\Psi\rangle\langle\Psi| |\Psi\rangle\langle\Psi| = |\Psi\rangle\langle\Psi| = P$ . Par ailleurs, en développant  $|\Psi\rangle\langle\Psi| = (a_+ |+\rangle + a_- |-\rangle)(a_+^* \langle+| + a_-^* \langle-|)$  :

$$P = |a_+|^2 |+\rangle\langle+| + a_+ a_-^* |+\rangle\langle-| + a_- a_+^* |-\rangle\langle+| + |a_-|^2 |-\rangle\langle-|,$$

d'où  $\langle \pm | P | \pm \rangle = |a_{\pm}|^2$ ,  $\langle \pm | P | \mp \rangle = a_{\pm} a_{\mp}^*$ .

- (b) On pose  $P = \frac{1}{2} (M_0 \mathbf{1}_2 + \vec{M} \cdot \vec{\sigma})$  ;  $\text{Tr} P = |a_+|^2 + |a_-|^2 = 1$ , d'où  $M_0 = 1$ .

- (c)  $P^2 = \frac{1}{4} [\mathbf{1}_2 + 2(\vec{M} \cdot \vec{\sigma}) + (\vec{M} \cdot \vec{\sigma})^2] = \frac{1}{4} [(1 + \|\vec{M}\|^2) \mathbf{1}_2 + 2(\vec{M} \cdot \vec{\sigma})]$  ; comme  $P^2 = P$ , et comparant à  $P = \frac{1}{2} (\mathbf{1}_2 + \vec{M} \cdot \vec{\sigma})$ , on voit que  $\|\vec{M}\| = 1$ .

(d) On a  $\langle \vec{\sigma} \rangle \stackrel{\text{déf}}{=} \langle \Psi | \vec{\sigma} | \Psi \rangle \equiv \text{Tr}(\vec{\sigma} | \Psi \rangle \langle \Psi |) = \text{Tr}(P \vec{\sigma}) = \frac{1}{2} \text{Tr}[(\mathbf{1}_2 + \vec{M} \cdot \vec{\sigma}) \vec{\sigma}] = \vec{M}$ .

(e) Dans l'état  $|\Psi\rangle$ , la valeur moyenne de  $\vec{\sigma}$  est :

$$\langle \sigma_x \rangle = a_- a_+^* + a_-^* a_+ , \quad \langle \sigma_y \rangle = i(a_-^* a_+ - a_- a_+^*) , \quad \langle \sigma_z \rangle = |a_+|^2 - |a_-|^2 ,$$

d'où :

$$M_x = 2\Re(a_- a_+^*) , \quad M_y = 2\Im(a_- a_+^*) , \quad M_z = |a_+|^2 - |a_-|^2$$

(f) Avec  $a_+ = 1$  et  $a_- = 0$ ,  $\vec{M}$  est le long de Oz et pointe en haut ; si  $a_+ = 0$  et  $a_- = 1$ , il pointe en bas.

(g) La moyenne de  $\vec{\sigma}$  est  $\langle \Psi(t) | \vec{\sigma} | \Psi(t) \rangle$  ; sa dérivée est :

$$\frac{d}{dt} \langle \Psi(t) | \vec{\sigma} | \Psi(t) \rangle = \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial t} | \vec{\sigma} | \Psi(t) \right\rangle + \left\langle \Psi(t) | \vec{\sigma} | \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right\rangle = (i\hbar)^{-1} \langle \Psi(t) | [\vec{\sigma}, H] | \Psi(t) \rangle ;$$

comme  $\vec{M} = \langle \vec{\sigma} \rangle$ , l'équation du mouvement est :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle \Psi | [H, \vec{\sigma}] | \Psi \rangle$$

(h) Partant de  $\frac{d\vec{M}}{dt} = \frac{i}{2} \langle \Psi | [\vec{\omega} \cdot \vec{\sigma}, \vec{\sigma}] | \Psi \rangle$ , on obtient au second membre pour la composante  $M_x$  :

$$\frac{i}{2} \langle \Psi | (\omega_x \mathbf{1}_2 + \omega_y (-i\sigma_z) + \omega_z (i\sigma_y) - (\omega_x \mathbf{1}_2 + \omega_y (i\sigma_z) + \omega_z (-i\sigma_y))) | \Psi \rangle = (\vec{\omega} \times \langle \vec{\sigma} \rangle)_x$$

d'où l'équation gyroscopique pour le vecteur  $\vec{M}$  :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{\omega} \times \vec{M}$$

## 18.11 Dynamique d'un système à deux niveaux. Oscillation de Rabi

Soit un système à deux niveaux  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$  séparés en énergie de  $\hbar\omega_0$  (voir fig. 18.5) ; le Hamiltonien est :

$$H_0 = \frac{\hbar\omega_0}{2} (|1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2|) . \quad (18.42)$$

Le système étant dans l'état fondamental, on applique à partir de  $t = 0$  une perturbation  $V(t)$  monochromatique donnée par :

$$V(t) = v(e^{i\omega t} |1\rangle\langle 2| + e^{-i\omega t} |2\rangle\langle 1|) \quad (v \equiv \hbar\Omega \in \mathbb{R}) . \quad (18.43)$$

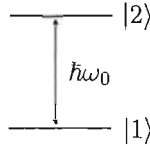


Figure 18.5: Système à deux niveaux

1. Montrer que  $H(t) \stackrel{\text{def}}{=} H_0 + V(t)$  peut se mettre sous la forme  $H(t) = \mathcal{R}(t)\tilde{H}\mathcal{R}^\dagger(t)$ , où  $\tilde{H}$  est un Hamiltonien statique et  $\mathcal{R}(t)$  une transformation unitaire dépendant du temps.

2. Soit  $U(t)$  l'opérateur d'évolution associé à  $H(t)$ . On pose :

$$U(t) = e^{i\frac{\omega t}{2}\sigma_z} \tilde{U}(t) . \tag{18.44}$$

Trouver l'équation différentielle satisfaite par  $\tilde{U}$ .

3. Intégrer cette équation (poser  $\tilde{\omega} = \sqrt{[(\omega - \omega_0)/2]^2 + \Omega^2}$ ).

4. Mettre  $U(t)$  sous la forme :

$$U(t) = \mathcal{R}(t)[u_0(t)1 + u_x(t)\sigma_x + u_z(t)\sigma_z] \tag{18.45}$$

où les  $u_\mu$  sont des scalaires.

5. En déduire l'expression exacte de  $P_{12}(t)$ . Analyser les différents cas :

- (a)  $\omega \ll \omega_0$  ;
- (b)  $\omega = \omega_0$  (résonance, oscillation de Rabi) ;
- (c)  $\omega \gg \omega_0$ .

6. Analyser le cas du "π-pulse", correspondant à une durée de perturbation  $T$  telle que  $\Omega T/2 = \pi$ .

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

1.  $H_0$  est visiblement égal à  $-\frac{1}{2}\hbar\omega_0\sigma_z$  ; quant à  $V(t)$ , sa matrice est :

$$v \begin{bmatrix} 0 & \cos \omega t + i \sin \omega t \\ \cos \omega t - i \sin \omega t & 0 \end{bmatrix} = v(\cos \omega t \sigma_x - \sin \omega t \sigma_y) ;$$

l'opérateur entre parenthèses est l'opérateur transformé de  $\sigma_x$  par la rotation de l'angle  $-\omega t$  autour de  $Oz$  :

$$(\cos \omega t \sigma_x - \sin \omega t \sigma_y) = \mathcal{R}\sigma_x\mathcal{R}^\dagger , \quad \mathcal{R} = e^{\frac{i}{\hbar}(-\omega t)J_z} \equiv e^{i\frac{\omega t}{2}\sigma_z} ;$$

comme  $[H_0, \mathcal{R}] = 0$ , on peut finalement écrire :

$$H(t) = e^{i\frac{\omega t}{2}\sigma_z} \left( -\frac{1}{2}\hbar\omega_0\sigma_z + v\sigma_x \right) e^{-i\frac{\omega t}{2}\sigma_z}$$

2. Avec  $U(t) = e^{i\frac{\omega t}{2}\sigma_z} \tilde{U}(t)$ , l'équation satisfaite par  $U(t)$  s'écrit :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (e^{i\frac{\omega t}{2}\sigma_z} \tilde{U}(t)) = H(t) e^{i\frac{\omega t}{2}\sigma_z} \tilde{U}(t) ;$$

le calcul donne :

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{U}}{\partial t} = \frac{1}{2} \hbar \omega \sigma_z \tilde{U} + e^{-i\frac{\omega t}{2}\sigma_z} H(t) e^{i\frac{\omega t}{2}\sigma_z} \tilde{U}(t) ,$$

soit, posant  $v = \hbar \Omega$  :

$$i \frac{\partial \tilde{U}}{\partial t} = \left[ \frac{1}{2} (\omega - \omega_0) \sigma_z + \Omega \sigma_x \right] \tilde{U}(t) \equiv \tilde{H} \tilde{U}(t)$$

3. Le Hamiltonien  $\tilde{H}$  pour  $\tilde{U}$  étant indépendant du temps, l'intégration devient élémentaire ; on pose  $\tilde{\omega} = \sqrt{[(\omega - \omega_0)/2]^2 + \Omega^2}$  et :

$$\cos \theta = \frac{(\omega - \omega_0)/2}{\tilde{\omega}} , \quad \sin \theta = \frac{\Omega}{\tilde{\omega}} ,$$

de sorte que  $\tilde{H} = \hbar \tilde{\omega} (\cos \theta \sigma_z + \sin \theta \sigma_x) \equiv \hbar \tilde{\omega} e^{-i\frac{\theta}{2}\sigma_y} \sigma_z e^{i\frac{\theta}{2}\sigma_y}$ .  $\tilde{H}$  étant constant dans le temps, on a  $\tilde{U}(t) = e^{\frac{i}{\hbar} \tilde{H} t}$ , soit :

$$\tilde{U}(t) = e^{-i\tilde{\omega} t} e^{-i\frac{\theta}{2}\sigma_y} \sigma_z e^{i\frac{\theta}{2}\sigma_y} = e^{-i\frac{\theta}{2}\sigma_y} e^{-i\tilde{\omega} t \sigma_z} e^{i\frac{\theta}{2}\sigma_y} ,$$

et finalement l'expression de l'opérateur d'évolution exact :

$$U(t) = e^{i\frac{\omega t}{2}\sigma_z} e^{-i\frac{\theta}{2}\sigma_y} e^{-i\tilde{\omega} t \sigma_z} e^{i\frac{\theta}{2}\sigma_y}$$

4. Pour mettre  $U(t)$  sous la forme  $\mathcal{R}(t) [u_0(t)\mathbf{1} + u_x(t)\sigma_x + u_z(t)\sigma_z]$ , il suffit d'expliciter les produits d'exponentielles, le plus commode étant de prendre leur forme linéaire résultant de la formule de Moivre quantique :

$$e^{i\alpha\sigma_u} = \cos \alpha \mathbf{1}_2 + i \sin \alpha \sigma_u .$$

Ainsi, le produit des trois exponentielles de droite est ( $\alpha \equiv \frac{\theta}{2}$ ,  $\beta \equiv \tilde{\omega} t$ ) :

$$e^{-i\alpha\sigma_y} e^{-i\beta\sigma_z} e^{i\alpha\sigma_y} = e^{-i\alpha\sigma_y} (\cos \beta \mathbf{1}_2 - i \sin \beta \sigma_z) e^{i\alpha\sigma_y} = \cos \beta \mathbf{1}_2 - i \sin \beta e^{-i\alpha\sigma_y} \sigma_z e^{i\alpha\sigma_y} ,$$

soit :

$$e^{-i\alpha\sigma_y} e^{-i\beta\sigma_z} e^{i\alpha\sigma_y} = \cos \beta \mathbf{1}_2 - i \sin \beta (\cos 2\alpha \sigma_z + \sin 2\alpha \sigma_x) .$$

On en déduit :

$$U(t) = e^{i\frac{\omega t}{2}\sigma_z} \left[ \cos \tilde{\omega} t \mathbf{1}_2 - i \sin \tilde{\omega} t (\cos \theta \sigma_z + \sin \theta \sigma_x) \right]$$

5. L'amplitude de transition  $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$  s'en déduit :

$$A_{12}(t) = \langle 2|U(t)|1\rangle = \langle 2|e^{i\frac{\omega t}{2}\sigma_z} \left[ \cos \bar{\omega}t|1\rangle - i \sin \bar{\omega}t (\cos \theta|1\rangle + \sin \theta|2\rangle) \right] = -i \sin \theta \sin \bar{\omega}t e^{-i\frac{\omega t}{2}},$$

d'où l'expression exacte de  $P_{12}(t)$  :

$$P_{12}(t) = \sin^2 \theta \sin^2 \bar{\omega}t = \frac{\Omega^2}{[(\omega - \omega_0)/2]^2 + \Omega^2} \sin^2 (\sqrt{[(\omega - \omega_0)/2]^2 + \Omega^2} t)$$

On analyse maintenant différents cas :

(a)  $\omega \ll \omega_0$  (excitation basse fréquence)

Dans ces conditions, on a :

$$P_{12}(t) \simeq \frac{2\Omega^2}{\omega_0^2 + 4\Omega^2} \left[ 1 - \cos \sqrt{\omega_0^2 + 4\Omega^2} t \right].$$

Dans le cas (courant) où  $\Omega \ll \omega_0$ , il vient  $P_{12}(t) \simeq \frac{2\Omega^2}{\omega_0^2} (1 - \cos \omega_0 t)$ , qui décrit une oscillation à la pulsation de Bohr  $\omega_0$  avec une très faible amplitude. À l'inverse, si  $\Omega \gg \omega_0$ , qui correspond au cas où les deux niveaux atomiques sont presque dégénérés à l'échelle  $\Omega$ , on obtient  $P_{12}(t) \simeq \sin^2 \Omega t$  : l'oscillation est maximale, à une fréquence caractéristique du *couplage* avec le champ extérieur, pas à la fréquence propre du système<sup>9</sup>.

(b)  $\omega = \omega_0$  (résonance)

Alors,  $P_{12}(t)$  a exactement la forme très simple :

$$P_{12}(t) = \sin^2 \Omega t$$

Le fait remarquable est que l'oscillation à résonance ne se produit nullement à la fréquence propre  $\omega_0$  du système mais à celle mesurant le *couplage avec le champ extérieur*. Dans le cas d'un atome et d'une transition en radiofréquence,  $\Omega$  contient la constante de structure fine : la fréquence correspondante est donc très basse (quelques Hz, par exemple, voir le cas de l'effet Zénon, Tome II p. 930, où  $\Omega \sim 10$  rd/s).

Noter qu'aucune théorie de perturbation tronquée à un ordre donné ne peut restituer un tel comportement.

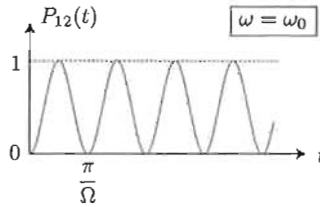
C'est réellement ce cas que l'on appelle *oscillation de Rabi*, mais le même type de mouvement existe si  $\Omega \gg \omega$  et pour l'excitation basse fréquence (voir ci-dessus). On a donc le résultat important donnant la pulsation de Rabi :

$$\omega_{\text{Rabi}} = \frac{2v}{\hbar}$$

quand on écrit le couplage sous la forme<sup>10</sup>  $V(t) = v(|1\rangle\langle 2|e^{i\omega t} + \text{h.c.})$

<sup>9</sup>C'est une oscillation du type de Rabi, voir juste après.

<sup>10</sup>Noter que dans l'effet Zénon traité au chapitre 21, la quantité ici notée  $\Omega$  est notée là-bas  $\frac{1}{2}\Omega$ .

Figure 18.6: Oscillation de Rabi à la résonance ( $\omega = \omega_0$ ).

(c)  $\omega \gg \omega_0$  (excitation haute fréquence)

Dans ce cas, la fréquence propre  $\omega_0$  du système s'efface complètement :

$$P_{12}(t) \simeq \frac{2\Omega^2}{\omega^2 + 4\Omega^2} \left[ 1 - \cos \sqrt{\omega^2 + 4\Omega^2} t \right].$$

Pour  $\Omega \ll \omega$ , il s'agit d'une oscillation forcée de faible amplitude :

$$P_{12}(t) \simeq \frac{2\Omega^2}{\omega^2} (1 - \cos \omega t).$$

6. Le " $\pi$ -pulse", correspond à une durée de perturbation égale à la moitié de la période de Rabi. En pareil cas, le système parti du fondamental à  $t = 0$  se retrouve à cet instant dans l'état excité avec une probabilité strictement égale à 1 : le résultat d'une mesure de l'état à cet instant est donc prévisible *avec certitude*.

## 18.12 Étude et mesure d'un spin $J = 1$

On considère un moment cinétique (spin)  $\vec{J}$  ( $J = 1$ ) dont les vecteurs propres communs à  $\vec{J}^2$  et  $J_z$  sont notés simplement  $|M\rangle$ . Dans toute la suite, on raisonne exclusivement dans le sous-espace engendré par ces vecteurs. La base est ordonnée suivant les valeurs décroissantes de  $M$ .

1. Dans cette partie, on précise certaines relations utiles pour un tel moment cinétique.

(a) Quelles sont les valeurs possibles de  $M$  ?

(b) À quoi est égal  $\vec{J}^2|M\rangle$  ?

(c) Soit  $R$  la rotation dans l'espace  $\mathbb{R}^3$  autour de la direction  $\vec{n}$  d'un angle  $\theta$ . À cette rotation est associé l'opérateur  $\mathcal{R}$  agissant dans l'espace des états, dont l'expression est donnée en (11-17.98), le vecteur d'état transformé étant  $|\Psi'\rangle = \mathcal{R}|\Psi\rangle$ .  $A$  étant une observable, quelle est l'expression  $A'$  de l'observable transformée assurant l'invariance (galiléenne) des valeurs moyennes ?

(d) Sans faire de calcul, préciser l'opérateur  $\mathcal{R}_{zx}$  de la rotation qui transforme l'opérateur  $J_z$  en  $J_x$ .

(e) À l'aide des résultats précédents, compléter la relation suivante :

$$J_x = e^{???} J_z e^{???} . \quad (18.46)$$

(f) À quoi est égal  $J_-|M\rangle$  ? En déduire la matrice de  $J_-$  et celle de  $J_+$ .

(g) Écrire les matrices  $3 \times 3$  de  $J_x$ ,  $J_y$ ,  $J_z$ ,  $J_x^2$  et  $J_y^2$ .

(h) Exprimer  $J_z^3$  en fonction de  $J_z$ . Qu'en est-il pour  $J_x^3$  et  $J_y^3$  ?

(i) Compte tenu du résultat obtenu en 1h, toute fonction de  $J_u$  ( $u = x, y, z$ ) développable en série entière est égale à un polynôme du second degré en  $J_u$ . On pose :

$$\mathcal{R}_u(\theta) \stackrel{\text{def}}{=} e^{\frac{i}{\hbar}\theta J_u} = \mathbf{1} - \frac{i}{\hbar} f(\theta) J_u + \frac{1}{\hbar^2} g(\theta) J_u^2 , \quad (18.47)$$

où  $f$  et  $g$  sont des fonctions à trouver.

- i. Écrire une équation différentielle du *premier* ordre pour l'opérateur  $\mathcal{R}_u(\theta)$
- ii. En utilisant le résultat de 1h, écrire les équations différentielles pour les fonctions  $f$  et  $g$ .
- iii. En déduire  $f$ , puis  $g$ .

(j) Soit  $|M\rangle_x$  les états propres de  $J_x$ . L'équation aux valeurs propres pour  $J_x$  s'écrit :

$$J_x |M\rangle_x = M\hbar |M\rangle_x . \quad (18.48)$$

Quelles sont les valeurs possibles pour  $M$  ?

(k) En partant de (18.48) et en utilisant (18.46), montrer que  $|M\rangle_x$  s'obtient en appliquant un certain opérateur de rotation (à préciser) au vecteur  $|M\rangle$ .

2. Dans cette partie, le moment cinétique est placé dans un champ magnétique auquel il se couple par son moment magnétique associé. Le Hamiltonien est  $H = -\omega_L J_z$ .

- (a) Justifier brièvement la forme de  $H$ .
- (b) Quels sont les états propres et les valeurs propres de  $H$  ?
- (c) L'état initial du spin étant  $|M = 1\rangle$ , quel est son état  $|\Psi(t_1)\rangle$  à l'instant  $t_1$  ?
- (d) À l'instant  $t_1$ , on effectue une mesure de  $J_x$  et soit  $P(M, t_1)$  la probabilité de trouver la valeur  $M\hbar$  à cet instant. En utilisant le résultat 1k, compléter l'expression suivante de cette probabilité :

$$P(M, t_1) = \left| \left( |M\rangle_x, e^{-\frac{i}{\hbar} H t_1} |1\rangle \right) \right|^2 . \quad (18.49)$$

Dépend-elle de l'instant  $t_1$  ?

(e) Utiliser la forme (18.47) pour expliciter (18.49), et mettre finalement cette probabilité sous la forme :

$$P(M, t_1) = \left| \sum_{M'} A_{M'} \delta_{MM'} \right|^2 . \quad (18.50)$$

Combien vaut  $\sum_{M'} |A_{M'}|^2$  ?



(g) Les matrices de  $J_x = \frac{1}{2}(J_+ + J_-)$  et de  $J_y = \frac{1}{2i}(J_+ - J_-)$  s'en déduisent immédiatement :

$$J_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad J_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{bmatrix},$$

d'où :

$$J_x^2 = \frac{\hbar^2}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad J_y^2 = \frac{\hbar^2}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Enfin :

$$J_z = \hbar \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad J_z^2 = \hbar^2 \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

On vérifie que  $J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 = 2\hbar^2 \mathbf{1}_3$ .

(h) On a visiblement  $J_z^3 = \hbar^2 J_z$ , qui est l'expression du théorème de Cayley - Hamilton pour une matrice dont le spectre est  $(1, 0, -1)$ , donc constitué des solutions de  $\lambda^3 - \lambda = 0$ . Comme  $J_x$  et  $J_y$  ont le même spectre, on a tout autant  $J_x^3 = \hbar^2 J_x$  et  $J_y^3 = \hbar^2 J_y$ , ce que l'on peut vérifier en multipliant les matrices.

(i) Compte tenu du résultat obtenu en 1h, toute fonction de  $J_u$  ( $u = x, y, z$ ) développable en série entière est égale à un polynôme du second degré en  $J_u$ , en particulier la fonction exponentielle. Ainsi  $\mathcal{R}_u(\theta) \stackrel{\text{def}}{=} e^{\frac{i}{\hbar}\theta J_u}$  est de la forme  $1 - \frac{i}{\hbar}f(\theta)J_u + \frac{1}{\hbar^2}g(\theta)J_u^2$  où  $f$  et  $g$  sont des fonctions à trouver.

i. On a  $i\hbar \frac{d\mathcal{R}_u}{d\theta} = J_u \mathcal{R}_u$ .

ii. L'équation différentielle pour  $\mathcal{R}_u$  s'écrit :

$$i\hbar(-i\hbar^{-1}f'J_u + \hbar^{-2}g'J_u^2) = J_u(1 - i\hbar^{-1}f(\theta)J_u + \hbar^{-2}g(\theta)J_u^2)$$

Le second membre est  $J_u - \frac{i}{\hbar}fJ_u^2 + \frac{1}{\hbar^2}g\hbar^2 J_u$ , d'où les équations différentielles pour les fonctions  $f$  et  $g$  :

$$f' = 1 + g, \quad g' = -f.$$

iii. On a  $f'' + f = 0$ , soit  $f(\theta) = A \cos \theta + B \sin \theta$ . Comme  $\mathcal{R}_u = 1$  si  $\theta = 0$ , on a  $f(0) = g(0) = 0$ , d'où en particulier  $A = 0$ . De  $f = B \sin \theta$ , on tire  $g(\theta) = B \cos \theta + C$ , avec  $C = -B$  pour avoir  $g(0) = 0$ . Enfin, pour  $|\theta| \ll \pi$ , on a  $\mathcal{R}_u \simeq 1 - \frac{i}{\hbar}\theta J_u + \dots$ , donc il faut  $f(\theta) \simeq \theta$  dans les mêmes conditions, soit  $B = 1$ . Finalement,  $f(\theta) = \sin \theta$ ,  $g(\theta) = \cos \theta - 1$  et :

$$e^{\frac{i}{\hbar}\theta J_u} = 1 - \frac{i}{\hbar} \sin \theta J_u + \frac{1}{\hbar^2}(\cos \theta - 1) J_u^2 \quad (J = 1) \quad (18.54)$$

(j) Les valeurs propres de  $J_x$  sont les mêmes que celles de tout  $J_u$ , soit  $0, \pm 1$ .

(k) On  $J_x|M\rangle_x = M\hbar|M\rangle_x$ , soit  $\mathcal{R}_{zx}J_z\mathcal{R}_{zx}^\dagger|M\hbar\rangle_x = M\hbar|M\rangle_x$ , ou encore :

$$J_z(\mathcal{R}_{zx}^\dagger|M\rangle_x) = M\hbar(\mathcal{R}_{zx}^\dagger|M\rangle_x) \iff |M\rangle_x = \mathcal{R}_{zx}|M\rangle$$

2. Dans cette partie, le moment cinétique est placé dans un champ magnétique auquel il se couple par son moment magnétique associé. Le Hamiltonien est :

$$H = -\omega_L J_z . \quad (18.55)$$

(a) Il s'agit de la forme standard du couplage entre un moment magnétique et un champ magnétique :  $-\vec{\mu}\cdot\vec{B} = -\gamma\vec{J}\cdot\vec{B} \equiv -\omega_L J_z$  quand on prend Oz le long de  $\vec{B}$ .

(b) Les états propres de  $H$  sont les  $|M\rangle$ , les valeurs propres étant  $\pm\hbar\omega_L$  et 0.

(c) L'état du spin à l'instant  $t_1$  est  $e^{\frac{i}{\hbar}(-\omega_L t_1 J_z)}|1\rangle = e^{i\omega_L t_1}|1\rangle$ .

(d) La probabilité  $P(M, t_1)$  de trouver la valeur  $M\hbar$  lors d'une mesure de  $J_x$  à  $t_1$  est :

$$|(|M\rangle_x, e^{i\omega_L t_1}|1\rangle)|^2 = |(|M\rangle_x, |1\rangle)|^2 = |(\mathcal{R}_{zx}|M\rangle, |1\rangle)|^2 = |(|M\rangle, \mathcal{R}_{zx}^\dagger|1\rangle)|^2$$

soit :

$$P(M, t_1) = \left| \left( |M\rangle, e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{\pi}{2}J_y}|1\rangle \right) \right|^2$$

Elle ne dépend pas de  $t_1$  puisque l'état de départ est un état stationnaire.

(e) Avec le développement (18.54) avec  $\theta = -\frac{\pi}{2}$ , on a  $e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{\pi}{2}J_y} = 1 + \frac{i}{\hbar}J_y - \frac{1}{\hbar^2}J_y^2$ , d'où :

$$e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{\pi}{2}J_y}|1\rangle = \frac{1}{2}|+1\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|0\rangle + \frac{1}{2}|-1\rangle ,$$

et finalement :

$$P(M, t_1) = \left| \left( \frac{1}{2}\delta_{M1} - \frac{1}{\sqrt{2}}\delta_{M0} + \frac{1}{2}\delta_{M-1} \right) \right|^2 \equiv \left| \sum_{M'} A_{M'}\delta_{MM'} \right|^2$$

les trois amplitudes sont  $A_1 = A_{-1} = \frac{1}{2}$ ,  $A_0 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$ . La somme des trois probabilités est bien égale à 1.

(f) À l'issue de la première mesure ayant donné la valeur  $M = 1$ , l'état du spin à  $t = t_1 + 0$  est  $|+1\rangle_x$ .

(g) L'état juste avant la deuxième mesure de  $J_x$  à l'instant  $t_2 = t_1 + T$  est  $e^{\frac{i}{\hbar}\omega_L T J_z}|+1\rangle_x$ . La probabilité de trouver  $M\hbar$  pour  $J_x$  à  $t_2$  quand on a trouvé  $+1\hbar$  à  $t_1$  est :

$$P(M, t_1 + T | +1, t_1) = \left| \left( |M\rangle_x, e^{\frac{i}{\hbar}\omega_L T J_z} |+1\rangle_x \right) \right|^2 ,$$

soit, compte tenu de  $|M\rangle_x = e^{\frac{i}{\hbar}\frac{\pi}{2}J_y}|M\rangle \equiv \mathcal{R}_{zx}|1\rangle$  :

$$P(M, t_1 + T | +1, t_1) = \left| \left( |M\rangle_x, e^{i\omega_L T \hbar^{-1} J_z} \mathcal{R}_{zx}|1\rangle \right) \right|^2 .$$

(h) Cette probabilité est aussi égale à :

$$P(M, t_2 | +1, t_1) = \left| (\mathcal{R}_{zx} | M \rangle, e^{i\omega_L T \hbar^{-1} J_z} \mathcal{R}_{zx} | 1 \rangle) \right|^2 = \left| (|M\rangle, \mathcal{R}_{zx}^\dagger e^{i\omega_L T \hbar^{-1} J_z} \mathcal{R}_{zx} | 1 \rangle) \right|^2 .$$

(i) On a  $\mathcal{R}_{zx}^\dagger e^{i\alpha J_z} \mathcal{R}_{zx} = e^{i\alpha \mathcal{R}_{zx}^\dagger J_z \mathcal{R}_{zx}} = e^{-i\alpha J_x}$ , d'où, selon (18.54) :

$$\mathcal{R}_{zx}^\dagger e^{i\omega_L T \hbar^{-1} J_z} \mathcal{R}_{zx} = \mathbf{1} - \frac{i}{\hbar} \sin \omega_L T J_x - \frac{1}{\hbar^2} (1 - \cos \omega_L T) J_x^2$$

(j) La probabilité  $P(M, t_2 | +1, t_1)$  prend alors la forme explicite :

$$P(M, t_2 | +1, t_1) = \left| (|M\rangle, \left( \mathbf{1} - \frac{i}{\hbar} \sin \omega_L T J_x - \frac{1}{\hbar^2} (1 - \cos \omega_L T) J_x^2 \right) | 1 \rangle) \right|^2$$

soit, tous calculs faits ( $T = t_2 - t_1$ ) :

$$P(M, t_2 | +1, t_1) = \left| \cos^2 \frac{\omega_L T}{2} \delta_{M1} - \frac{i}{\sqrt{2}} \sin \omega_L T \delta_{M0} - \sin^2 \frac{\omega_L T}{2} \delta_{M-1} \right|^2$$

qui est bien de la forme  $\left| \sum_{M'} \tilde{A}_{M'}(t_2 | t_1) \delta_{MM'} \right|^2$ .

(k) Les probabilités  $p_M$  de trouver la valeur  $M\hbar$  lors de la deuxième mesure de  $J_x$  sont donc :

$$p_{+1} = \cos^4 \frac{\omega_L T}{2} , \quad p_0 = \frac{1}{2} \sin^2 \omega_L T , \quad p_{-1} = \sin^4 \frac{\omega_L T}{2}$$

dont la somme vaut bien 1.

(l) La première mesure de  $J_x$  ayant donné  $+\hbar$ , le spin repart de  $\langle \vec{J} \rangle = (\hbar, 0, 0)$  et tourne dans le plan  $xOy$  puisque  $J_z$  est une constante du mouvement et que sa moyenne est nulle en  $t_1 + 0$ . L'espérance mathématique de  $J_x$  est :

$$\hbar \left[ (+1) \times \cos^4 \frac{\omega_L T}{2} + (0) \times \frac{1}{2} \sin^2 \omega_L T + (-1) \times \sin^4 \frac{\omega_L T}{2} \right] = \hbar \cos \omega_L (t_2 - t_1) ,$$

montrant que le vecteur  $\langle \vec{J} \rangle$  précesse dans le plan  $xOy$  à la pulsation de Larmor  $\omega_L$ , comme il se doit.

## 18.13 À propos des polynômes de Legendre

1. En utilisant la fonction génératrice (II-18.110), montrer que :

$$P_l(X) = \sum_{n=0}^{\lfloor \frac{l}{2} \rfloor} (-1)^n \frac{(2l-2n)!}{2^l n! (l-n)! (l-2n)!} x^{l-2n} , \quad (18.56)$$

où  $\lfloor \frac{l}{2} \rfloor$  vaut  $\frac{l}{2}$  si  $l$  est pair et  $\frac{l-1}{2}$  si  $l$  est impair.



2. En utilisant  $\frac{d^n}{dx^n} x^p = \frac{p!}{(p-n)!} x^{p-n}$ , l'expression de  $P_l(X)$  s'écrit aussi :

$$P_l(X) = \sum_{m=0}^{\lfloor \frac{l}{2} \rfloor} (-1)^m \frac{1}{2^l m!(l-m)!} \left[ \frac{(2l-2m)!}{[(2l-2m)-l]!} \right] X^{(2l-2m)-l} \equiv \sum_{m=0}^{\lfloor \frac{l}{2} \rfloor} (-1)^m \frac{1}{2^l m!(l-m)!} \frac{d^l}{dX^l} X^{2l-2m} ;$$

comme la  $l^e$  dérivée est nulle si  $m > \lfloor \frac{l}{2} \rfloor$ , la somme peut être prolongée jusqu'à  $m = l$  ; mettant la dérivée en facteur, il vient :

$$P_l(X) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dX^l} \sum_{m=0}^l (-1)^m \frac{l!}{m!(l-m)!} X^{2l-2m} ,$$

où l'on reconnaît de développement du binôme  $(X^2 - 1)^l$ , d'où la formule de Rodrigues :

$$P_l(X) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \frac{d^l}{dX^l} (1 - X^2)^l$$

3. La formule de Cauchy donne l'expression suivante pour la dérivée d'ordre  $l$  d'une fonction analytique  $f(z)$  dans un domaine  $\mathcal{D}$  simplement connexe :

$$f^{(l)}(z) = \frac{l!}{2i\pi} \int_{\Gamma} \frac{f(\xi)}{(\xi - z)^{l+1}} d\xi$$

où  $\Gamma$  est une boucle entourant  $z$ , tout entière contenue dans  $\mathcal{D}$ , et parcourue une fois dans le sens positif. On en déduit immédiatement :

$$P_l(z) = \frac{(-1)^l}{2^l} \frac{1}{2i\pi} \int_{\Gamma} \frac{(1 - \xi^2)^l}{(\xi - z)^{l+1}} d\xi .$$

4. Pour établir la formule demandée :

$$\int_{-1}^{+1} P_l(x) f(x) dx = \frac{1}{2^l l!} \int_{-1}^{+1} (1 - x^2)^l \frac{d^l}{dx^l} f(x) dx , \quad (18.59)$$

il suffit d'écrire  $P_l(x)$  à l'aide de la formule de Rodrigues et d'effectuer  $l$  intégrations par parties, tous les termes tout intégrés étant à chaque fois nuls.

5. Prenant  $f(x) = P_m(x)$ , et considérons d'abord le cas  $m \neq l$ . Expriment  $P_m(x)$  avec la formule de Rodrigues, il vient :

$$\int_{-1}^{+1} P_l(x) P_m(x) dx = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \int_{-1}^{+1} (x^2 - 1)^l \frac{d^l}{dx^l} \left[ \frac{1}{2^m m!} \frac{d^m}{dx^m} (x^2 - 1)^m \right] dx .$$

$l$  et  $m$  étant différents, on peut toujours supposer que  $m$  est le plus petit des deux ; la plus grande puissance du développement de  $(1 - x^2)^m$  est  $x^{2m}$  : avec  $m < l$ , la dérivée  $\frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}}$  donne identiquement zéro, d'où  $\langle P_l | P_m \rangle = 0$  si  $m \neq l$ .

Avec  $l = m$ , il faut calculer :

$$\int_{-1}^{+1} [P_l(x)]^2 dx = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \int_{-1}^{+1} (x^2 - 1)^l \frac{d^l}{dx^l} \left[ \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l \right] dx ;$$

comme  $\frac{d^{2l}}{dx^{2l}} (x^2 - 1)^l = (2l)!$ , il vient :

$$\int_{-1}^{+1} [P_l(x)]^2 dx = \frac{(2l)!}{2^{2l} (l!)^2} \int_{-1}^{+1} (1 - x^2)^l dx .$$

L'intégrale est  $2 \int_0^1 (1 - x^2)^l dx$  ; posant  $x^2 = t$ , elle s'écrit :

$$\int_0^1 t^{-1/2} (1 - t)^l dt \equiv B\left(\frac{1}{2}, l + 1\right) = \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(l + 1)}{\Gamma(l + \frac{3}{2})} ;$$

utilisant la formule de doublement pour  $\Gamma(z)$ , on obtient :

$$\int_{-1}^{+1} [P_l(x)]^2 dx = \frac{(2l)!}{2^{2l} (l!)^2} \frac{2^{2l+1} (l!)^2}{(2l + 1)!} = \frac{2}{2l + 1} ,$$

d'où au total :

$$\boxed{\int_{-1}^{+1} P_l(x) P_m(x) dx = \frac{2}{2l + 1} \delta_{lm}}$$



# Potentiel central et atome d'hydrogène

## 19.1 Démonstration de l'égalité (II-19.21)

1. Trouver l'expression de  $p_r$  dans  $\mathbb{R}^D$ .
2. Montrer que  $[r, p_r] = i\hbar\mathbf{1}$  quelle que soit la dimension  $D$ .
3. Montrer que, dans  $\mathbb{R}^D$ ,  $p_r^2$  est donné par l'expression (II-19.21).

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

1. Notant  $x_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, D$  les coordonnées cartésiennes, on a  $r^2 = \sum_{i=1}^D x_i^2$ . Par ailleurs, on a toujours  $p_r = -i\hbar\left[\frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{\nabla} + \frac{1}{2}\left(\vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{r}}{r}\right)\right]$  ; le second opérateur du crochet implique  $\vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{r}}{r} = \sum_{i=1}^D \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{x_i}{r} = \sum_{i=1}^D \left(\frac{1}{r} - \frac{x_i^2}{r^3}\right) = \frac{D-1}{r}$ , d'où :

$$p_r = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{D-1}{2} \frac{1}{r}\right)$$

2. Visiblement,  $[r, p_r] = i\hbar\mathbf{1}$ , quelle que soit la dimension  $D$ .
3. En élevant au carré :

$$p_r^2 = (-i\hbar)^2 \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{D-1}{2} \frac{1}{r}\right)^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{D-1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{(D-1)^2}{4} \frac{1}{r^2} \right] ;$$

avec  $\frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{r} = -\frac{1}{r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}$ , on trouve finalement :

$$p_r^2 = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{D-1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{(D-1)(D-3)}{4r^2} \right)$$

Comme mentionné dans le chapitre 19, les dimensions  $D = 1, 3$  ont la particularité exclusive de ne pas donner de terme en  $\frac{1}{r^2}$ , et c'est ce qui autorise certaines fonctions radiales tridimensionnelles à être *finies* en  $r = 0$  (états sphériques,  $l = 0$ ). Dans tous les autres cas, la fonction radiale est toujours nulle en  $r = 0$ , quelle que soit la valeur de  $l$ , en conséquence du fait que ce terme joue le rôle d'une barrière répulsive quand  $r$  devient petit comparé à une autre bonne longueur du problème examiné.

## 19.2 Champ central dans le plan

Une particule de masse  $\mu$  se déplace dans le plan  $\mathbb{R}^2$  dans le potentiel central  $V(r)$ .

1. Soit  $(r, \theta)$  les coordonnées polaires ; écrire l'expression de  $\vec{p}^2$  en fonction de  $r$  et  $\theta$ .
2. En déduire l'équation propre pour  $\psi(\vec{r})$  ; montrer que les variables se séparent.
3. On pose  $\psi(\vec{r}) = r^{-1/2}u(r)e^{im\theta}$ .
  - (a) Que peut-on dire du nombre  $m$  ?
  - (b) Écrire l'équation différentielle satisfaite par la fonction  $u(r)$ .
4. En utilisant les résultats de ce chapitre et en faisant le moins de calculs possible, traiter les cas suivants :
  - (a) Particule libre.
  - (b) Puits "carré" circulaire<sup>1</sup> de rayon  $a$ , défini comme en (II-19.93).  
Examiner en particulier les états de moment cinétique nul et discuter le nombre d'états liés en fonction de  $k_0 \stackrel{\text{def}}{=} \hbar^{-1}\sqrt{2\mu V_0}$ .
  - (c) Champ Coulombien<sup>2</sup>  $V(r) = -\frac{e'^2}{r}$ .

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

Les résultats ci-dessous permettront, par comparaison avec leurs homologues dans  $\mathbb{R}^3$ , de rencontrer quelques particularités de la dimension  $D = 2$ .

<sup>1</sup>L'équation :

$$Z''(\rho) + \frac{1}{\rho}Z'(\rho) - \left(1 + \frac{\nu^2}{\rho^2}\right)Z(\rho) = 0 \tag{19.1}$$

possède une solution décroissant exponentiellement à l'infini ([28], § 8.494.1), notée  $H_\nu^{(1)}(i\rho)$ , proportionnelle à la fonction de Bessel notée traditionnellement  $K_\nu(\rho)$  ; pour  $\nu = \frac{1}{2}$ , on a  $K_{1/2}(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} e^{-\rho}$ .

Par ailleurs,  $J_{1/2}(\rho) = \sqrt{\frac{2}{\pi\rho}} \sin \rho$ .

<sup>2</sup>Cette appellation – usuelle – est en fait impropre, ou plutôt dépend de ce que l'on appelle *champ Coulombien*. Une première acception consiste à retenir l'idée d'une force en  $r^{-2}$ , qui donne effectivement  $V(r) \propto r^{-1}$  ; une autre possibilité est de se référer à l'équation de Poisson  $\Delta V = 0$  (en dehors de la source ponctuelle), soit  $V''(r) + \frac{1}{r}V'(r) = 0$ . Une première intégration donne  $V'(r) = \frac{C}{r}$ , d'où  $V(r) = C \ln \frac{r}{r_0}$ .

1. On sait que  $\vec{p}^2 = p_r^2 + \frac{\bar{L}^2}{r^2}$ , avec  $\vec{L}$  perpendiculaire au plan et de seule composante non-nulle  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta}$  ; dans le plan ( $D = 2$ ),  $p_r^2 = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{4r^2} \right)$  (voir problème 19.2), d'où :

$$\vec{p}^2 = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{4r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) .$$

2. L'équation propre pour  $\psi(\vec{r})$  s'écrit donc :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{4r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) .$$

La forme de cette équation montre bien que l'on peut chercher la solution sous la forme  $\psi(\vec{r}) = R(r) f(\theta)$  ; en effet, reportant ceci et multipliant membre à membre par  $\frac{r^2}{R(r) f(\theta)}$ , on obtient :

$$\left[ -\frac{\hbar^2 r^2}{2\mu R(r)} \left( R''(r) + \frac{1}{r} R' \right) + (V(r) - E)r^2 \right] - \frac{\hbar^2}{2\mu f(\theta)} f''(\theta) = -\frac{\hbar^2}{8\mu} .$$

Le crochet ne dépend que de  $r$ , le second terme que de  $\theta$  et leur somme doit être une constante : ceci n'est possible que ssi chaque terme du premier membre est séparément une constante.

3. On pose maintenant  $\psi(\vec{r}) = R(r) e^{im\theta} \equiv r^{-1/2} u(r) e^{im\theta}$ .

- (a)  $\psi(\vec{r})$  doit reprendre strictement la même valeur en  $\theta$  et  $\theta + 2\pi$ , ce qui impose  $m \in \mathbb{Z}$ .
- (b) Comme  $(e^{im\theta})'' = -m^2 e^{im\theta}$ , l'équation pour la fonction radiale  $R(r)$  est :

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ R''(r) + \frac{1}{r} R'(r) \right] + \left[ V(r) + \frac{(m^2 + \frac{1}{4})\hbar^2}{2\mu r^2} \right] R(r) = ER(r)}$$

On note la barrière répulsive dans le potentiel effectif, qui n'est jamais nulle, même pour les états circulaires ("sphériques")  $m = 0$  ; en conséquence, la fonction radiale  $R(r)$  est toujours nulle en  $r = 0$ , quel que soit  $|m| \geq 0$ .

Avec  $R(r) = r^{-1/2} u(r)$ ,  $R' = -\frac{u}{2r^{3/2}} + \frac{u'}{r^{1/2}}$ ,  $R'' = \frac{3u}{4r^{5/2}} + 2\frac{-u'}{2r^{3/2}} + \frac{u''}{r^{1/2}}$ . Le report dans l'équation radiale pour  $R(r)$  fournit l'équation pour  $u(r)$  :

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2\mu} u''(r) + \left[ V(r) + \frac{m^2 \hbar^2}{2\mu r^2} \right] u(r) = E u(r)}$$

Tout comme dans  $\mathbb{R}^3$ , on voit apparaître pour la fonction  $u(r)$  le potentiel effectif obtenu en ajoutant un certain terme centrifuge au potentiel  $V(r)$  :  $[l(l+1)]_{\mathbb{R}^3} \rightarrow [m^2]_{\mathbb{R}^2}$ .

Le comportement de la fonction  $u(r)$  pour  $r \sim 0$  se fait en suivant l'argument habituel. Avec un potentiel tel que  $\lim_{r \rightarrow 0} (r^2 V(r)) = 0$ ,  $u(r)$  se comporte forcément comme une certaine puissance,  $u(r) \sim r^\alpha$  ; le report dans l'équation donne  $\alpha(\alpha - 1) = m^2$ , soit  $\alpha = \frac{1}{2} + \sqrt{m^2 + \frac{1}{4}}$ .

4. Il s'agit maintenant de transposer à  $\mathbb{R}^2$  les résultats du chapitre 19, établis dans  $\mathbb{R}^3$ , en faisant le moins de calculs possible. Comme on l'a vu à plusieurs reprises, l'analyse se fait plus commodément selon les cas en raisonnant soit avec  $R(r)$ , soit avec  $u(r)$ .

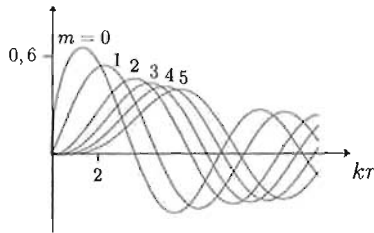


Figure 19.1: Premières fonctions radiales  $R_{Em}(r)$  d'une particule libre dans le plan  $\mathbb{R}^2$ .

(a) Pour une particule libre, on pose  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$ ,  $k \in \mathbb{R}_+$  et  $R(r) \stackrel{\text{def}}{=} v(\rho = kr)$ ; partant de l'équation pour  $R(r)$ , on obtient :

$$v''(\rho) + \frac{1}{\rho} v'(\rho) + \left[ 1 - \left(m^2 + \frac{1}{4}\right) \frac{1}{\rho^2} \right] v(\rho) = 0 ,$$

montrant immédiatement que  $v(\rho)$  est proportionnelle<sup>3</sup> à la fonction de Bessel  $J_\nu(\rho)$ , avec  $\nu = \sqrt{m^2 + \frac{1}{4}}$  :

$R_{Em}(r) = C_{Em} J_{(m^2 + \frac{1}{4})^{1/2}}(kr) \qquad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$
--

Les premières fonctions radiales sont tracées sur la fig. 19.1. Les états circulaires  $m = 0$  sont remarquablement simples : l'équation pour  $u$  montre immédiatement que  $u(r) \propto \sin kr$ , soit  $R_{m=0}(r) \propto r^{-1/2} \sin kr$ .

À l'inverse, pour les moments cinétiques très élevés,  $m \gg 1$ ,  $R_m(r) \simeq J_m(kr)$ , et donc varie à peu près comme  $(kr)^m$  près de l'origine : la fonction radiale est très "écrasée" aux petites valeurs de  $r$ , conséquence du fait que pour  $|m| \gg 1$ , la barrière répulsive effective est très violente. La fonction radiale décolle pour  $r \sim \frac{m}{k}$ , soit au moment où l'énergie  $\frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$  intersecte la barrière répulsive  $\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}$ , voir fig. 19.2, où l'on voit aussi la lente décroissance  $\sim \frac{1}{r}$  à grande distance de l'enveloppe du module carré.

(b) Soit maintenant à trouver les états liés  $-V_0 < E < 0$  du puits carré défini comme  $V(r < a) = -V_0$ ,  $V(r > a) = 0$ . On pose  $E = -V_0 + \frac{\hbar^2 K^2}{2\mu} = -\frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$ ,  $K$  et  $k$  étant positifs, et  $V_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2\mu}$ .

<sup>3</sup>L'autre fonction de Bessel  $J_{-\nu}$ , également solution, est rejetée au motif qu'elle donne une fonction  $l(r)$  divergente dans la limite  $r \rightarrow 0$ .

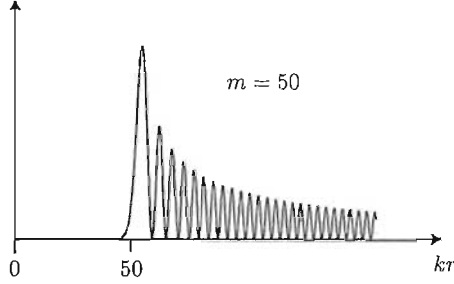


Figure 19.2: Module carré de la fonction radiale d'une particule libre dans le plan, pour une grande valeur du moment cinétique ( $m = 50$ ). La densité de probabilité est quasiment nulle près de l'origine, et décolle pour  $r \gtrsim \frac{m}{k}$ , valeur pour laquelle  $E \gtrsim \frac{\hbar^2}{2\mu r^2}$ .

Dans la région intérieure  $r < a$ , la fonction  $v(Kr) \stackrel{\text{def}}{=} R(r)$  satisfait l'équation d'une particule libre, d'où  $R(r) = J_\nu(Kr)$  avec  $\nu = \sqrt{m^2 + \frac{1}{4}}$ , comme précédemment.

Dans la région extérieure, l'équation pour  $R(r)$  est :

$$R''(r) + \frac{1}{r}R'(r) - \left(k^2 + \frac{m^2 + \frac{1}{4}}{r^2}\right)R(r) = 0 ,$$

qui a une solution décroissant à l'infini, une certaine fonction de Bessel traditionnellement notée  $K_\nu(kr)$ . Les énergies propres se déduiront des conditions de raccordement, exprimant la continuité de  $R(r)$  et de sa dérivée  $R'(r)$  :

$$J_\nu(Kr) = K_\nu(ka) , \quad K J'_\nu(Kr) = k K'_\nu(ka) .$$

Pour les états circulaires  $m = 0$ , les éléments du texte permettent d'écrire  $R(r < a) = \frac{C}{\sqrt{Kr}} \sin Kr$  et  $R(r > a) = \frac{C'}{\sqrt{kr}} e^{-kr}$ . Les conditions de raccordement s'écrivent alors :

$$\frac{C}{\sqrt{Ka}} \sin Ka = \frac{C'}{\sqrt{ka}} e^{-ka} ,$$

$$\frac{C}{\sqrt{K}} \left[ -\frac{1}{2a^{3/2}} \sin Ka + \frac{K}{\sqrt{a}} \cos Ka \right] = -\frac{C'}{\sqrt{k}} \left[ \frac{1}{2a^{3/2}} e^{-ka} + \frac{k}{\sqrt{a}} e^{-ka} \right] ,$$

d'où l'on tire :

$$\tan Ka = \frac{K}{k} \equiv \frac{K}{\sqrt{k_0^2 - K^2}} . \quad (19.2)$$

Pour un puits très profond,  $k_0 a \gg 1$ , les premières solutions sont  $K_n \simeq n \frac{\pi}{a}$ , et il existe un grand nombre d'états liés. Évidemment, le nombre d'états liés diminue si la profondeur du puits décroît ; pour  $k_0 a < \kappa_{0c} \simeq 4,6$ , il n'y a plus d'états liés : tout comme dans  $\mathbb{R}^3$ , mais au contraire de  $\mathbb{R}$ , un puits circulaire

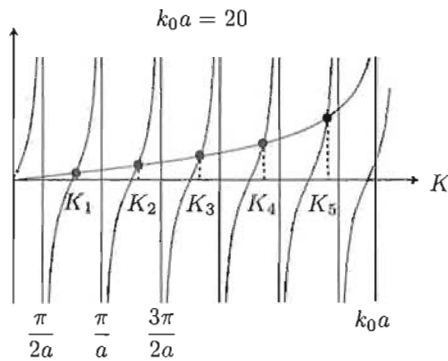


Figure 19.3: Solution graphique de l'équation aux valeurs propres (19.2) pour un puits carré circulaire.

trop peu profond et/ou trop étroit n'a pas d'état lié. La raison physique est toujours la même : à une dimension d'espace, la particule rencontre forcément tout puits ; à  $D > 1$ , elle peut le contourner et éviter de tomber dedans.

- (c) Pour le champ Coulombien  $V(r) = -\frac{e'^2}{r}$ , on voit que l'équation pour  $u(r)$  est la même que dans  $\mathbb{R}^3$ , avec le seul changement  $l(l+1) \rightarrow m^2$ , soit  $l \rightarrow \sqrt{m^2 + \frac{1}{4}} - \frac{1}{2} \equiv \alpha - 1 \geq 0$ . La procédure habituelle fournit donc la récurrence identique à (II-19.144) :

$$(p+1)(p+2\alpha)c_{p+1} + (\lambda - 2\alpha - 2p)c_p = 0, \quad p \in \mathbb{N}.$$

Pour avoir une fonction tendant vers zéro à l'infini, la série doit en fait être un polynôme : il existe donc un entier  $n \in \mathbb{N}$  tel que  $\lambda - 2\alpha - 2n = 0$ , ce qui fournit l'énergie propre  $E = -\frac{2\mu e'^4}{[2\hbar(n+\alpha)]^2}$ , soit, comptant l'entier  $n$  dans les entiers positifs par analogie avec l'hydrogène tridimensionnel :

$$E \in \{E_{nm}\}_{n \in \mathbb{N}^*, m \in \mathbb{Z}}, \quad E_{nm} = -\frac{\mu e'^4}{2\hbar^2 \left(n - \frac{1}{2} + \sqrt{m^2 + \frac{1}{4}}\right)^2}$$

où les entiers  $n$  et  $m$  sont indépendants. On observe qu'il n'y a plus de dégénérescence "accidentelle", puisque l'énergie dépend aussi du module du moment cinétique. La dégénérescence d'ordre 2 traduit les deux sens de rotation possibles, qui correspondent à la même énergie (c'est la simple symétrie "sphérique" du problème plan). L'état fondamental ( $n = 1, m = 0$ ) a la même énergie  $-\frac{\mu e'^4}{2\hbar^2}$  que son homologue tridimensionnel. Les états propres peuvent être rangés en séquences, chacune ayant un  $n$  donné et une énergie croissant de  $-\frac{\mu e'^4}{2n^2\hbar^2}$  à 0 quand  $m$  varie dans  $\mathbb{Z}$  : pour toute séquence, augmenter le moment cinétique rapproche du seuil d'ionisation.

### 19.3 Difficultés du puits $\delta$ en dimension 2

Lorsque l'on est en présence d'un puits de potentiel très profond et de faible extension spatiale, on est tenté de le modéliser par une fonction de Dirac. Cette assimilation ne présente aucune difficulté en dimension  $d = 1$ . Dans la suite, on met en évidence la pathologie d'un tel traitement en dimension supérieure.

Dans la suite, on ne considère que les états liés. Pour fixer les idées, on se place d'abord à deux dimensions. Une représentation de la fonction de Dirac dans  $\mathbb{R}^2$  est :

$$\delta(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{\mathbb{R}^2} d^2k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} . \tag{19.3}$$

Le puits étroit et profond est modélisé par le potentiel  $V = -\lambda \delta(\vec{r})$ , où  $\lambda$  est une constante réelle (quelle est sa dimension ?).

1. Écrire l'équation donnant les valeurs et fonctions propres  $E$  et  $\psi(\vec{r})$ . Quel est le signe de  $E$  ?
2. On pose  $E = -\frac{\hbar^2 K^2}{2m}$  ( $K > 0$ ),  $\eta = \frac{2m\lambda}{\hbar^2}$ . Quelle est la dimension de  $\eta$  ? Récrire l'équation obtenue en 1 à l'aide de  $K$  et  $\eta$ , et en y faisant apparaître  $\psi(\vec{0})$ .
3.  $\phi(\vec{k})$  désignant la transformée de Fourier de  $\psi(\vec{r})$  :

$$\phi(\vec{k}) = \int_{\mathbb{R}^2} d^2r e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \psi(\vec{r}) \iff \psi(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{\mathbb{R}^2} d^2k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \phi(\vec{k}) , \tag{19.4}$$

écrire l'équation satisfaite par la fonction  $\phi(\vec{k})$ .

4. En déduire l'expression de  $\phi(\vec{k})$  sous la forme d'une fraction rationnelle.
5. Utiliser la définition (19.4) pour écrire une expression intégrale de  $\psi(\vec{0})$ , et montrer que  $1/\eta$  est formellement donné par une certaine intégrale, notée  $I$ .
6. Cette dernière est-elle bien définie ? Conclusion ?
7. Pour une dimension d'espace quelconque,  $D$ , les diverses représentations intégrales rencontrées ci-dessus se généralisent aisément. Par exemple :

$$\delta(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^D} \int_{\mathbb{R}^D} d^Dk e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} , \quad d^Dk = C(D) k^{D-1} dk \tag{19.5}$$

$\Omega(D)$  étant une fonction connue de  $D$  (qui vaut  $2\pi$  pour  $D = 2$ ,  $4\pi$  pour  $D = 3$ , etc.). Trouver la dimension  $D_c$  au-dessus de laquelle la modélisation élémentaire par un puits de Dirac soulève une difficulté.

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

Dans  $\mathbb{R}^{D=2}$  et avec  $V(\vec{r}) = -\lambda \delta(\vec{r})$ , le produit  $\lambda L^{-2}$  est une énergie ; la dimension de  $\lambda$  est donc énergie  $\times$  longueur<sup>2</sup>.

1. L'équation donnant les valeurs et fonctions propres  $E$  et  $\psi(\vec{r})$  est :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\vec{r}) - \lambda\delta(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) ;$$

l'énergie  $E$  est négative puisque l'on recherche les états liés.

2.  $\eta \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{2m\lambda}{\hbar^2}$  est visiblement sans dimension. L'équation propre est maintenant :

$$[\Delta + \eta\delta(\vec{r})]\psi(\vec{r}) = -E\psi(\vec{r}) \iff \Delta\psi(\vec{r}) + \eta\psi(\vec{0})\delta(\vec{r}) = K^2\psi(\vec{r}) .$$

3. Avec  $\phi(\vec{k}) = \int_{\mathbb{R}^2} d^2r e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \psi(\vec{r})$  et  $\psi(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{\mathbb{R}^2} d^2k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \phi(\vec{k})$  on a

$$\boxed{-k^2\phi(\vec{k}) + \eta\psi(\vec{0}) = K^2\phi(\vec{k})}$$

4.  $\phi(\vec{k}) = \frac{\eta\psi(\vec{0})}{k^2 + K^2}.$

5. Compte tenu de la transformation intégrale, on a  $\psi(\vec{0}) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{\mathbb{R}^2} \phi(\vec{k}) d^2k$  ; reportant l'expression ci-dessus de  $\phi(\vec{k})$ , on arrive à :

$$\psi(\vec{0}) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{\mathbb{R}^2} \frac{\eta\psi(\vec{0})}{k^2 + K^2} d^2k ,$$

soit :

$$\boxed{\frac{1}{\eta} = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{+\infty} \frac{1}{k^2 + K^2} 2\pi k dk \stackrel{\text{déf}}{=} I}$$

6. L'intégrale  $I$  porte sur un intégrand  $\sim \frac{1}{k}$  à l'infini : elle diverge logarithmiquement. Le problème est donc mal conditionné, et doit faire l'objet d'une régularisation, c'est-à-dire d'une prescription précise permettant de donner un sens à une *autre* modélisation d'un puits très profond et très étroit.

7. La généralisation à  $\mathbb{R}^D$  est formellement immédiate ; on obtient :

$$\frac{1}{\eta} = \lim_{k_c \rightarrow +\infty} \frac{\Omega(D)}{(2\pi)^D} \int_0^{k_c} \frac{1}{k^2 + K^2} k^{D-1} dk$$

où  $\Omega(D)$  est la surface de la sphère de rayon unité dans  $\mathbb{R}^D$  ; l'intégrand est  $\sim k^{D-3}$  à l'infini, et donne donc une intégrale divergeant<sup>4</sup> comme  $k_c^{D-2}$  pour  $D > 2$ .

La dimension critique supérieure est  $D_c = 2$  : pour tout  $D \geq 2$ , la modélisation élémentaire par un puits de Dirac soulève une difficulté.

<sup>4</sup>Noter que le cas  $D = 2$  correspond à un exposant nul (en fait infiniment petit positif) : la fonction logarithme  $\ln x$  est la plus paresseuse de toutes les fonctions monômes  $x^\alpha$ ,  $\alpha > 0$ .

## 19.4 La coquille de Dirac

En utilisant les résultats du problème 15.8 (p. 333), étudier les états liés sphériques du potentiel  $V(r) = -g\delta(r - a)$ ,  $g > 0$ ,  $a > 0$ . Le puits  $-g\delta(r)$  a-t-il un état lié ?

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

Pour le potentiel  $V(r) = -g\delta(r - a)$ ,  $g > 0$ ,  $a > 0$ , l'équation pour la fonction  $u(r)$  est :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}u''(r) + \left[-g\delta(r - a) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}\right]u(r) = Eu(r) \quad (r > 0)$$

et se réduit pour les états sphériques à :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}u''(r) - g\delta(r - a)u(r) = Eu(r) ;$$

c'est très exactement la même équation que pour une particule confinée dans  $\mathbb{R}_+$  avec un puits  $\delta$  situé à la distance  $a$  de l'origine : c'est le problème 15.8, où on a vu que l'état lié du puits disparaît si  $g$  est trop petit, plus précisément si  $g < \frac{\hbar^2}{2ma}$ . En conséquence, prenant la limite  $a \rightarrow 0$ , on voit que le puits  $-g\delta(r)$  n'a jamais d'état lié, aussi grand que soit  $g$ .

## 19.5 Puits “carré” circulaire et limite $\delta$

Une particule chargée (masse  $m$ , charge  $q$ ) se déplace dans le plan et a pour énergie potentielle :

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & \text{si } r < a \\ 0 & \text{si } r > a \end{cases}, \quad (19.6)$$

$V_0$  étant positif. Dans toute la suite, on ne considère que les états liés sphériques d'énergie  $E$ ,  $R(r)$  désignant la fonction radiale. On pose :

$$k = \hbar^{-1}\sqrt{2m|E|}, \quad k_0 = \hbar^{-1}\sqrt{2m(V_0 - |E|)}. \quad (19.7)$$

1. Écrire les équations pour  $R(r)$  dans les deux régions  $r < a$  et  $r > a$ .
2. Montrer que les solutions sont les fonctions de Bessel  $J_0$  et  $K_0$  (voir note 1 p. 490).
3. Sachant que  $J'_0(z) = -J_1(z)$  et  $K'_0(z) = -K_1(z)$ , exprimer les conditions de raccordement à l'aide des rapports  $\frac{J_1(k_0 a)}{J_0(k_0 a)}$  et  $\frac{K_1(ka)}{K_0(ka)}$ .
4. On analyse ici la limite  $V_0 \rightarrow +\infty$ ,  $a \rightarrow 0$ , avec la contrainte  $V_0 a^2 = C^{\text{ste}} \equiv g$ , de sorte que le potentiel tende vers  $-g\delta_{\mathbb{R}^2}(\vec{r})$ . Il s'agit de montrer que la condition trouvée en 3 ne peut être satisfaite à la limite dans l'hypothèse où la valeur propre  $E$  reste finie.



- (a) Le premier membre de (19.8) se comporte comme  $\frac{\alpha}{a} \frac{J_1(\alpha)}{J_0(\alpha)}$  et diverge donc  $\sim \frac{1}{a}$ .  
 En revanche,  $ka$  tend vers zéro ; avec les développements de  $K_0$  et  $K_1$ , on a :

$$k \frac{K_1(ka)}{K_0(ka)} \simeq k \frac{\frac{1}{ka} + \frac{ka}{2} \ln \frac{ka}{2}}{-\ln \frac{ka}{2} - C} \simeq -\frac{1}{a \ln ka} ;$$

les comportements des deux membres étant différents, il est impossible de satisfaire l'équation de raccordement dans la limite considérée, supposant en particulier que la valeur propre reste finie.

5. On retrouve ainsi l'impossibilité, dans  $\mathbb{R}^2$ , de modéliser un puits très profond et très étroit par une fonction de Dirac. Le problème 19.3 p. 495 a montré qu'il en va de même  $\forall D \geq 2$ .

## 19.6 Particule libre en coordonnées sphériques

La résolution en coordonnées sphériques du problème de la particule libre (masse  $\mu$ ) introduit les fonctions propres  $\psi_{klm}(r, \theta, \phi) = C_{kl} j_l(kr) Y_{lm}(\theta, \phi)$  où les  $j_l$  désignent toujours les fonctions de Bessel sphériques.  $k$  est le nombre quantique relié à l'énergie  $E$  par  $k = \sqrt{2\mu E} / \hbar$  et varie continûment entre 0 et  $+\infty$ . Toute "bonne" fonction  $\Psi(\vec{r})$  peut être décomposée suivant :

$$\Psi(\vec{r}) = \int_0^{+\infty} dk \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=-l}^{+l} f_{lm}(k) j_l(kr) Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (19.9)$$

- Comment se simplifie un tel développement dans le cas d'une fonction  $\Psi$  à symétrie sphérique ?
- Normaliser la partie radiale  $R_{k0}(r) \equiv C_{k0} j_0(kr)$  de sorte que :

$$\int_0^{+\infty} R_{k0}(r) R_{k'0}(r) r^2 dr = \delta(k - k'). \quad (19.10)$$

- Soit  $\Psi(r)$  une fonction à symétrie sphérique admettant le développement :

$$\Psi(r) = \int_0^{+\infty} f(k) R_{k0}(r) dk ; \quad (19.11)$$

exprimer la fonction  $f(k)$  sous la forme d'une intégrale.

- Appliquer ces résultats au cas de la gaussienne  $\Psi(r) = Ce^{-\alpha r^2/2}$ , après l'avoir normalisée. Trouver la fonction  $f(k)$  et en déduire la densité de probabilité  $P(E)$  des résultats de mesure de l'énergie sur un paquet d'ondes gaussien<sup>6</sup>.

<sup>6</sup>Poser  $E_0 = \frac{\alpha \hbar^2}{2\mu}$ .

Rappels

$$\int_0^{+\infty} x^{z-1} e^{-x} dx = \Gamma(z) \quad (\Re z > 0), \quad \Gamma(z+1) = z\Gamma(z), \quad \Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}. \quad (19.12)$$

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

- 1. Si la fonction  $\Psi$  est à symétrie sphérique, aucune dépendance angulaire ne peut apparaître dans le développement, qui se réduit au seul terme  $l = m = 0$  ; dans ces conditions :

$$\Psi(\vec{r}) = \int_0^{+\infty} f_{00}(k) j_0(kr) \frac{1}{\sqrt{4\pi}} dk .$$

- 2. La partie radiale est  $R_{k0}(r) \equiv C_{k0} j_0(kr)$ , qui n'est pas de module carré sommable, puisque  $j_0(\rho) = \frac{\sin \rho}{\rho}$  :

$$\int_0^{+\infty} \left(\frac{\sin kr}{kr}\right)^2 r^2 dr = +\infty \quad ;$$

on peut néanmoins orthonormaliser suivant :

$$\int_0^{+\infty} r^2 dr R_{k0}(r) R_{k'0}(r) = \delta(k - k') ,$$

la question étant de voir si l'on peut caler les constantes  $C_{k0}$  et  $C_{k'0}$  de sorte que :

$$\int_0^{+\infty} C_{k0} C_{k'0} \frac{\sin kr}{kr} \frac{\sin k'r}{k'r} r^2 dr = \delta(k - k') .$$

Le premier membre se transforme en remplaçant le produit des sinus par la différence des cosinus :

$$C_{k0} C_{k'0} \frac{1}{2kk'} \int_0^{+\infty} [\cos(k - k')r - \cos(k + k')r] dr ,$$

qui s'écrit aussi :

$$C_{k0} C_{k'0} \frac{1}{4kk'} \int_{-\infty}^{+\infty} [e^{i(k-k')r} - e^{i(k+k')r}] dr ,$$

puisque l'intégrale sur chaque partie imaginaire est nulle (fonction impaire intégrée symétriquement autour de l'origine). Le premier membre est ainsi :

$$C_{k0} C_{k'0} \frac{\pi}{2kk'} [\delta(k - k') - \delta(k + k')] .$$

La paramétrisation de l'énergie avec  $k$  suivant  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  exige de fixer conventionnellement une fois pour toutes le signe de  $k$ . Avec  $k > 0$ , ainsi que  $k'$ , seul compte le terme<sup>7</sup> en  $\delta(k - k')$ . Au total, il faut satisfaire :

$$C_{k0} C_{k'0} \frac{\pi}{2kk'} \delta(k - k') = \delta(k - k') ,$$

---

<sup>7</sup>la valeur  $k = 0$  donne une fonction  $\frac{\sin kr}{r}$  identiquement nulle ; le terme en  $\delta(k + k')$ , qui pourrait jouer un rôle pour le couple  $k = k' = 0$  n'en joue donc jamais aucun.

ce qui est possible en choisissant :

$$C_{k0} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} k \quad R_{k0}(r) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} k j_0(kr) \equiv \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin kr}{r}$$

3. Soit la fonction  $\Psi(r)$  à symétrie sphérique admettant le développement :

$$\Psi(r) = \int_0^{+\infty} f(k) R_{k0}(r) dk ;$$

en multipliant membre à membre par  $R_{k'0}(r)$  et en effectuant  $\int_0^{+\infty} r^2(\dots) dr$ , il vient :

$$\int_0^{+\infty} \Psi(r) R_{k'0}(r) r^2 dr = \int_0^{+\infty} dk \int_0^{+\infty} r^2 dr f(k) R_{k0}(r) R_{k'0}(r) ;$$

l'intégrale radiale de droite vaut  $\delta(k - k')$ , d'où l'expression de la fonction  $f(k)$  :

$$f(k) = \int_0^{+\infty} \Psi(r) R_{k0}(r) r^2 dr$$

4. La normalisation de la fonction gaussienne s'écrit :  $|C|^2 \int_0^{+\infty} r^2 dr e^{-\alpha r^2} = 1$ , d'où  $|C|^2 = 4 \frac{\alpha^{3/2}}{\sqrt{\pi}}$  ; la fonction normalisée radialement dans  $\mathbb{R}^3$  est ainsi :

$$\Psi(r) = 2 \left( \frac{\alpha^3}{\pi} \right)^{1/4} e^{-\alpha r^2/2} ;$$

avec cette fonction, on a  $\langle r \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi\alpha}}$ ,  $\langle r^2 \rangle = \frac{3}{2\alpha}$ , d'où  $\Delta r = \sqrt{\frac{3\pi-8}{2\pi\alpha}}$ .

La fonction  $f(k)$  est alors donnée par  $2\sqrt{2} \left( \frac{\alpha^3}{\pi^3} \right)^{1/4} \int_0^{+\infty} \frac{\sin kr}{r} e^{-\frac{\alpha}{2} r^2} r^2 dr$ , soit :

$$f(k) = \frac{2\sqrt{2}}{k^2} \left( \frac{\alpha^3}{\pi^3} \right)^{1/4} \int_0^{+\infty} \sin x e^{-\frac{\alpha}{2k^2} x^2} x dx .$$

L'intégrale  $I \stackrel{\text{déf}}{=} \int_0^{+\infty} \sin x e^{-\lambda x^2} x dx$  est la partie imaginaire de  $\int_0^{+\infty} e^{-\lambda x^2 + ix} x dx$ , qui s'obtient à partir de  $\int_0^{+\infty} e^{-\lambda x^2 + iux} dx$  par dérivation en  $u = 1$  ; on trouve ainsi  $I = \frac{\sqrt{\pi}}{4\lambda^{3/2}} e^{-\frac{1}{4\lambda}}$ , et finalement :

$$f(k) = \frac{2}{(\pi\alpha^3)^{1/4}} k e^{-\frac{k^2}{2\alpha}}$$

La fonction  $f(k)$  est le coefficient du développement de  $\Psi(r)$  sur l'état propre de  $\hbar^{-1} \|\vec{p}\|$  associé à la valeur propre  $k$  ;  $|f(k)|^2$  est donc la densité de probabilité

correspondante. Si  $P(E)$  est la densité de probabilité de mesure de l'énergie  $E$ , on a  $P(E)dE = |f(k)|^2 dk$ , soit :

$$P(E) = \left| \frac{1}{\left| \frac{dE}{dk} \right|} |f(k)|^2 \right|_{k=\sqrt{2\mu E/\hbar^2}} ,$$

avec  $\frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2 k}{\mu}$ . Après des calculs élémentaires, on trouve :

$$P(E) = \frac{4\sqrt{2}}{(\pi\alpha^3)^{1/2}} \frac{\mu^{3/2}\sqrt{E}}{\hbar^3} e^{-\frac{2\mu E}{\alpha\hbar^2}}$$

On vérifie sans peine que  $\int_0^{+\infty} P(E) dE = 1$ , comme il se doit. Plus  $\alpha$  est grand, plus le paquet gaussien est localisé, plus la distribution en énergie est large, et inversement.

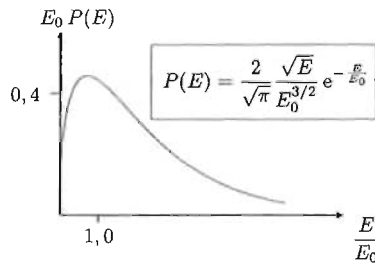


Figure 19.4: Densité de probabilité pour les mesures d'énergie du paquet d'ondes gaussien.

Avec  $E_0 \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\alpha\hbar^2}{2\mu}$ , l'expression ci-dessus prend la forme plus lisible (voir fig. 19.4) :

$$P(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{E}}{E_0^{3/2}} e^{-\frac{E}{E_0}}$$

C'est une distribution dite *loi-Gamma*, dont la forme générale est  $P(x) = Cx^\mu e^{-\lambda x}$  ( $\mu > -1$ ). La valeur moyenne de l'énergie est  $\langle E \rangle = \frac{3}{2} E_0$ , ce que l'on peut vérifier autrement en calculant directement la valeur moyenne de  $\frac{p^2}{2\mu}$  avec la fonction  $\Psi(r)$  donnée au début. Par ailleurs, la valeur moyenne de son carré est  $\langle E^2 \rangle = \frac{15}{4} E_0^2$ , d'où l'écart-type  $\Delta E = \sqrt{\frac{3}{2}} E_0$ .

## 19.7 Puits sphérique infini

Une particule de masse  $\mu$  est confinée dans un puits sphérique infiniment profond :

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r < a \\ +\infty & \text{si } r > a \end{cases} , \tag{19.13}$$

et on pose  $\psi(r, \theta, \phi) = r^{-1} u(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$ .

1. Écrire l'équation donnant la fonction radiale  $u(r)$ .
2. On pose  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$ ,  $\rho = kr$ ,  $u(r) = \rho^{1/2} v(\rho)$ . Écrire l'équation satisfaite par  $v(\rho)$ .
3. En déduire que  $v(\rho)$  est une combinaison linéaire de deux fonctions de Bessel ; expliquer pourquoi il faut rejeter la solution singulière à l'origine.
4. Exprimer la fonction radiale  $R(r)$  à l'aide des fonctions de Bessel sphériques  $j_l$  :

$$j_l(x) \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{l+\frac{1}{2}}(x) . \quad (19.14)$$

5. Écrire explicitement les équations donnant les valeurs possibles de  $k$  pour les états s, p et d. Tracer le schéma des premiers niveaux d'énergie.

*Quelques résultats à propos des fonctions de Bessel*

1. La fonction de Bessel  $J_\nu$  est solution de l'équation de Bessel :

$$J_\nu''(x) + \frac{1}{x} J_\nu'(x) + \left(1 - \frac{\nu^2}{x^2}\right) J_\nu = 0 . \quad (19.15)$$

2.  $J_\nu$  a un développement du genre :

$$J_\nu(x) = x^\nu \sum_{k=0}^{+\infty} c_k x^k \quad (19.16)$$

où les coefficients  $c_k$  sont connus mais sans intérêt ici (le développement est donné en (II-19.76)).

3. les premières fonctions de Bessel sphériques sont données en (II-19.83).
4.  $\forall \nu \in \mathbb{R}$ ,  $J_\nu$  a une infinité de zéros réels.

===== ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? =====

1. La fonction  $u(r)$  est identiquement nulle pour  $r \geq a$  ; pour  $r < a$ , elle satisfait :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} u''(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} u(r) = E u(r) .$$

2. Avec  $E = -\frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$ ,  $\rho = kr$ ,  $u(r) = \rho^{1/2} v(\rho)$ , on a :

$$u' = k\left(\frac{1}{2}\rho^{-1/2}v + \rho^{1/2}v'\right) ,$$

$$u'' = k^2\left(-\frac{1}{4}\rho^{-3/2}v + 2\frac{1}{2}\rho^{-1/2}v' + \rho^{1/2}v''\right) ,$$

d'où l'équation pour la fonction  $v(\rho)$  :

$$v'' + \frac{1}{\rho}v'(\rho) + \left[1 - \frac{l(l+1) + \frac{1}{4}}{\rho^2}\right]v(\rho) = 0$$

3. Comme  $l(l+1) + \frac{1}{4} = (l + \frac{1}{2})^2$ ,  $v(\rho)$  est *a priori* une combinaison linéaire quelconque des deux fonctions de Bessel  $J_{\pm(l+\frac{1}{2})}$ , d'où :

$$u(r) = r^{1/2} [AJ_{l+\frac{1}{2}}(kr) + BJ_{-(l+\frac{1}{2})}(kr)] .$$

La fonction doit satisfaire  $\lim_{r \rightarrow 0} u(r) = 0$  ; le premier terme tend toujours vers zéro : la constante  $A$  peut donc être quelconque, pour l'instant. Le second terme se comporte comme  $Br^{-l}$  près de  $r = 0$  : si  $l > 0$ , il est divergent, si  $l = 0$ , il tend vers une constante ; dans tous les cas, le conserver ne permettrait pas de satisfaire la condition aux limites  $u(0) = 0$  : il faut donc choisir  $B = 0$ .

4. La fonction radiale  $R(r)$  est égale à  $r^{-1}u(r) \propto r^{-1/2}J_{l+\frac{1}{2}}$ , et est donc au total proportionnelle à la fonction de Bessel sphérique  $j_l(kr)$  :

$$R_{El}(r) = C_{El} j_l(kr)$$

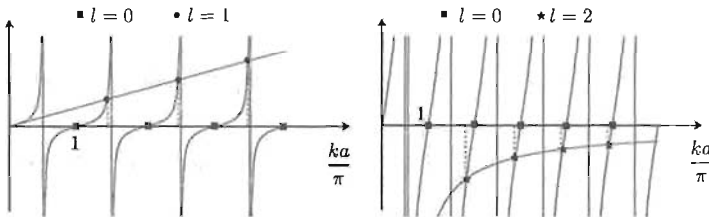


Figure 19.5: Représentation graphique des solutions en  $k$  de l'équation aux valeurs propres pour le puits infini pour  $l = 0, 1, 2$ .

5. L'autre condition aux limites est  $R(a) = 0$ , et c'est elle qui va fixer les énergies propres, en déterminant  $k$  suivant  $j_l(ka) = 0$  : la quantité sans dimension  $ka$  doit donc être l'un quelconque des zéros de la fonction  $j_l$  ; on obtient ainsi des suites infinies de valeurs pour  $k$ , chaque suite étant relative à une valeur de  $l$ .

Pour les états  $s$  ( $l = 0$ ), il faut  $\sin ka = 0$ , d'où  $k_0 n = n\frac{\pi}{a}$ ,  $n \in \mathbb{N}^*$ . Pour les états  $p$  ( $l = 1$ ), les valeurs de  $k$  sont fixées par  $\sin ka - ka \cos ka = 0$  : la suite de valeurs

$k_n$  est donc l'ensemble des zéros de l'équation  $\tan ka = ka$  ; on voit graphiquement (fig. 19.5) qu'il y a un état  $l = 1$  entre deux états  $l = 0$  :  $k_{0n} < k_{1n} < k_{0n+1}$ . Enfin, pour les états  $l = 2$ , les zéros de  $j_2(ka)$  sont aussi les racines de  $\tan ka = \frac{3ka}{3-(ka)^2}$ .

Graphiquement, on voit que ces trois séries sont emboîtées les unes dans les autres :

$$k_{0n} = n \frac{\pi}{a} < k_{n1} < k_{n2} < k_{0n+1} = (n+1) \frac{\pi}{a} .$$

Cet ordonnancement se perd avec les plus grandes valeurs de  $l$  ; par exemple, le premier zéro de  $J_{\frac{7}{2}}$  est plus grand que le deuxième zéro de  $J_{\frac{1}{2}}$ .

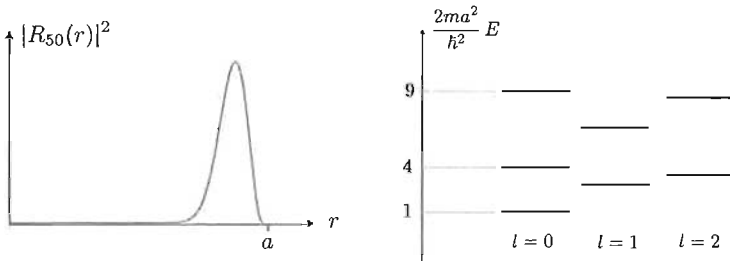


Figure 19.6: À gauche : module carré de la fonction radiale pour une grande valeur du moment cinétique ( $l = 50$ ) ; l'effet centrifuge est nettement visible. À droite : premiers niveaux du puits infini.

Pour chaque valeur de  $l$ , le puits a une infinité d'états liés, puisque les fonctions  $j_l$  ont une infinité de zéros réels ; les états sphériques sont strictement les mêmes, évidemment, que ceux d'un puits à une dimension situé sur l'intervalle  $[0, a]$ . Les premiers niveaux sont schématisés sur la figure 19.6 à droite.

Pour les très grandes valeurs de  $l$ , la densité est très plate près de l'origine, en raison de la forte barrière centrifuge répulsive, sauf au voisinage immédiat de la frontière du puits : par effet centrifuge, la particule est "plaquée" sur la face interne du puits (voir fig. 19.6, à gauche).

## 19.8 Désintégration du tritium

Le tritium est un isotope de l'hydrogène, noté  ${}^3\text{H}$ . Son noyau est radioactif et se transforme par désintégration  $\beta$  en un noyau d'hélium  ${}^3\text{He}$ . La réaction élémentaire est :



où  $\bar{\nu}$  désigne un antineutrino, qui ne joue aucun rôle dans la suite. L'électron issu du noyau a une énergie élevée (de l'ordre de 15 keV), donc une vitesse élevée : ainsi, il est légitime de considérer qu'il sort du système instantanément. En conséquence, dans l'atome ionisé

$\text{He}^+$ , la fonction d'onde de l'unique électron est initialement quasiment indiscernable de celle décrivant l'état fondamental du tritium<sup>8</sup>.

1. Pour cet électron atomique, écrire son Hamiltonien  $H_i$  avant la désintégration, et son Hamiltonien  $H_f$  après la désintégration.
2. Quelles sont les énergies  $E'_n$  et les fonctions propres  $\phi_{nlm}$  de  $\text{He}^+$  ?
3. Quelle est l'énergie  $E_f$  de l'électron atomique juste après la désintégration (l'exprimer en fonction de  $E_1$ ) ?
4. Donner l'expression de  $P_{nlm}$ , probabilité de trouver l'électron atomique dans l'état propre  $\phi_{nlm}$  de l'ion  $\text{He}^+$ . Combien vaut  $P_{nlm}$  si  $(l, m) \neq (0, 0)$  ?
5. Dans la suite, on note simplement  $P_{n00} \equiv P_n$ . Calculer explicitement  $P_1$ .
6. Un calcul numérique donne  $\sum_{n=2}^{+\infty} P_n \simeq 0,2714$ . En déduire la probabilité  $p$  de trouver l'électron dans l'un quelconque des états liés de  $\text{He}^+$ .
7. De la même façon, on peut montrer que  $\sum_{n=2}^{+\infty} n^{-2} P_n \simeq 0,0643$ . En déduire la valeur moyenne  $\langle E \rangle \stackrel{\text{déf}}{=} \sum_{n=1}^{+\infty} P_n E'_n$  en fonction de  $E_1$ .
8. Interpréter physiquement les inégalités  $\langle E \rangle \neq E_f$  et  $p < 1$ .

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

1. Le Hamiltonien  $H_i$  juste avant la désintégration est celui d'un électron dans le champ Coulombien d'un proton :  $H_i = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e'^2}{r}$ . Après la désintégration du noyau, l'électron est face à un noyau d'Hélium  ${}^3\text{He}$ , d'où  $H_f = \frac{\vec{p}^2}{2m} - 2\frac{e'^2}{r} \equiv H_i - \frac{e'^2}{r}$ .  
La désintégration est si rapide à l'échelle atomique que la fonction d'onde électronique n'a pas le temps de changer : l'état initial de l'électron est donc le fondamental du tritium,  $\psi_{100}(r)$ , identique à celui de l'hydrogène normal.
2. Les énergies  $E'_n$  et les fonctions propres  $\phi_{nlm}(r)$  de  $\text{He}^+$  sont les fonctions hydrogénoïdes  $Z = 2$  ; notamment  $E'_n = (2)^2 E_n$  où  $E_n = -\frac{\alpha^2}{2n^2} mc^2$ . La fonction fondamentale est  $\phi_{100}(r) = \sqrt{\frac{2^3}{\pi a_0^3}} e^{-2r/a_0}$  ; la relation précise est  $\phi_{nlm}(r) = 2^{3/2} \psi_{nlm}(2r)$  ( $Z$  est un simple facteur d'échelle).
3. L'énergie  $E_f$  de l'électron atomique juste après la désintégration est  $\langle \psi_{100} | H_f | \psi_{100} \rangle$  :

$$E_f = \langle \psi_{100} | H_f | \psi_{100} \rangle = \langle \psi_{100} | H_i | \psi_{100} \rangle - \langle \psi_{100} | \frac{e'^2}{r} | \psi_{100} \rangle = E_1 - \frac{e'^2}{a_0} = 3E_1 \equiv -3E_1 ,$$

$E_1$  étant l'énergie d'ionisation de l'hydrogène, soit  $E_f \simeq -40,8 \text{ eV}$ .

---

<sup>8</sup>La désintégration est si rapide à l'échelle atomique que la fonction d'onde électronique n'a pas le temps de changer.

4. La probabilité  $P_{nlm}$  de trouver l'électron atomique dans l'état propre lié  $\phi_{nlm}$  de l'ion  $\text{He}^+$  est  $|\langle \phi_{nlm} | \psi_{100} \rangle|^2$  ; elle est nulle par orthogonalité des harmoniques sphériques si  $(l, m) \neq (0, 0)$ .
5. La probabilité  $P_1 = |\langle \phi_{100} | \psi_{100} \rangle|^2$  est le module carré de l'intégrale :

$$\int_0^{+\infty} \sqrt{\frac{2^3}{\pi a_0^3}} e^{-2r/a_0} \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} 4\pi r^2 dr = \frac{16\sqrt{2}}{27} ,$$

d'où  $P_1 = \frac{512}{27^2} \simeq 0,7023$ .

6. Sachant que  $\sum_{n=2}^{+\infty} P_n \simeq 0,2714$ , la probabilité  $p$  de trouver l'électron dans l'un quelconque des états liés de  $\text{He}^+$  est  $p = 0,7023 + 0,2714 = 0,9737 < 1$ .
7. L'espérance mathématique de l'énergie de l'électron après désintégration du noyau de tritium est  $\langle E \rangle = \sum_{n \in \mathbb{N}^*} P_n E'_n$ , soit :

$$\langle E \rangle = \sum_{n \in \mathbb{N}^*} P_n (-2^2 E_n) = -4E_1 \sum_{n \in \mathbb{N}^*} n^{-2} P_n = -4E_1 (P_1 + \sum_{n=2}^{+\infty} n^{-2} P_n) ,$$

d'où  $\langle E \rangle = -4E_1(0,7023 + 0,0643) = -41,7 \text{ eV} < E_f \simeq -40,8 \text{ eV}$ .

8. D'une part on trouve  $p < 1$ , d'autre part (et corrélativement !), il "manque" de l'énergie (environ 0,9 eV). Ceci signifie que les états *liés* de l'hélium ne sont pas les seuls états finals possibles pour l'électron ; la conclusion est que, sans surprise, la désintégration du tritium par émission  $\beta$  peut conduire à un atome d'hélium *ionisé*.

L'énergie de l'électron dans les états de *continuum* est positive ; une estimation de sa valeur typique,  $E_{\text{non-lié}}$ , est fournie par l'égalité  $(1 - p)E_{\text{non-lié}} = 0,9 \text{ eV}$ , soit  $E_{\text{non-lié}} \simeq 35 \text{ eV}$  : elle est considérable.

Expérimentalement, on constate bien que la désintégration du tritium donne lieu, dans un peu moins de 3% des cas, à l'émission de *deux* électrons, d'énergies respectives  $\sim 15 \text{ keV}$  et  $\sim 35 \text{ eV}$  ; le premier est *primaire* (c'est la fission du neutron), le second est l'électron venant de l'ionisation de l'atome.

## 19.9 États liés sphériques du deutéron

Le deutéron est constitué d'une paire liée proton - neutron ; leur attraction à courte portée  $V(r)$  est modélisée suivant  $V(r) = -V_0 e^{-r/a}$ ,  $V_0 > 0$ ,  $a > 0$ .

1. Dessiner le potentiel en fonction de  $r$ .
2. Soit  $\mu$  la masse réduite ; en confondant les masses du proton et du neutron, notée chacune  $M$ , combien vaut  $\mu$  ? Dans la suite, on pose  $k_0 \stackrel{\text{def}}{=} 8\mu V_0 / \hbar^2$ .



4. Avec les nouvelles variable  $X$  et fonction  $w(X)$ , on a :

$$u'(r) = -\frac{1}{2a}Xw'(X) \quad , \quad u''(r) = \frac{1}{4a^2}[X^2w''(X) + Xw'(X)] \quad ,$$

d'où l'équation pour la fonction  $w(X)$  :

$$w''(X) + \frac{1}{X}w'(X) + \left(1 - \frac{a^2k^2}{X^2}\right)w(X) = 0 \quad ,$$

qui est l'équation de Bessel avec  $\nu = ka$ .

5.  $w(X)$  est donc une combinaison linéaire des deux fonctions de Bessel :

$$w(X) = A J_{ka}(X) + B J_{-ka}(X) \quad .$$

6. Quand  $r \rightarrow +\infty$ , il faut  $u(r) \rightarrow 0$  (états liés), d'où  $\lim_{X \rightarrow 0} w(X) = 0$ , ce qui est possible ssi  $B = 0$ .

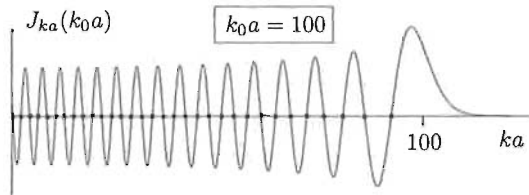


Figure 19.8: Solutions  $k_n$  de (19.19) pour un potentiel très attractif et/ou une masse réduite élevée ( $ak_0 \gg 1$ ).

7. Il faut aussi  $u(0) = 0$ , soit  $w(ak_0) = 0$ . On en déduit l'équation donnant les valeurs possibles de l'énergie  $E$  :

$$\boxed{J_{ka}(ak_0) = 0} \quad (19.19)$$

Cette équation n'a pas toujours de solutions, puisque la fonction  $J_0(x)$  vaut 1 en  $x = 0$  ; il n'existe des solutions que si  $k_0 a$  est assez grand (puits assez attractif), plus précisément  $k_0 a$  doit être plus grand que le plus petit zéro de  $J_0(x)$ , soit  $k_0 a > 2,40482\dots$ . Pour  $k_0 a \gg 1$ , il existe un grand nombre de solutions ; avec  $k_0 a \gg 1$  et  $k \lesssim k_0$ , on peut utiliser la forme asymptotique des fonctions de Bessel :

$$J_\nu(x) \simeq \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \cos\left(x - \nu\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{4}\right) \quad ,$$

qui donne les solutions profondes sous la forme :

$$k_0 a - ka\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{4} \simeq (\text{entier} + \frac{1}{2})\pi \quad ,$$

soit  $k \simeq \frac{2}{\pi} k_0 - (2m + \frac{3}{2}) \frac{1}{a}$ ,  $m$  entier, presque équidistantes les unes de autre, séparées de  $\frac{2}{a}$  (voir fig. 19.8), d'où, pour les énergies profondes dans le cas d'un potentiel très fort (et/ou pour des particules très massives),  $k_0 a \gg 1$  :

$$E_n \simeq -\frac{\hbar^2}{2\mu a^2} \left[ \frac{2}{\pi} k_0 a - \left( 2n + \frac{1}{2} \right) \right]^2 \quad n \geq 0$$

le fondamental correspondant à  $n = 0$ .

## 19.10 Oscillateur harmonique à trois dimensions

1. Il s'agit d'abord de trouver, pour l'oscillateur harmonique isotrope  $(\mu, \omega)$ , les fonctions propres communes à  $(H, \vec{L}^2, L_z)$ . On pose  $\psi(r, \theta, \phi) = r^{-1} u(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$ .

- Écrire l'équation satisfaite par  $u(r)$ .
- Trouver la constante  $\alpha$  en supposant que  $u \sim e^{-\alpha r^2/2}$  quand  $r \rightarrow \infty$ .
- Compte tenu de ce qui précède, on pose  $u(r) = e^{-\alpha r^2/2} v(r)$ . Trouver l'équation différentielle pour la nouvelle fonction inconnue  $v(r)$ .
- Chercher  $v$  sous la forme d'une série entière  $v(r) = r^s \sum_{m=0}^{+\infty} c_m r^m$ ,  $c_0 \neq 0$  et trouver la relation de récurrence entre les coefficients  $c_m$ . En examinant les deux premières équations, pour  $c_0$  et  $c_1$ , montrer que  $v(r)$  est de la forme :

$$v(r) = r^{l+1} \sum_{p=0}^{+\infty} c_{2p} r^{2p}. \quad (19.20)$$

- En trouvant une série de comparaison, montrer que la série apparaissant dans  $v(r)$ , éq. (19.20), se comporte comme  $e^{+\alpha r^2}$  pour  $\alpha r^2 \gg 1$ . En déduire qu'il doit exister un entier  $p_0 \geq 0$  tel que :

$$k^2 - \alpha (4p_0 + 2l + 3) = 0. \quad (19.21)$$

- On pose  $n = 2p_0 + l$ . Trouver les valeurs de l'énergie,  $E_n$ , et préciser la dégénérescence des niveaux.
- Comment se compare la partie radiale des états  $s$  à la fonction propre d'un oscillateur à une dimension ?

2. On se place maintenant en coordonnées cartésiennes.

- Expliquer pourquoi l'on peut chercher les états propres sous la forme

$$\psi(x, y, z) = \psi_x(x) \psi_y(y) \psi_z(z) \quad (19.22)$$

- Que sont les fonctions propres  $\psi_u(u)$  ?



(f) Avec  $n \stackrel{\text{def}}{=} 2p_0 + l$ , l'énergie est  $E_n = \hbar\omega(n + \frac{3}{2})$ . Comme  $p_0 = \frac{1}{2}(n - l)$  est un entier positif ou nul,  $l$  varie de 0 à  $n$  de 2 en 2 si  $n$  est pair, ce qui donne  $\frac{n}{2} + 1$  valeurs distinctes pour  $l$ . Si  $n$  est impair,  $l$  varie, toujours de 2 en 2, de 1 à  $n$ , prenant ainsi  $\frac{n+1}{2}$  valeurs distinctes. La dégénérescence vis-à-vis de l'entier  $l$  est donc égale à  $\frac{n}{2} + 1$  ou  $\frac{n+1}{2}$  selon la parité de l'entier  $n$ , et est visiblement de nature "accidentelle". Pour  $l$  fixé, les  $2l + 1$  valeurs  $m = -l, -l + 1, \dots, +l$  donnent la même énergie (invariance par rotation), d'où la dégénérescence totale :

$$n \text{ pair} : g_n = \sum_{l=0,2,\dots,n} (2l + 1) = 4 \frac{1}{2} \frac{n}{2} (\frac{n}{2} + 1) + \frac{n}{2} + 1 ,$$

$$n \text{ impair} : g_n = \sum_{l=1,3,\dots,n} (2l + 1) = \frac{1}{2}(n + 1)^2 + \frac{n + 1}{2} .$$

Dans tous les cas :

$$g_n = \frac{1}{2}(n + 1)(n + 2)$$

Comme toujours, l'état fondamental ( $n = l = 0$ ) n'est pas dégénéré.

(g) À ce stade, on sait que la fonction  $v(r)$  est un polynôme de degré  $2p_0$  multiplié par le monôme  $r^{l+1}$  ; plus précisément, posant  $v(r) \stackrel{\text{def}}{=} H_{nl}(X)$  avec  $X = \sqrt{\alpha}r$ ,  $H_{nl}(X)$  satisfait :

$$H''_{nl}(X) - 2XH'_{nl}(X) + \left[ \frac{k^2}{\alpha} - 1 - \frac{l(l+1)}{X^2} \right] H_{nl}(X) = 0 ,$$

soit, avec le choix de  $\alpha$  requis pour le respect de la condition aux limites à l'infini et  $n = 2p_0 + l$  :

$$H''_{nl}(X) - 2XH'_{nl}(X) + \left[ 2n + 2 - \frac{l(l+1)}{X^2} \right] H_{nl}(X) = 0 .$$

Pour  $l = 0, n = 2p_0$  : une telle solution n'existe que si  $n$  est pair. Alors,  $H_{n0}(X)$  satisfait la même équation que le polynôme de Hermite  $H_{n+1}(X)$  de degré  $n + 1$  :  $H_{n0}(X) = H_{n+1}(X)$ . La fonction radiale sphérique  $R_{n0}(r)$  est le produit de  $\frac{1}{r}H_{n+1} e^{-\alpha r^2/2}$ , avec  $n$  pair :

$$R_{00}(r) \propto C_{00} \frac{1}{r} H_1(X) e^{-\alpha r^2/2} = C_{00} e^{-\alpha r^2/2} ,$$

$$R_{20}(r) \propto C_{20} \frac{1}{r} H_3(X) e^{-\alpha r^2/2} = C_{20} (8X^2 - 12) e^{-\alpha r^2/2} , \text{ etc.}$$

2. (a) Quand on se place maintenant en coordonnées cartésiennes, le Hamiltonien est la somme de trois Hamiltoniens identiques, chacun de ceux-ci étant relatif à l'une des trois directions de l'espace et coïncidant avec celui d'un simple oscillateur linéaire. En conséquence, les états propres  $\psi(x, y, z)$  sont des produits  $\psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z)$ .

- (b) Chaque fonction  $\psi_u(u)$  peut être choisie, indépendamment des deux autres, comme l'une quelconque des fonctions propres d'un oscillateur à une dimension,  $\psi_{n_u}(u)$ ,  $n_u \in \mathbb{N}$ .
- (c) L'expression de l'énergie  $E_{n_x n_y n_z}$  est donc simplement la somme des énergies  $\hbar\omega \sum_{u=x,y,z} (n_u + \frac{1}{2})$ , soit :

$$E_{n_x n_y n_z} = \hbar\omega \left( n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right) \quad (n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{N}^3$$

La dégénérescence se trouve en déterminant combien il existe de triplets d'entiers dont la somme vaut une valeur donnée  $n$ .  $n_x$  étant fixé entre 0 et  $n$ , bornes comprises, il faut choisir  $n_y + n_z$  entre 0 et  $n - n_x$  : il y a donc  $n - n_x + 1$  couples différents  $(n_y, n_z)$ . La dégénérescence totale du niveau d'énergie  $\hbar\omega(n + \frac{3}{2})$  est donc :

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

en accord avec le résultat obtenu en 1f.

- (d) Pour un oscillateur *anisotrope*, la pulsation le long de Oz étant  $\tilde{\omega} \neq \omega$ , il suffit de remplacer la fonction propre  $\psi_{n_z}(z)$  par la fonction propre de même nature, mais paramétrée par la pulsation  $\tilde{\omega}$ . L'énergie est alors :

$$\tilde{E}_{n_x n_y n_z} = \hbar\omega(n_x + n_y + 1) + \hbar\tilde{\omega}(n_z + \frac{1}{2}) = E_{n_x n_y n_z} + \hbar(\tilde{\omega} - \omega)(n_z + \frac{1}{2}) .$$

La somme  $n_x + n_y$  étant fixée à la valeur  $n$ , il y a  $n+1$  couples  $(n_x, n_y)$  distincts de même somme ; l'oscillateur singulier le long de Oz n'est pas dégénéré : la dégénérescence totale du niveau d'énergie  $\hbar\omega(n+1) + \hbar\tilde{\omega}(n_z + \frac{1}{2})$  est maintenant  $\tilde{g}_n = n+1$  : la réduction de symétrie (de sphérique à cylindrique) s'accompagne tout naturellement d'une diminution de la dégénérescence. Bien sûr, si le rapport  $\frac{\tilde{\omega}}{\omega}$  est rationnel, des coïncidences fortuites peuvent se produire .

La limite  $\tilde{\omega} \rightarrow 0$  correspond à une particule libre le long de Oz, la fonction  $\psi_z(z)$  devenant une onde plane  $e^{\pm ik_z z}$  d'énergie  $E_z = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$  ; l'autre limite  $\tilde{\omega} \rightarrow \infty$  décrit un oscillateur lié de façon infiniment rigide perpendiculairement au plan  $xOy$ , donnant une fonction d'onde  $\psi_z(z)$  d'extension infiniment petite, dont le module au carré est la fonction de Dirac  $\delta(z)$ .

## 19.11 Sur l'atome d'hydrogène

- Il s'agit de trouver le champ électrostatique moyen en un point  $\vec{R}$  dans l'atome d'hydrogène à l'état fondamental.
  - Écrire l'expression du champ élémentaire en  $\vec{R}$  créé par l'électron situé en  $\vec{r}$ . Trouver le champ électronique moyen.



1. La question est de trouver le champ électrostatique moyen en un point  $\vec{R}$  dans l'atome d'hydrogène à l'état fondamental, moyenne au sens d'espérance mathématique résultant de la densité de probabilité de présence de l'électron, celle-ci étant définie par le module carré de la fonction d'onde de l'état analysé.

(a) Le champ élémentaire en  $\vec{R}$  créé par l'électron situé en  $\vec{r}$  est donné par :

$$d\vec{E}_e(\vec{R}) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{|\psi(\vec{r})|^2 d^3r}{\|\vec{r} - \vec{R}\|^2} \frac{\vec{r} - \vec{R}}{\|\vec{r} - \vec{R}\|}$$

La fonction d'onde de l'état fondamental étant à symétrie sphérique, le champ électrique l'est aussi :  $\vec{E}_e(\vec{R}) = -E_e(R) \frac{\vec{R}}{R}$  ; l'application du théorème de Gauss est immédiate avec une sphère de rayon  $R$  et donne :

$$4\pi R^2 E_e(R) = \frac{|e|}{\epsilon_0} \int_{\|\vec{r}\| \leq R} |\psi_{100}(\vec{r})|^2 d^3r ;$$

avec  $\psi_{100}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$ , l'intégration donne le module du champ :

$$E_e(R) = \frac{|e|}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R^2} \left[ 1 - \left( \frac{2R^2}{a_0^2} + \frac{2R}{a_0} + 1 \right) e^{-2R/a_0} \right]$$

étant entendu que le champ dû à l'électron est centripète. Quand  $R \ll a_0$ , on a  $E_e(R) \simeq \frac{|e|R}{3\pi\epsilon_0 a_0^3}$  ; ceci peut aussi s'obtenir directement en écrivant, pour  $R \ll a_0$  :  $4\pi R^2 E_e(R) \simeq \frac{|e|}{\epsilon_0} |\psi(0)|^2 \times \frac{4\pi}{3} R^3$ . Comme pour l'atome de Thomson (Tome I, chapitre 1), la force est harmonique aux très courtes distances.

(b) Pour avoir le champ électrostatique total au point  $\vec{R}$ ,  $\vec{E}(\vec{R})$ , il suffit d'ajouter celui du proton, centrifuge et égal à  $\frac{|e|}{4\pi\epsilon_0 R^2} \frac{\vec{R}}{R}$ , d'où :

$$\vec{E}(\vec{R}) = \frac{|e|}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R^2} \left( \frac{2R^2}{a_0^2} + \frac{2R}{a_0} + 1 \right) e^{-2R/a_0} \frac{\vec{R}}{R}$$

Pour  $R \ll a_0$ ,  $E(R) \simeq \frac{|e|}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R^2}$ , correspondant au champ du proton nu. Au contraire, pour  $R \gg a_0$ ,  $E(R) \simeq \frac{|e|}{2\pi\epsilon_0 a_0^3} e^{-2R/a_0}$  : le "nuage" électronique *écran*te exponentiellement le champ du proton nu.

(c) Le potentiel électrostatique  $W(R)$  est à symétrie sphérique et s'obtient par  $W(R) = -\int E(R) dR$ . L'intégrale se calcule en effectuant des intégrations par parties successives, et on trouve :

$$W(R) = \frac{|e|}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{a_0} \right) e^{-2R/a_0}$$

Le potentiel dû au seul électron est donc  $W_e(R) = \frac{|e|}{4\pi\epsilon_0} \left[ \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{a_0} \right) e^{-2R/a_0} - \frac{1}{R} \right]$ .

(d) La *self-energy* de l'électron est son énergie d'interaction avec sa propre densité de probabilité de présence :  $\Sigma = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} e|\psi(\vec{r})|^2 W_e(r) d^3r$ , soit :

$$\Sigma = -\frac{e'^2}{2} \frac{4}{a_0^3} \int_0^{+\infty} r^2 dr e^{-2r/a_0} \left[ \left( \frac{1}{r} + \frac{1}{a_0} \right) e^{-2r/a_0} - \frac{1}{r} \right] = \frac{5e'^2}{16a_0} .$$

Comme il se doit, ceci n'est autre que  $\frac{1}{2} J_{1s1s}$ , intégrale directe hydrogénoïde (voir un autre calcul, à propos de l'atome d'hélium, chapitre 27, où l'intégrale du même type, mais avec  $Z = 2$ , vaut  $\frac{5e'^2}{4}$ , en se souvenant du *scaling*  $I(Z') = \frac{Z'}{Z} I(Z)$ ).

2. (a) Classiquement, on a les deux égalités :

$$\frac{1}{2} m(\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2) - \frac{e'^2}{r} = E , \quad m r^2 \dot{\theta} = L .$$

Comme  $\dot{r} = r' \dot{\theta}$ , le terme  $\dot{r}$  est nul quand  $r(\theta)$  est extremum. Éliminant  $\dot{\theta}$ , on obtient l'équation donnant les valeurs extrêmes de  $r$ ,  $\frac{L^2}{2m} - e'^2 r = E r^2$ , dont les racines sont  $\frac{e'^2}{2E} (1 \pm \varepsilon)$  où  $\varepsilon \equiv \sqrt{1 + \frac{2EL^2}{me'^4}}$  est l'excentricité du mouvement classique (voir éq. (I-7.122)). Avec  $E = E_n$  et  $L = \hbar \sqrt{l(l+1)}$ , on en déduit :

$$r_{\min} = a_0 \left[ 1 - \sqrt{1 - \frac{l(l+1)}{n^2}} \right] , \quad r_{\max} = a_0 \left[ 1 + \sqrt{1 - \frac{l(l+1)}{n^2}} \right] .$$

La distance minimale est nulle si  $l = 0$ , correspondant au mouvement classique non physique où l'électron oscille suivant un segment de droite, traversant (!?) périodiquement le proton de part en part.

(b) Dans l'état fondamental de l'atome, la probabilité pour que la distance entre le proton et l'électron soit supérieure à la distance maximale  $r_{\max}$  est :

$$P = \int_{r_{\max}}^{+\infty} |\psi_{100}(r)|^2 d^3r = \frac{4}{a_0^3} \int_{r_{\max}}^{+\infty} r^2 dr e^{-2r/a_0} = (1 + 2X + 2X^2) e^{-2X} \Big|_{X=2} ,$$

soit  $P \simeq 0,238$ .

3. La densité radiale est définie en (19.23),  $R_{nl}(r)$  étant la fonction radiale normalisée.

(a) Pour  $n$  donné, l'expression de la densité radiale dans l'état de plus grand moment cinétique,  $l = n - 1$  est (voir (II-19.184)) :

$$\rho_{n n-1}(r) = \frac{4r^2 a_0^{-3}}{n^4 (2n-1)!} (2k_n r)^{2n-2} e^{-2k_n r} = \frac{1}{a_0} \frac{1}{n^2 (2n-1)!} (2k_n r)^{2n} e^{-2k_n r} .$$

(b) Cette densité est maximum pour  $2k_n r = 2n$  soit en  $r_{\max} = n k_n^{-1} = n^2 a_0$ . L'expression de la valeur du maximum est :

$$\rho_{n n-1}(r_{\max}) = \frac{1}{a_0} \frac{1}{n^2 (2n-1)!} (2n)^{2n} e^{-2n} .$$

(c) En utilisant la formule de Stirling, on a :

$$a_0 \rho_{n-1}(r_{\max}) \simeq \frac{(2n)^{2n}}{n^2(2n-1)!} e^{-2n} \left(\frac{e}{2n-1}\right)^{2n-1} \frac{1}{\sqrt{2\pi(2n-1)}} ;$$

sachant que  $(1 + \frac{x}{N})^N \simeq e^x$  quand  $N \gg 1$ , on trouve finalement :

$$\rho_{n-1}(r_{\max}) \simeq \frac{1}{a_0} \frac{1}{\sqrt{\pi} n^{3/2}}$$

4. L'écart quadratique de  $p^2$  dans l'état  $1s$  est donné par :

$$\langle \Delta p^2 \rangle^2 = \langle \psi_{100} | p^4 | \psi_{100} \rangle - \langle \psi_{100} | p^2 | \psi_{100} \rangle^2 ;$$

le second terme est simplement  $(2m\langle E_{\text{cin}} \rangle)^2$ , soit  $(-2mE_1)^2 = (\frac{\hbar}{a_0})^4$  d'après le théorème du Viriel.

La fonction  $1s$  étant à symétrie sphérique, seul le terme  $p_r^4$  donne une moyenne non nulle, avec  $p_r = -i\hbar(\frac{d}{dr} + \frac{1}{r})$ . Le calcul n'est pas difficile mais un peu laborieux. Il est en fait plus naturel de passer par la représentation- $p$  de l'état  $1s$ , qui est par définition :

$$\phi_{100}(\vec{p}) \stackrel{\text{déf}}{=} (2\pi\hbar)^{-3/2} \int_{\mathbb{R}^3} e^{i\frac{1}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}} \psi_{100}(\vec{r}) d^3r .$$

En prenant l'axe  $Oz$  le long du vecteur  $\vec{p}$ , il vient :

$$\phi_{100}(\vec{p}) \stackrel{\text{déf}}{=} (2\pi\hbar)^{-3/2} \int_0^{+\infty} r^2 dr \frac{2a_0^{-3/2}}{\sqrt{4\pi}} e^{-r/a_0} \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi e^{i\frac{1}{\hbar}pr \cos\theta} ;$$

l'intégrale angulaire donne  $\frac{4\pi\hbar}{pr} \sin \frac{pr}{\hbar}$  ; l'intégrale radiale peut s'obtenir comme  $-\frac{\partial}{\partial \lambda} \int_0^{+\infty} e^{-X} \cos \lambda X dX$ . On trouve finalement :

$$\phi_{100}(p) \equiv \chi_{10}(p) Y_{00}(\theta, \phi) , \quad \chi_{10}(p) = 4\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\hbar^{-3/2} a_0^{3/2}}{[1 + (\frac{pa_0}{\hbar})^2]^2} ;$$

on vérifie sans peine que, comme il se doit, la fonction "radiale"  $\phi_{100}(p)$  arrive normalisée à l'unité :  $\int_{\mathbb{R}} p^2 dp |\phi_{100}(p)|^2 = 1$ . On a alors :

$$\langle p^4 \rangle = \frac{32a_0^3}{\pi\hbar^3} \int_0^{+\infty} p^2 dp \frac{p^4}{[1 + (\frac{pa_0}{\hbar})^2]^4} = \frac{32\hbar^4}{\pi a_0^4} \int_0^{+\infty} \frac{X^6}{(1 + X^2)^4} dX .$$

L'intégrale vaut  $\frac{5\pi}{32}$  (le plus rapide est de la calculer par résidus), d'où  $\langle p^4 \rangle = 5(\frac{\hbar}{a_0})^4$  et :

$$\Delta(p^2) \stackrel{\text{déf}}{=} [\langle \psi_{100} | p^4 | \psi_{100} \rangle - \langle \psi_{100} | p^2 | \psi_{100} \rangle^2]^{1/2} = 2\left(\frac{\hbar}{a_0}\right)^2$$

5.  $\langle r^s \rangle$  désignant la valeur moyenne de  $r^s$  dans un état propre  $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ , on a :

$$\langle r^s \rangle = \int_0^{+\infty} r^2 dr r^s \left[ \frac{1}{r} u(r) \right]^2 \int d\Omega [Y_{lm}(\theta, \phi)]^2 = \int_0^{+\infty} r^s [u(r)]^2 dr .$$

La fonction  $u(r)$  se comportant comme  $r^{l+1}$  près de  $r = 0$ , la moyenne  $\langle r^s \rangle$  n'existe que si  $s > -(2l + 3)$ .

(a) Partant de l'équation différentielle pour  $u(r)$ , multipliant par  $r^s$  et effectuant  $\int_0^{+\infty} (...) dr$  membre à membre, il vient :

$$\int_0^{+\infty} r^s u(r) u''(r) dr = l(l+1) \langle r^{s-2} \rangle - \frac{2}{a_0} \langle r^{s-1} \rangle + \frac{1}{n^2 a_0^2} \langle r^s \rangle . \quad (19.25)$$

Par une intégration par parties, le premier membre devient :

$$- \int_0^{+\infty} [u'^2 r^s + s u u' r^{s-1}] dr ;$$

une autre intégration par parties donne :

$$\frac{1}{2} s(s-1) \langle r^{s-2} \rangle + \frac{2}{s+1} \int_0^{+\infty} u' u'' r^{s+1} dr ,$$

de sorte que (19.25) se récrit comme :

$$2a_0^2 \int_0^{+\infty} u' u'' r^{s+1} dr = \frac{s+1}{n^2} \langle r^s \rangle - 2a_0(s+1) \langle r^{s-1} \rangle + a_0^2(s+1) \left[ l(l+1) - \frac{1}{2} s(s-1) \right] \langle r^{s-2} \rangle .$$

L'équation différentielle pour  $u(r)$  permet aussi d'écrire :

$$u' u'' r^{s+1} = \left[ l(l+1) r^{s-1} - \frac{2}{a_0} r^s + \frac{1}{n^2 a_0^2} r^{s+1} \right] u u' ;$$

reportant cette expression dans  $\int_0^{+\infty} u' u'' r^{s+1} dr$  et effectuant une intégration par parties, on obtient :

$$2a_0^2 \int_0^{+\infty} u' u'' r^{s+1} dr = -a_0^2 \left[ (s-1)l(l+1) \langle r^{s-2} \rangle - \frac{2s}{a_0} \langle r^{s-1} \rangle + \frac{s+1}{n^2 a_0^2} \langle r^s \rangle \right] ,$$

d'où la relation de Kramers, valide pour  $s > -(2l + 3)$  :

$$\boxed{\frac{s+1}{n^2} \langle r^s \rangle - (2s+1)a_0 \langle r^{s-1} \rangle + \frac{s}{4} [(2l+1)^2 - s^2] a_0^2 \langle r^{s-2} \rangle = 0} \quad (19.26)$$

- (b) La relation de Kramers avec  $s = 1$  donne  $\langle r \rangle$  en fonction de  $\langle \frac{1}{r} \rangle$  ; cette dernière moyenne s'obtient par le théorème du Viriel et vaut  $\frac{1}{n^2 a_0}$ , d'où :

$$\langle r \rangle = \frac{1}{2} [3n^2 - l(l+1)] a_0$$

(19.26) avec  $s = 2$  donne  $\langle r^2 \rangle$  en fonction de  $\langle r \rangle$ , ce qui conduit à la moyenne  $\langle r^2 \rangle$  et à l'écart-type relatif  $\frac{\Delta r}{\langle r \rangle}$  :

$$\langle r^2 \rangle = \frac{n^2}{2} [5n^2 - 3l(l+1) + 1] a_0^2 \quad \frac{\Delta r}{\langle r \rangle} = \frac{\sqrt{n^4 + 2n^2 - l^2(l+1)^2}}{3n^2 - l(l+1)}$$

Tout naturellement, l'écart relatif  $\frac{\Delta r}{\langle r \rangle}$  est petit quand  $l$  est grand, nouvelle manifestation de l'effet centrifuge généralement observé (voir problème 19.2 traitant du champ central dans  $\mathbb{R}^2$ , notamment fig. 19.2, et problème 19.7, fig. 19.6) ; la figure 19.9 en fournit l'illustration pour le potentiel Coulombien.

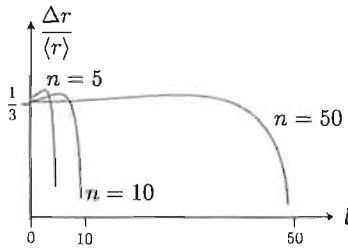


Figure 19.9: Variation en fonction de  $l$  de l'écart relatif, illustrant l'effet centrifuge.

La relation de Kramers fonctionne très efficacement pour le calcul des valeurs moyennes des puissances positives de  $r$ , pourvu que l'on connaisse  $\langle \frac{1}{r} \rangle$ , ce qui est assuré grâce au théorème du Viriel (ou voir ci-dessous). Pour les puissances négatives, on tombe sur une difficulté. Par exemple, soit à calculer la moyenne  $\langle \frac{1}{r^2} \rangle$  ; posant  $\rho = \frac{r}{a_0}$ , la relation de Kramers prend la forme :

$$\frac{s+1}{n^2} \langle \rho^s \rangle - (2s+1) \langle \rho^{s-1} \rangle + \frac{s}{4} [(2l+1)^2 - s^2] \langle \rho^{s-2} \rangle = 0 .$$

Pour calculer  $\langle \rho^{-2} \rangle$ , faire  $s = 0$  brutalement fait disparaître le terme cherché ; il faut donc être plus malin : on peut par exemple essayer d'examiner localement ce que donne la relation de Kramers *au voisinage* de  $s = 0$ . En utilisant  $\rho^s = 1 + s \ln \rho + \dots$ , on peut ainsi écrire :

$$\frac{s+1}{n^2} \langle 1 + s \ln \rho + \dots \rangle - (2s+1) \langle \rho^{-1} (1 + s \ln \rho + \dots) \rangle + \frac{s}{4} [(2l+1)^2 - s^2] \langle \rho^{-2} (1 + s \ln \rho + \dots) \rangle = 0 ,$$

puis on annule le coefficient de chaque puissance de  $s$ . Pour  $s^0$ , on obtient  $\frac{1}{n^2} - \langle \frac{1}{\rho} \rangle = 0$ , qui redonne la relation obtenue par le théorème du Viriel. Le coefficient de  $s^1$  est :

$$\frac{1}{n^2}(1 + \langle \ln \rho \rangle) - \langle \frac{1}{\rho} \ln \rho \rangle - 2 \langle \frac{1}{\rho} \rangle + \frac{1}{4}(2l + 1)^2 \langle \frac{1}{\rho^2} \rangle = 0 \quad (19.27)$$

et on constate que la moyenne  $\langle \rho^{-2} \rangle$  cherchée est reliée à des moyennes impliquant la fonction  $\ln \rho$ , moyennes que l'on ne connaît pas (pour l'instant, mais voir plus bas).

En fait, on sait calculer directement  $\langle \frac{1}{\rho^2} \rangle$  (tout comme les autres puissances d'ailleurs) en procédant comme suit. La fonction radiale est :

$$R_{nl}(r) = C_{nl} \rho_n^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho_n) e^{-\rho_n/2} \quad , \quad C_{nl} = \left[ 4k_n^3 \frac{(n-l-1)!}{n[(n+l)!]^3} \right]^{1/2} \quad ,$$

où  $k_n = \frac{1}{na_0}$ ,  $\rho_n = 2k_n r$ . On en déduit :

$$\langle \frac{1}{\rho^2} \rangle = C_{nl}^2 \int_0^{+\infty} r^2 dr \left( \frac{a_0}{r} \right)^2 \rho_n^{2l} [L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho_n)]^2 e^{-\rho_n} \quad ,$$

soit :

$$\langle \frac{1}{\rho^2} \rangle = \frac{2(n-l-1)!}{n^3[(n+l)!]^3} \int_0^{+\infty} dX X^{2l} e^{-X} [L_{n-l-1}^{2l+1}(X)]^2 \quad .$$

On utilise maintenant la représentation intégrale donnée en (II-19.213) pour chaque polynôme associé de Laguerre, obtenant :

$$\begin{aligned} \langle \frac{1}{\rho^2} \rangle &= \frac{2(n-l-1)!}{n^3[(n+l)!]^3} \int_0^{+\infty} dX X^{2l} e^{-X} \times \\ &\quad \frac{[(n+l)!]^2}{(2i\pi)^2} \oint_{\gamma} dz \oint_{\gamma'} dz' \frac{e^{-X(z+z')}}{(zz')^{n-l}} [(1+z)(1+z')]^{n+l} \quad , \end{aligned}$$

où chaque intégrale  $\oint_{\gamma}$  est effectuée sur une boucle quelconque autour de l'origine de la variable, parcourue une fois dans le sens positif ; en particulier, cette boucle peut être un cercle de rayon arbitrairement petit. Toutes les intégrales convergent comme il faut et on peut décider d'intégrer en premier sur  $X$ , ce qui donne :

$$\langle \frac{1}{\rho^2} \rangle = \frac{2(n-l-1)!}{n^3(n+l)!} \frac{(2l)!}{(2i\pi)^2} \oint_{\gamma} dz \oint_{\gamma'} dz' \frac{[(1+z)(1+z')]^{n+l}}{(zz')^{n-l}(z+z'+1)^{2l+1}} \quad .$$

On effectue maintenant l'intégrale sur  $z'$  :

$$\oint_{\gamma'} \frac{(1+z')^{n+l}}{z'^{n-l}(z+z'+1)^{2l+1}} dz' = \sum_{p=0}^{n+l} C_{n+l}^p \oint_{\gamma'} \frac{z'^{p-n+l}}{(z+z'+1)^{2l+1}} dz' \quad ;$$

les deux boucles  $\gamma$  et  $\gamma'$  pouvant être choisies arbitrairement petites, le dénominateur n'est jamais nul : la seule singularité est donc le point  $z' = 0$ , le résidu

étant le coefficient de  $z^{-1}$ , venant du terme  $p - n + l = -1$  du développement du binôme. L'intégrale ci-dessus vaut donc  $2i\pi C_{n+l}^{n-l-1} \frac{1}{(z+1)^{2l+1}}$ . À ce stade, on a donc :

$$\left\langle \frac{1}{\rho^2} \right\rangle = \frac{2(n-l-1)! (2l)! C_{n+l}^{n-l-1}}{n^3(n+l)! 2i\pi} \oint_{\gamma} \frac{(1+z)^{n+l}}{z^{n-l}} \frac{1}{(z+1)^{2l+1}} dz =$$

$$\frac{2}{n^3(2l+1)} \frac{1}{2i\pi} \oint_{\gamma} \frac{(1+z)^{n-l-1}}{z^{n-l}} dz .$$

le résidu de l'intégrand en  $z = 0$  est le coefficient du terme  $z^{-1}$  apparaissant après développement du binôme au numérateur : il vaut 1, visiblement, d'où :

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{2}{n^3(2l+1)a_0^2} \quad (19.28)$$

Une fois trouvée la moyenne  $\left\langle \frac{1}{\rho^2} \right\rangle$ , on peut revenir à la relation de Kramers pour en déduire les moyennes  $\langle \rho^s \rangle$  avec  $s < 0$ , dans l'hypothèse où elles existent, c'est-à-dire à condition que  $s > -(2l+3)$ , cette méthode de détermination étant à l'évidence moins laborieuse que le calcul direct – toujours faisable en suivant la même méthode que pour  $\langle \rho^{-2} \rangle$ . Par exemple, avec  $s = -1$ , la relation donne  $\left\langle \frac{1}{\rho^2} \right\rangle - \frac{1}{4}[(2l+1)^2 - 1] \left\langle \frac{1}{\rho^3} \right\rangle = 0$ , soit  $\rho^{-2} = l(l+1) \langle \rho^{-3} \rangle$ , et ainsi de suite ; cette dernière égalité donne :

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{1}{l(l+1)a_0} \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{2}{l(l+1)(2l+1)n^3 a_0^3}$$

une moyenne qui apparaît lors du calcul de corrections de type dipolaire. Noter enfin que, connaissant  $\left\langle \frac{1}{\rho^2} \right\rangle$ , on peut cette fois obtenir aussi les moyennes de fonctions impliquant  $\ln \rho$ . En effet, revenant à (19.27), reportant les quantités connues  $\langle \rho^{-1} \rangle$  et  $\langle \rho^{-2} \rangle$ , on a maintenant :

$$\langle \ln \rho \rangle - n^2 \left\langle \frac{1}{\rho} \ln \rho \right\rangle = 1 - \frac{2l+1}{2n} .$$

Par ailleurs, le voisinage de  $s = 1$  s'analyse en posant  $s = 1 + \varepsilon$  ; annulant le coefficient de  $\varepsilon$ , on trouve :

$$\left( \frac{2}{n^2} - 3 \right) \langle \ln \rho \rangle + \frac{1}{n^2} \langle \rho \rangle - 2 + \left[ l(l+1) - \frac{1}{2} \right] \left\langle \frac{1}{\rho} \right\rangle + l(l+1) \left\langle \frac{1}{\rho} \ln \rho \right\rangle = 0 ,$$

c'est-à-dire :

$$(3n^2 - 2) \langle \ln \rho \rangle - l(l+1)n^2 \left\langle \frac{1}{\rho} \ln \rho \right\rangle = \frac{1}{2} (3n^2 + l^2 + l - 1) .$$

Ainsi est obtenu un système linéaire de deux équations pour les deux inconnues  $\langle \ln \rho \rangle$  et  $\left\langle \frac{1}{\rho} \ln \rho \right\rangle$ , dont la résolution donne les expressions inélégantes :

$$\left\langle \ln \frac{r}{a_0} \right\rangle_{nl} = \frac{3n^3 - (l^2 + l + 1)n + l(2l^2 + 3l + 1)}{2n(3n^2 - l^2 - l - 2)}$$

$$\left\langle \frac{1}{r} \ln \frac{r}{a_0} \right\rangle_{nl} = \frac{-3n^3 + 3(2l+1)n^2 + (l^2 + l + 3)n - 4l - 2}{2n^3(3n^2 - l^2 - l - 2)a_0}$$

Pour les états sphériques ( $l = 0$ ) et de moment cinétique maximum ( $l = n - 1$ ), on a respectivement :

$$\begin{aligned} \left\langle \ln \frac{r}{a_0} \right\rangle_{n0} &= \frac{3n^2 - 1}{2(3n^2 - 2)} , & \left\langle \frac{1}{r} \ln \frac{r}{a_0} \right\rangle_{n0} &= \frac{-3n^3 + 3n^2 + 3n - 2}{2n^3(3n^2 - 2)a_0} , \\ \left\langle \ln \frac{r}{a_0} \right\rangle_{nn-1} &= \frac{n(2n - 1)}{2n^2 + n - 2} , & \left\langle \frac{1}{r} \ln \frac{r}{a_0} \right\rangle_{nn-1} &= \frac{4n^3 - 4n^2 - n + 2}{2n^3(2n^2 + n - 2)a_0} . \end{aligned}$$

Clairement, les autres moyennes  $\langle \rho^s \ln \rho \rangle$  peuvent se trouver de la même façon.

- (c) Avec  $l = 0$ ,  $\frac{\Delta r}{\langle r \rangle} = \frac{\sqrt{n^2+2}}{3n} \rightarrow \frac{1}{3}$  si  $n \rightarrow +\infty$  ; si  $l = n - 1$ ,  $\frac{\Delta r}{\langle r \rangle} = \frac{1}{\sqrt{2n+1}}$ . La limite classique n'est obtenue que si *tous* les nombres quantiques tendent vers l'infini. Noter aussi que  $\left(\frac{\Delta r}{\langle r \rangle}\right)_{l=n-1}$  décroît très lentement avec  $n$ , comme  $n^{-1/2}$  : la limite classique ne se réalise que pour les *très grands* nombres quantiques<sup>11</sup>.

## 19.12 Compléments sur les fonctions radiales hydrogénoïdes

Il s'agit de compléter les résultats techniques donnés dans l'aparté du Tome II, p. 820.

1.  $P_l$  désignant un polynôme de Legendre et  $j_l$  une fonction de Bessel sphérique, on sait que (voir (II-19.91)) :

$$e^{ikr \cos \theta} = \sum_{l=0}^{+\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \theta) . \quad (19.29)$$

- (a) Utiliser le théorème d'addition des harmoniques sphériques, (II-18.121), pour démontrer :

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=-l}^{+l} i^l j_l(kr) Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\Theta, \Phi) . \quad (19.30)$$

où  $(\theta, \phi)$  est la direction de  $\vec{r}$  et  $(\Theta, \Phi)$  celle de  $\vec{k}$ .

- (b) Soit  $\psi_{nlm}(\vec{r})$  et  $\phi_{nlm}(\vec{p})$  les fonctions propres en représentation- $q$  et  $-p$  :

$$\phi_{nlm}(\vec{p}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int_{\mathbb{R}^3} e^{i\frac{1}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}} \psi_{nlm}(\vec{r}) d^3r . \quad (19.31)$$

Montrer que  $\phi_{nlm}(\vec{p})$  est de la forme  $\chi_{nl}(p)Y_{lm}(\Theta, \Phi)$ , où  $(\Theta, \Phi)$  est la direction de  $\vec{p}$  ; exprimer  $\chi_{nl}$  en fonction de  $R_{nl}(r)$ .

<sup>11</sup>Tout comme en Mécanique statistique, où les fluctuations relatives régressent comme  $N^{-1/2}$ .

- (c) Trouver  $\chi_{10}$ ,  $\chi_{20}$  et  $\chi_{21}$  connaissant  $R_{10}$ ,  $R_{20}$  et  $R_{21}$  (voir (II-19.187)).
2. En raisonnant directement sur l'équation de Laplace (II-19.137), démontrer l'égalité exprimant la transformation de Kummer (voir Tome II, p. 810).
3. Les polynômes de Laguerre,  $L_p(z)$ , sont solutions<sup>12</sup> de l'équation :

$$z L''(z) + (1 - z) L'(z) + p L(z) = 0 \quad (p \text{ entier}) . \quad (19.32)$$

- (a) Pour trouver  $L$ , on utilise la méthode de Laplace en posant :

$$L(z) \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \int_C e^{-zt} f(t) dt . \quad (19.33)$$

Le contour  $C$  est à préciser dans la suite. Écrire la représentation intégrale des dérivées  $L'$  et  $L''$ .

- (b) Exprimer  $zL''$  et  $zL'$  à l'aide d'une intégrale contenant  $f'$ , en faisant dès à présent l'hypothèse que le contour  $C$  est choisi de sorte que les termes tout intégrés sont nuls. En déduire une équation différentielle du premier ordre pour la fonction  $f(t)$ .
- (c) Intégrer cette équation et en déduire que  $L_p(z)$  peut s'écrire :

$$L_p(z) = A \int_C \frac{e^{-zt}}{t^{p+1}} (1+t)^p dt . \quad (19.34)$$

Trouver la constante  $A$  sachant que la convention ordinaire est de poser  $L_p(0) = p!$ .

- (d) Déduire de 3c que  $L_p(z)$  est donné par :

$$L_p(z) = e^z \frac{d^p}{dz^p} e^{-z} z^p ; \quad (19.35)$$

écrire l'expression explicite de  $L_p(z)$ .

- (e) Trouver la fonction génératrice des  $L_p$  :

$$F(s, z) \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \sum_{p=0}^{+\infty} \frac{L_p(z)}{p!} s^p \quad (|s| \leq 1) . \quad (19.36)$$

- (f) Les polynômes associés de Laguerre,  $L_p^q(z)$  sont définis comme suit :

$$L_p^q(z) \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} (-1)^q \frac{d^q}{dz^q} L_{p+q}(z) . \quad (19.37)$$

Quel est leur degré ? Montrer qu'ils satisfont l'équation différentielle :

$$z L''(z) + (q + 1 - z) L'(z) + p L(z) = 0 \quad (p, q \text{ entiers}) . \quad (19.38)$$

Trouver la fonction génératrice des  $L_p^q(z)$  :

$$F_q(s, z) \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \sum_{p=0}^{+\infty} \frac{L_p^q(z)}{(p+q)!} s^p \quad (|s| \leq 1) . \quad (19.39)$$

<sup>12</sup>Ce ne sont pas les seules.

(g) Soit :

$$G_q(s, t, \lambda) \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^{+\infty} \frac{e^{-sz/(1-s)} e^{-tz/(1-t)}}{(1-s)^{q+1} (1-t)^{q+1}} z^q e^{-\lambda z} dz . \quad (19.40)$$

Calculer  $G_q(s, t, \lambda)$  directement, puis écrire son développement en puissances de  $s$  et  $t$ . Faisant  $\lambda = 1$ , en déduire que les  $L_p^q(z)$  satisfont la relation d'orthogonalité :

$$\int_0^{+\infty} \rho^q e^{-\rho} L_p^q(\rho) L_{p'}^q(\rho) d\rho = \frac{[(p+q)!]^3}{p!} \delta_{pp'} . \quad (19.41)$$

(h) Sachant que :

$$R_{nl}(r) = C_{nl} (2\rho)^l L_{n-l-1}^{2l+1}(2\rho) e^{-\rho} , \quad \rho = k_n r, \quad k_n = \frac{1}{na_0} , \quad (19.42)$$

analyser  $[\partial G_q / \partial \lambda]_{\lambda=1}$  et montrer que la constante de normalisation  $C_{nl}$  vaut :

$$C_{nl} = a_0^{-3/2} \frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}} . \quad (19.43)$$

===== ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? =====

1.  $P_l$  étant un polynôme de Legendre et  $j_l$  une fonction de Bessel sphérique, on a le développement (19.29) p. 522.

(a) Le théorème d'addition des harmoniques sphériques se traduit par l'égalité :

$$P_l(\cos \gamma) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\Theta, \Phi) ,$$

où  $\gamma$  est l'angle entre les deux directions  $(\theta, \phi)$  et  $(\Theta, \Phi)$ . Si ces angles sont respectivement ceux des vecteurs  $\vec{r}$  et  $\vec{k}$ , il vient :

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=-l}^{+l} i^l j_l(kr) Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\Theta, \Phi) . \quad (19.44)$$

(b) Posant  $\vec{k} = \hbar^{-1} \vec{p}$  :

$$\phi_{nlm}(\vec{p}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int_{\mathbb{R}^3} d^3r e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \psi_{nlm}(\vec{r}) ; \quad (19.45)$$

Le développement de  $e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}$  s'obtient en conjuguant membre à membre, mais comme  $Y_{lm}^* = (-1)^m Y_{l-m}$  et puisque les harmoniques sphériques figurent quadratiquement (noter aussi que  $m'$  une variable muette) on a :

$$e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} = 4\pi \sum_{l'=0}^{+\infty} \sum_{m'=-l'}^{+l'} (-i)^{l'} j_{l'}(kr) Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\Theta, \Phi) ;$$

reportant ceci dans (19.45) :

$$\phi_{nlm}(\vec{p}) = 4\pi(2\pi\hbar)^{-3/2} \sum_{l'=0}^{+\infty} \sum_{m'=-l'}^{+l'} (-i)^{l'} Y_{l'm'}(\Theta, \Phi) \int_0^{+\infty} j_{l'}(kr) R_{nl}(r) r^2 dr \times \\ \int Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) d\Omega .$$

L'intégrale angulaire vaut  $\delta_{ll'} \delta_{mm'}$ , d'où :

$$\phi_{nlm}(\vec{p}) = 4\pi(2\pi\hbar)^{-3/2} (-i)^l \int_0^{+\infty} j_l(kr) R_{nl}(r) r^2 dr Y_{lm}(\Theta, \Phi) ,$$

soit  $\phi_{nlm}(\vec{p}) = \chi(p) Y_{lm}(\Theta, \Phi)$  avec :

$$\chi_{nl}(p) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{4\pi(-i)^l}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_0^{+\infty} j_l(kr) R_{nl}(r) r^2 dr \quad (k = \hbar^{-1}p)$$

Toutes ces fonctions sont normalisées suivant :

$$\int_0^{+\infty} [\chi_{nl}(p)]^2 p^2 dp = 1 .$$

(c) Compte tenu de ce qui précède :

$$\chi_{10}(p) = \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_0^{+\infty} \frac{\sin kr}{kr} \frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-r/a_0} r^2 dr = 4\sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{a_0}{\hbar}\right)^{3/2} \frac{1}{\left(1 + \frac{a_0^2 p^2}{\hbar^2}\right)^2} .$$

De la même façon, on a :

$$\chi_{20}(p) = \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_0^{+\infty} \frac{\sin kr}{kr} \frac{1}{\sqrt{2a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/(2a_0)} r^2 dr ;$$

un calcul un peu laborieux donne :

$$\chi_{20} = -\frac{32}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{a_0}{\hbar}\right)^{3/2} \frac{1 - \left(\frac{2a_0 p}{\hbar}\right)^2}{\left[1 + \left(\frac{2a_0 p}{\hbar}\right)^2\right]^3} .$$

Enfin :

$$\chi_{21}(p) = \frac{4\pi(-i)}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_0^{+\infty} \left[ \frac{\sin kr}{(kr)^2} - \frac{\cos kr}{kr} \right] \frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/(2a_0)} r^2 dr ,$$

qui, encore un peu plus laborieusement, donne :

$$\chi_{21}(p) = -i \frac{128}{\sqrt{3}\pi} \left(\frac{a_0}{\hbar}\right)^{3/2} \frac{\frac{a_0 p}{\hbar}}{\left[1 + \left(\frac{2a_0 p}{\hbar}\right)^2\right]^3} .$$

On note que toutes les fonctions  $\chi_{nl}(p)$  sont des *fractions rationnelles* de  $p$ , une conséquence du fait qu'il s'agit (essentiellement) de transformées de Fourier de fonctions contenant un facteur exponentiel.

2. L'équation de Laplace est  $zL''(z) + (\gamma - z)L'(z) - \alpha L(z) = 0$ , dont la solution analytique à l'origine est la fonction hypergéométrique  $\Phi(\alpha, \gamma, z)$ . Posons  $\Phi(\alpha, \gamma, z) = e^z f(z)$ ,  $f(z)$  étant visiblement analytique à l'origine, tout comme  $\Phi(\alpha, \gamma, z)$ ; le report dans l'équation de Laplace donne :

$$z e^z (f + 2f' + f'') + (\gamma - z) e^z (f + f') - \alpha e^z f(z) ,$$

soit :

$$z f''(z) + (z + \gamma) f'(z) + (\gamma - \alpha) f(z) = 0 .$$

Posant maintenant  $f(z) \stackrel{\text{def}}{=} g(Z = -z)$ , il vient :

$$-Z g''(Z) + (-Z + \gamma)(-g'(Z)) + (\gamma - \alpha) g(Z) = 0 .$$

Ainsi, la fonction  $g(Z)$  est une fonction analytique en  $Z = 0$  satisfaisant :

$$Z g''(Z) + (\gamma - Z) g'(Z) - (\gamma - \alpha) g(Z) = 0 ,$$

c'est donc la fonction  $\Phi(\gamma - \alpha, \gamma, Z)$ , d'où :

$$\boxed{\Phi(\alpha, \gamma, z) = e^z \Phi(\gamma - \alpha, \gamma, -z)}$$

égalité exprimant la transformation de Kummer.

3. Les polynômes de Laguerre,  $L_p(z)$ , sont des solutions de l'équation :

$$z L''(z) + (1 - z) L'(z) + p L(z) = 0 \quad (p \text{ entier}) . \quad (19.46)$$

(a) Introduisant  $L(z)$  selon (19.33), on a d'abord  $L'(z) = \int_C dt (-t) e^{-zt} f(t)$ , puis  $L''(z) = \int_C dt (-t)^2 e^{-zt} f(t)$ .

(b) On en déduit :

$$z L' = - \int_C dt z t e^{-zt} f(t) = t f(t) e^{-zt} \Big|_C - \int_C dt (f + t f') e^{-zt} ,$$

$$z L'' = \int_C dt z t^2 e^{-zt} f(t) = -t^2 f(t) e^{-zt} \Big|_C + \int_C dt (2t f + t^2 f') e^{-zt} .$$

Faisant dès à présent l'hypothèse que le contour  $C$  est choisi de sorte que les termes tout intégrés sont nuls, le report des expressions de  $zL'$  et  $zL''$  dans (19.46) donne :

$$\int_C \left[ (2t f(t) + t^2 f'(t) - t f(t) + (f(t) + t f'(t) + p f(t)) \right] e^{-zt} = 0 \quad \forall z .$$

Cette intégrale ne peut être nulle quel que soit  $z$  que si le crochet est nul, d'où l'équation différentielle du premier ordre pour la fonction  $f(t)$  :

$$\boxed{t(t + 1) f'(t) + (t + p + 1) f(t) = 0}$$

Le basculement de 2 à 1 de l'ordre de l'équation est une conséquence du fait que l'hypothèse sur le contour d'intégration revient à prendre en compte d'emblée une condition aux limites.

(c) Cette équation s'écrit  $\frac{f'}{f} = -\frac{t+p+1}{t(t+1)} = -\frac{p+1}{t} + \frac{p}{t+1}$  ; la solution générale est  $f(t) = A \frac{(t+1)^p}{t^{p+1}}$ ,  $A$  étant une constante quelconque. À ce stade, on a donc la représentation intégrale (19.34) demandée, montrant que si le contour  $C$  n'entoure pas l'origine, la fonction  $L_p(z)$  est identiquement nulle. Prenons au contraire pour  $C$  une boucle quelconque entourant l'origine<sup>13</sup>, parcourue une fois et une seule dans le sens positif ; l'intégrand a alors un pôle d'ordre  $p + 1$ , et l'intégrale sera finie. En particulier, avec la convention habituelle  $L_p(0) = p!$ , on a :

$$A \int_C \frac{1}{t^{p+1}} (1+t)^p dt = p! ;$$

comme  $\frac{1}{t^{p+1}} (1+t)^p = \frac{1}{t} + \text{polynôme de degré } p - 1$ , le résidu à l'origine vaut 1, de sorte que  $A \times 2i\pi = p!$ , d'où :

$$L_p(z) = \frac{p!}{2i\pi} \int_C \frac{e^{-zt}}{t^{p+1}} (1+t)^p dt .$$

(d) Une première façon de faire est d'appliquer la formule connue donnant le résidu en un pôle d'ordre  $n$  pour une fonction  $f(z)$  :

$$\text{Résidu de } f(z) \text{ au pôle } z_0 \text{ d'ordre } n = \frac{1}{(n-1)!} \frac{d^{n-1}}{dz^{n-1}} [(z-z_0)^n f(z)] .$$

On peut aussi plus directement écrire, rajoutant le facteur  $e^z$  devant l'intégrale :

$$L_p(z) = \frac{p!}{2i\pi} e^z \int_C \frac{e^{-z(t+1)}}{t^{p+1}} (1+t)^p dt \equiv \frac{(-1)^p p!}{2i\pi} e^z \frac{d^p}{dz^p} \int_C e^{-z} \frac{e^{-z(t+1)}}{t^{p+1}} dt .$$

L'intégrale se calcule immédiatement par résidus ; développant l'exponentielle en série, on voit que le résidu est  $e^{-z} \frac{(-z)^p}{p!}$ , d'où :

$$L_p(z) = \frac{(-1)^p p!}{2i\pi} e^z \frac{d^p}{dz^p} (2i\pi) e^{-z} \frac{(-1)^p}{p!} = e^z \frac{d^p}{dz^p} z^p e^{-z} .$$

En utilisant la formule de Leibniz pour la dérivée  $n^e$  d'un produit de fonctions :

$$L_p(z) = e^z \sum_{q=0}^p C_p^q \left( \frac{d^{p-q}}{dz^{p-q}} e^{-z} \right) \left( \frac{d^q}{dz^q} z^p \right) ,$$

il vient :

$$L_p(z) = \sum_{q=0}^p C_p^q (-1)^{p-q} p(p-1)(p-2)\dots(p-q+1) z^{p-q} ;$$

<sup>13</sup>Comme seules des puissances entières apparaissent, une telle boucle assure aussi que tous les termes tout intégrés résultant de l'intégration par parties sont effectivement nuls.

le produit des facteurs à droite vaut  $\frac{p!}{(p-q)!}$ , d'où finalement :

$$L_p(z) = \sum_{q=0}^p (-1)^q \frac{(p!)^2}{(p-q)!(q!)^2} z^q$$

(e) La fonction génératrice des  $L_p$  est définie en (19.36). Revenant à l'expression intégrale de  $L_p(z)$ , il vient :

$$F(s, z) = \sum_{p=0}^{+\infty} \frac{1}{2i\pi} s^p \int_C \frac{e^{-zt}}{t^{p+1}} (1+t)^p dt ;$$

on voit apparaître une série géométrique de la variable  $\frac{s(t+1)}{t}$ , laquelle se resomme immédiatement pour donner :

$$F(s, z) = \frac{1}{2i\pi} \int_C \frac{1}{1 - \frac{s(t+1)}{t}} \frac{e^{-zt}}{t} dt = \frac{1}{2i\pi(1-s)} \int_C \frac{e^{-zt}}{t - \frac{s}{1-s}} dt ;$$

la dernière intégrale se calculant à nouveau par résidus, il vient finalement :

$$F(s, z) = \frac{1}{(1-s)} e^{-z \frac{s}{1-s}}$$

(f) Les polynômes associés de Laguerre,  $L_p^q(z)$  étant définis par (19.37), chacun d'entre eux est la dérivée  $q^e$  d'un polynôme de degré  $p+q$  : c'est donc un polynôme de degré  $p$ .

Dérivant  $q$  fois l'équation satisfaite par  $L_{p+q}(z)$  (appliquant à nouveau la formule de Leibniz), on obtient :

$$z \frac{d^{q+2}}{dz^{q+2}} L_{p+q} + q \frac{d^{q+1}}{dz^{q+1}} L_{p+q} + (1-z) \frac{d^{q+1}}{dz^{q+1}} L_{p+q} - q \frac{d^q}{dz^q} L_{p+q} + (p+q) \frac{d^q}{dz^q} L_{p+q} = 0 ;$$

comme  $\frac{d^{q+2}}{dz^{q+2}} L_{p+q} = \frac{d^2}{dz^2} L_p^q$ , etc., on trouve bien :

$$z L_p^{q''}(z) + (q+1-z) L_p^q(z)' + p L_p^q(z) = 0$$

Compte tenu des résultats précédents :

$$L_p^q(z) = (-1)^q \frac{d^q}{dz^q} \frac{(p+q)!}{2i\pi} \int_C \frac{(t+1)^{p+q}}{t^{p+q+1}} e^{-zt} dt = \frac{(p+q)!}{2i\pi} \int_C \frac{(t+1)^{p+q}}{t^{p+1}} e^{-zt} dt .$$

La fonction génératrice des  $L_p^q(z)$  s'écrit ainsi :

$$F_q(s, z) = \sum_{p=0}^{+\infty} \frac{s^p}{2i\pi} \int_C \frac{(t+1)^{p+q}}{t^{p+1}} e^{-zt} dt = \frac{1}{2i\pi} \int_C dt \frac{e^{-zt}}{t} (t+1)^q \sum_{p=0}^{+\infty} \frac{s^p (t+1)^p}{t^p} ;$$

après sommation de la série géométrique, on trouve :

$$F_q(s, z) = \frac{1}{2i\pi} \frac{1}{1-s} \int_C \frac{(t+1)^q}{t - \frac{s}{1-s}} e^{-zt} dt .$$

L'intégrale s'obtient par résidus et finalement :

$$F_q(s, z) = \frac{1}{(1-s)^{q+1}} e^{-z \frac{s}{1-s}}$$

(g) Remplaçant chaque fonction génératrice par son développement en série, il vient d'une part :

$$G_q(s, t, \lambda) = \sum_{(p, p') \in \mathbb{N}^2} \int_0^{+\infty} \frac{s^p}{(p+q)!} \frac{t^{p'}}{(p'+q)!} L_p^q(z) L_{p'}^q(z) z^q e^{-\lambda z} dz ,$$

soit :

$$G_q(s, t, \lambda) = \sum_{(p, p') \in \mathbb{N}^2} \frac{s^p}{(p+q)!} \frac{t^{p'}}{(p'+q)!} I_{pp'}(\lambda) ,$$

avec :

$$I_{pp'}(\lambda) \stackrel{\text{d'ef}}{=} \int_0^{+\infty} L_p^q(z) L_{p'}^q(z) z^q e^{-\lambda z} dz .$$

D'autre part, l'intégrale de définition de  $G_q(s, t, \lambda)$  est élémentaire ; une fois calculée, on obtient :

$$G_q(s, t, \lambda) = \frac{q!}{[s(1-t) + t(1-s) + \lambda(1-s)(1-t)]^{q+1}} ,$$

d'où l'égalité :

$$\frac{q!}{[s(1-t) + t(1-s) + \lambda(1-s)(1-t)]^{q+1}} = \sum_{(p, p') \in \mathbb{N}^2} \frac{s^p}{(p+q)!} \frac{t^{p'}}{(p'+q)!} I_{pp'}(\lambda) .$$

On va ainsi pouvoir en déduire les intégrales  $I_{pp'}(\lambda)$  par identification des puissances entre les deux membres.

Il suffit pour l'instant de fixer  $\lambda=1$ , donnant  $G_q(s, t, 1) = \frac{q!}{(1-st)^{q+1}}$  et l'égalité :

$$\frac{q!}{(1-st)^{q+1}} = \sum_{(p, p') \in \mathbb{N}^2} \frac{s^p}{(p+q)!} \frac{t^{p'}}{(p'+q)!} I_{pp'}(1) ;$$

comme le premier membre ne dépend que de la variable  $X \stackrel{\text{déf}}{=} st$ , les intégrales  $I_{pp'}(1)$  sont toutes nulles si  $p \neq p'$  ; ainsi :

$$\frac{q!}{(1-st)^{q+1}} = \sum_{p \in \mathbb{N}} \frac{(st)^p}{[(p+q)!]^2} I_{pp}(1) ;$$

maintenant, le développement de Taylor de  $q!(1-X)^{-(q+1)}$  est :

$$\frac{q!}{(1-X)^{q+1}} = \sum_{p \in \mathbb{N}} \frac{X^p}{p!} q! \left[ \frac{(q+1)(q+2)\dots(q+p)}{(1-X)^{q+1+p}} \right]_{X=0} = \sum_{p \in \mathbb{N}} \frac{X^p}{p!} (q+p)! ,$$

d'où l'identification  $\frac{1}{p!}(q+p)! = \frac{1}{[(p+q)!]^2} I_{pp}(1)$  ; revenant à la définition des intégrales  $I_{pp'}(1)$  :

$$\boxed{\int_0^{+\infty} z^q e^{-z} L_p^q(z) L_{p'}^q(z) dz = \frac{[(p+q)!]^3}{p!} \delta_{pp'}}$$

(h) La normalisation de la fonction radiale s'écrit :

$$C_{nl}^2 \int_0^{+\infty} r^2 dr (2k_n r)^{2l} [L_{n-l-1}^{2l+1}(2k_n r)]^2 e^{-2k_n r} = 1 , \quad k_n = \frac{1}{na_0} ,$$

soit :

$$C_{nl}^2 (2k_n)^{-3} \int_0^{+\infty} z^{q+1} [L_p^q(z)]^2 e^{-z} dz = 1 , \quad p = n - l - 1 , \quad q = 2l + 1 .$$

Par inspection, on voit que l'intégrale ci-dessus apparaît dans  $\left. \frac{\partial G_q}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=1}$ . On a d'une part :

$$\left. \frac{\partial}{\partial \lambda} G_q(s, t, \lambda) \right|_{\lambda=1} = - \sum_{(p, p') \in \mathbb{N}^2} \frac{s^p}{(p+q)!} \frac{t^{p'}}{(p'+q)!} \int_0^{+\infty} L_p^q(z) L_{p'}^q(z) z^{q+1} e^{-z} dz ,$$

développement dont les termes  $p = p'$  font apparaître les intégrales cherchées. D'autre part :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial}{\partial \lambda} G_q(s, t, \lambda) \right|_{\lambda=1} &= - \frac{(q+1)!(1-s)(1-t)}{(1-st)^{q+2}} = \\ &= -(q+1)! \left[ \frac{1+st}{(1-st)^{q+2}} - \frac{s+t}{(1-st)^{q+2}} \right] . \end{aligned}$$

Seul le premier terme du crochet est relié aux intégrales avec  $p = p'$ , le second donnant celles avec  $p' = p \pm 1$ . Le développement de Taylor est ( $X = t$ ) :

$$\frac{1+X}{(1-X)^{q+2}} = \frac{1}{(q+1)!} \left[ 1 + \sum_{p \in \mathbb{N}^*} \frac{(q+p)!}{p!(q+1)!} (q+2p+1) X^p \right] .$$

L'égalité des deux développements de  $\left. \frac{\partial}{\partial \lambda} G_q(s, t, \lambda) \right|_{\lambda=1}$  donne :

$$\frac{1}{[(p+q)!]^2} \int_0^{+\infty} z^{q+1} [L_p^q(z)]^2 e^{-z} dz = (q+1)! \frac{(q+p)!}{p!(q+1)!} (q+2p+1) ,$$

ou encore, revenant aux nombres  $n$  et  $l$  :

$$\int_0^{+\infty} z^{2l+2} [L_{n-l-1}^{2l+1}(z)]^2 e^{-z} dz = 2n \frac{[(n+l)!]^3}{(n-l-1)!} .$$

La constante de normalisation est donc :

$$C_{nl} = \left( \frac{2}{na_0} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} = a_0^{-3/2} \frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}}$$

## 19.13 Méthode de Laplace et fonction hypergéométrique

Il s'agit de montrer par l'exemple l'efficacité de la méthode de Laplace pour résoudre certaines équations différentielles à coefficients variables. Cette technique permet de *réduire* l'ordre d'une équation ; si, ce faisant, on en arrive à l'ordre un, le problème est formellement résolu puisque la solution de toute équation homogène du premier ordre s'obtient par une simple intégration (quadrature). Comme on va le comprendre, c'est effectivement ce qui se produit pour une équation du second ordre dont les coefficients sont au plus des fonctions *linéaires* de la variable.

L'exemple traité est celui de l'équation de Laplace (II-19.137), mais le lecteur transposera aisément la méthode à toute autre équation du même type. L'un des objectifs est d'obtenir une représentation intégrale de la fonction  $\Phi(\alpha, \gamma, z)$  définie en (II-19.142), et qui constitue la solution analytique à l'origine de l'équation de Laplace.

Soit  $L(z)$  la solution générale de l'équation de Laplace (II-19.137), que l'on écrit sous la forme :

$$L(z) = \int_C F(\xi) e^{z\xi} d\xi ; \quad (19.47)$$

$F(\xi)$  est une certaine fonction qui, une fois déterminée, contribuera à définir une représentation intégrale de la solution  $L(z)$ .  $C$  est un certain contour dans le plan complexe  $\mathbb{C}$ , dont les caractéristiques seront précisées au fur et à mesure de l'élaboration de la méthode. Clairement, la transformation intégrale (19.47) est une sorte de généralisation de la transformation de Laplace conventionnelle, le chemin  $C$  étant dans ce dernier cas le demi-axe réel positif  $\mathbb{R}_+$ . Dans un souci d'efficacité, on ne se préoccupera pas des subtilités liées à la convergence uniforme, le lecteur soucieux en la matière étant renvoyé aux ouvrages spécialisés pour se

convaincre de la légitimité de certaines opérations effectuées dans la suite. Par ailleurs et afin de ne pas alourdir le sujet à traiter, on fera le cas échéant des hypothèses simplificatrices (par exemple supposer que  $\gamma$  est un entier naturel pair), qui ne nuisent d'ailleurs pas à la généralité du problème posé puisque dans tous les cas physiques rencontrés ci-dessus  $\gamma = 2l + 2$  avec  $l \in \mathbb{N}$ .

1. En effectuant des intégrations par parties, montrer que :

$$zL'(z) = \xi F(\xi) e^{z\xi} \Big|_C - \int_C [\xi F(\xi)]' e^{z\xi} , \quad (19.48)$$

et :

$$zL''(z) = \xi^2 F(\xi) e^{z\xi} \Big|_C - \int_C [\xi^2 F(\xi)]' e^{z\xi} . \quad (19.49)$$

2. En déduire que l'on peut choisir  $F(\xi)$  comme la solution d'une certaine équation différentielle du *premier* ordre, à condition de choisir le contour  $C$  de sorte que la variation le long de  $C$  de la fonction  $\phi(\xi) \stackrel{\text{def}}{=} \xi(1 - \xi)F(\xi) e^{z\xi}$  soit nulle.
3. Montrer que la solution de l'équation du premier ordre est de la forme :

$$F(\xi) = \xi^\lambda (\xi - 1)^\mu , \quad (19.50)$$

où  $\lambda$  et  $\mu$  sont des exposants à déterminer.

4. Déterminer précisément les singularités de la fonction  $F(\xi)$ .
5. Dans toute la suite, on considère exclusivement la branche de la fonction multiforme  $z^\lambda$  comme celle prenant des valeurs positives si  $z$  est un réel positif. Préciser les expressions de  $z^\lambda$  quand  $z$  est un réel positif  $x$ , ou quand  $z = -x \pm i0$ , avec  $x > 0$ .
6. En déduire l'expression explicite de  $F(\xi)$  quand  $\xi = x$  avec  $x > 1$ , quand  $\xi = x \pm i0$  quand  $0 < x < 1$ , et quand  $\xi = -x \pm i0$  avec  $x > 0$ .
7. On suppose maintenant que  $\gamma$  est un entier naturel pair, positif ou nul. Montrer que, à une constante près, la fonction  $L(z)$  a pour expression :

$$L(z) = \int_0^1 x^{\alpha-1} (1-x)^{\gamma-\alpha-1} e^{zx} dx , \quad (19.51)$$

avec  $\Re\alpha > 0$  et  $\Re(\gamma - \alpha) > 0$ .

8. Combien vaut  $\Phi(\alpha, \gamma, z)$  en  $z = 0$  ?

9. En déduire que  $\Phi(\alpha, \gamma, z)$  admet la représentation intégrale<sup>14</sup> :

$$\Phi(\alpha, \gamma, z) = \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\gamma - \alpha)} \int_0^1 x^{\alpha-1}(1-x)^{\gamma-\alpha-1} e^{zx} dx, \quad (19.54)$$

où  $\Gamma(z)$  est la fonction d'Euler de deuxième espèce, et avec toujours  $0 < \Re\alpha < \Re\gamma$ .

10. En posant  $L(z) = z^{1-\gamma}M(z)$ , montrer que la fonction  $M(z)$  satisfait l'équation de Laplace où  $\gamma \rightarrow 2 - \gamma$  et  $\alpha \rightarrow \alpha - \gamma + 1$ . En déduire la forme de l'autre solution linéairement indépendante de l'équation (II-19.137) (c'est la solution non analytique en  $z = 0$ , écartée pour des raisons physiques).

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

L'équation de Laplace est :

$$zL''(z) + (\gamma - z)L'(z) - \alpha L(z) = 0, \quad (19.55)$$

dont la solution générale  $L(z)$  est écrite sous la forme (19.47).

1. On a  $L'(z) = \int_C F(\xi) \xi e^{z\xi} d\xi$ ,  $L''(z) = \int_C F(\xi) \xi^2 e^{z\xi} d\xi$ , d'où :

$$zL'' = \int_C F(\xi) z \xi^2 e^{z\xi} d\xi = \xi^2 F(\xi) e^{z\xi} \Big|_C - \int_C [F(\xi) \xi^2]' e^{z\xi} d\xi,$$

$$zL' = \int_C F(\xi) z \xi e^{z\xi} d\xi = \xi F(\xi) e^{z\xi} \Big|_C - \int_C [F(\xi) \xi]' e^{z\xi} d\xi;$$

reportant ces expressions dans (19.55), on obtient :

$$\xi(\xi - 1)F(\xi)e^{z\xi} \Big|_C + \int_C [\xi(1 - \xi)F'(\xi) + [(\gamma - 2)\xi + 1 - \alpha]F(\xi)] e^{z\xi} d\xi = 0.$$

2. Si on choisit le contour  $C$  de sorte que la variation le long de  $C$  de la fonction  $\phi(\xi) \stackrel{\text{def}}{=} \xi(1 - \xi)F(\xi)e^{z\xi}$  soit nulle, l'équation précédente ne peut être satisfaite quel que soit  $z$  que si la fonction  $F(\xi)$  est solution de l'équation différentielle :

$$\xi(1 - \xi)F'(\xi) + [(\gamma - 2)\xi + 1 - \alpha]F(\xi) = 0$$

<sup>14</sup>On donne l'intégrale :

$$B(p, q) \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^1 x^{p-1}(1-x)^{q-1} dx = \frac{\Gamma(p)\Gamma(q)}{\Gamma(p+q)} \quad (\Re p > 0, \Re q > 0). \quad (19.52)$$

La fonction  $B(p, q)$  ainsi définie s'appelle *fonction d'Euler de première espèce* et, tout comme  $\Gamma(z)$ , se prolonge dans  $\mathbb{C} \setminus \{-\mathbb{N}\}$  (elle a évidemment les mêmes pôles – simples – que  $\Gamma(z)$  ; pour une introduction, voir [29]).

Par ailleurs, on peut montrer que la représentation (19.54) reste vraie même quand  $\gamma$  n'est pas un entier pair, mais n'a toujours évidemment de sens que si :

$$\Re\alpha > 0, \quad \Re(\gamma - \alpha) > 0. \quad (19.53)$$

Pour le contour  $C$ , et si la fonction  $\phi(\xi)$  est analytique dans un domaine  $\mathcal{D}$  simplement connexe de  $\mathbb{C}$ , et non multiforme, il suffit de prendre une boucle contenue dans  $\mathcal{D}$  ; cette restriction devra être prise en compte au moment utile.

3. L'équation différentielle s'intègre immédiatement ; sa solution générale est :

$$F(\xi) = A\xi^{\alpha-1}(\xi - 1)^{\gamma-\alpha-1} ,$$

où  $A$  est une constante quelconque. Il faut donc que la fonction :

$$V(\xi) \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \xi(\xi - 1)\xi^{\alpha-1}(\xi - 1)^{\gamma-\alpha-1} e^{z\xi} \equiv \xi^\alpha(\xi - 1)^{\gamma-\alpha} e^{z\xi}$$

reprenne la même valeur aux extrémités (peut-être confondues) du contour  $C$ .

4. Les singularités de la fonction  $F(\xi)$  sont deux points de branchement en  $\xi = 0, 1$ , si les nombres  $\alpha$  et  $\gamma - \alpha$  ne sont pas des entiers ; s'ils sont entiers positifs, la fonction  $F(\xi)$  est entière, s'ils sont entiers négatifs,  $F(\xi)$  est méromorphe, ayant des pôles en  $\xi = 0, 1$ .
5. La branche de la fonction multiforme  $z^\lambda$  définie comme celle prenant des valeurs positives si  $z$  est un réel positif est précisément :

$$z^\lambda = |z|^\lambda e^{i\lambda \arg z} , \quad -\pi < \arg z < +\pi ;$$

sa coupure part de l'origine et s'étend sur tout le demi-axe réel négatif  $\mathbb{R}_-$ . En particulier, avec cette définition :

$$z = x \in \mathbb{R}_+ : z^\lambda = x^\lambda ; \quad z = -x \pm i0, x \in \mathbb{R}_+ : z^\lambda = x^\lambda e^{\pm i\lambda\pi} .$$

6. Quand  $\xi = x, x > 1$ ,  $F(\xi) = A\xi^{\alpha-1}(\xi - 1)^{\gamma-\alpha-1}$  ; si  $\xi = x \pm i0$  avec  $0 < x < 1$ ,  $F(\xi)$  vaut :

$$F(\xi) = A\xi^{\alpha-1}|\xi - 1|^{\gamma-\alpha-1} e^{\pm i(\gamma-\alpha-1)\pi} = -A\xi^{\alpha-1}|\xi - 1|^{\gamma-\alpha-1} e^{\pm i(\gamma-\alpha)\pi} .$$

Enfin, avec  $\xi = -x \pm i0, x > 0$ , on a :

$$F(\xi) = A|\xi|^{\alpha-1} e^{\pm i(\alpha-1)\pi} |\xi - 1|^{\gamma-\alpha-1} e^{\pm i(\gamma-\alpha-1)\pi} ,$$

soit :

$$F(\xi) = A|\xi|^{\alpha-1} e^{\pm i\alpha\pi} |\xi - 1|^{\gamma-\alpha-1} e^{\pm i(\gamma-\alpha)\pi} .$$

On peut visiblement prendre la coupure de  $F(\xi)$  comme le segment  $[0, 1]$  de l'axe réel : le contour  $C$  peut donc être toute boucle ceinturant ce segment, d'aussi près que l'on veut mais sans le traverser (voir fig. 19.10).

7. Avec l'hypothèse  $\gamma$  entier naturel pair, positif ou nul, la fonction  $F(\xi)$  prend les valeurs explicites :

le long de AB :  $Ax^{\alpha-1}(1-x)^{\gamma-\alpha-1}e^{-i(\gamma-\alpha-1)\pi}e^{z\xi} = -x^{\alpha-1}(1-x)^{\gamma-\alpha-1}e^{i\alpha\pi}e^{z\xi} ,$

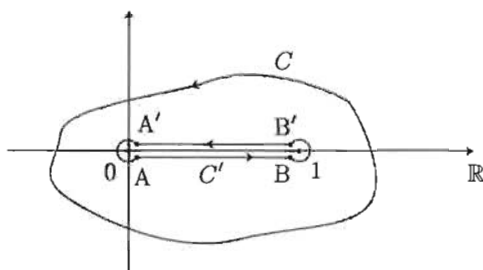


Figure 19.10: Contours d'intégration évitant la coupure définie comme le segment  $[0, 1]$  de l'axe réel.

le long de  $B'A'$  :  $Ax^{\alpha-1}(1-x)^{\gamma-\alpha-1}e^{+i(\gamma-\alpha-1)\pi}e^{zx} = -x^{\alpha-1}(1-x)^{\gamma-\alpha-1}e^{-i\alpha\pi}e^{zx}$  .

Avec  $\Re\alpha > 0$  et  $\Re(\gamma - \alpha) > 0$ , les petits cercles coupés autour des points d'affixes 0 et 1 donnent une contribution nulle à la limite d'un rayon nul. Les deux valeurs de la fonction de part et d'autre de la coupure ne diffèrent que par  $e^{\pm i\alpha\pi}$  ; comme les deux segments sont parcourus en sens inverse, ceci donne un facteur  $2i \sin \alpha\pi$ . En veillant aux signes, la représentation (19.47) s'explique en :

$$L(z) = -2i \sin \alpha\pi A \int_0^1 x^{\alpha-1}(1-x)^{\gamma-\alpha-1} e^{zx} dx .$$

8. D'après son développement en série entière,  $\Phi(\alpha, \gamma, 0) = 1$ .

9. On veut que  $L(z)$  soit strictement la fonction  $\Phi(\alpha, \gamma, z)$ , qui vaut 1 en  $z = 0$ , d'où :

$$L(0) = -2i \sin \alpha\pi A \int_0^1 x^{\alpha-1}(1-x)^{\gamma-\alpha-1} dx .$$

L'intégrale est par définition la fonction d'Euler de première espèce  $B(\alpha, \gamma - \alpha)$ , égale à  $\frac{\Gamma(\alpha)\Gamma(\gamma-\alpha)}{\Gamma(\gamma)}$ , ce qui impose de choisir  $A$  selon :

$$1 = -2i \sin \alpha\pi A \frac{\Gamma(\alpha)\Gamma(\gamma - \alpha)}{\Gamma(\gamma)} ,$$

et, en définitive :

$$\Phi(\alpha, \gamma, z) = \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\gamma - \alpha)} \int_0^1 x^{\alpha-1}(1-x)^{\gamma-\alpha-1} dx$$

On peut montrer que cette représentation reste vraie même quand  $\gamma$  n'est pas un entier pair, mais n'a toujours évidemment de sens que si  $\Re\alpha > 0$ ,  $\Re(\gamma - \alpha) > 0$ .

10. On a :

$$L' = (1-\gamma)z^{-\gamma} + z^{1-\gamma}M'(z), \quad L'' = (1-\gamma)(-\gamma)z^{-\gamma-1}M + 2(1-\gamma)z^{-\gamma}M' + z^{1-\gamma}M'' ;$$

reportant dans (19.55), on trouve :

$$zM''(z) + (2 - \gamma - z)M'(z) - (\alpha - \gamma + 1)M(z) = 0 ,$$

qui est bien la même équation de Laplace que pour  $L(z)$ , à la substitution près  $\gamma \rightarrow 2 - \gamma$  et  $\alpha \rightarrow \alpha - \gamma + 1$ .  $M(z)$  est donc une autre solution de l'équation de Laplace, visiblement linéairement indépendante de  $\Phi(\alpha, \gamma, z)$ , et donc donnée par :

$$M(z) = z^{\gamma-1} \Phi(\alpha - \gamma - 1, 2 - \gamma, z)$$

C'est la solution non analytique en  $z = 0$ , écartée pour des raisons physiques.

### 19.14 À propos du vecteur de Lenz - Runge

1. Montrer que le vecteur de Lenz - Runge défini en (II-19.235) a des crochets de Poisson nuls avec le Hamiltonien Coulombien.
2. Démontrer les relations de commutation (II-19.239) - (II-19.241) de l'opérateur  $\vec{R}$  posé en (II-19.238).
3. Établir l'égalité (II-19.236).

===== ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? =====

1. Classiquement, le vecteur de Lenz - Runge est  $\vec{R} \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{1}{\mu} \vec{p} \times \vec{L} - e'^2 \frac{\vec{r}}{r}$ . Le crochet de Poisson de deux fonctions  $f(\vec{r}, \vec{p})$  et  $g(\vec{r}, \vec{p})$  est :

$$\{f, g\} \stackrel{\text{déf}}{=} \sum_k \frac{\partial f}{\partial q_k} \frac{\partial g}{\partial p_k} - \frac{\partial f}{\partial p_k} \frac{\partial g}{\partial q_k} ;$$

de cette définition, il résulte immédiatement que  $\{f(\vec{r}), g(\vec{r})\} = 0 = \{f(\vec{p}), g(\vec{p})\}$ .  
 La composante  $R_x$  de  $\vec{R}$  est :

$$R_x = \frac{1}{\mu} (p_y L_z - p_z L_y) - e'^2 \frac{x}{r} = \frac{1}{\mu} [x(p_y^2 + p_z^2) - y p_x p_y - z p_x p_z] - e'^2 \frac{x}{r} .$$

Le crochet  $\{R_x, \frac{\vec{p}^2}{\mu} - \frac{e'^2}{r}\}$  se décompose en la somme de trois crochets :

$$\frac{1}{2\mu^2} C_1 - \frac{e'^2}{\mu} C_2 - \frac{e'^2}{2\mu} C_3 ,$$

qui sont respectivement :

$$C_1 \stackrel{\text{déf}}{=} (p_y^2 + p_z^2) 2p_x - p_x p_y 2p_y - p_x p_z 2p_z = 0 ,$$

$$C_2 \stackrel{\text{def}}{=} - \left[ - (yp_y + zp_z) \frac{-x}{r^3} + (2xp_y - yp_x) \frac{-y}{r^3} + (2xp_z - zp_x) \frac{-z}{r^3} \right],$$

$$C_3 = \left( \frac{1}{r} - \frac{x}{r^3} \right) 2p_x - \frac{xy}{r^3} 2p_y - \frac{xz}{r^3} 2p_z ;$$

on voit que  $2C_2 + C_3 = 0$ , d'où  $\{R_x, H\} = 0$ , et de même pour  $R_y$  et  $R_z$ , d'où  $\{\vec{R}, H\} = 0$ .

2. L'opérateur  $\vec{R}$  défini en (19.238) est une combinaison linéaire d'opérateurs vectoriels et est donc lui aussi un opérateur vectoriel (voir problème 17.8.1), d'où immédiatement la première relation de commutation  $[L_u, R_v] = i\hbar \varepsilon_{uvw} R_w$ , qui entraîne de suite  $[L_u^2, R_v] = i\hbar \varepsilon_{uvw} (L_u R_w + R_w L_u)$ .

Pour obtenir le commutateur  $[R_i, R_j]$ , le plus simple est de passer par le crochet de Poisson, puis d'utiliser la correspondance habituelle  $[A, B] \leftrightarrow i\hbar \{A_{cl}, B_{cl}\}$ , en symétrisant le cas échéant pour tenir compte de la non-commutativité des opérateurs. Partant de l'expression (classique) de  $\vec{R}$ , on a :

$$\frac{\partial R_i}{\partial q_k} = \frac{1}{\mu} (\vec{p}^2 \delta_{ki} - p_i p_k) - e'^2 \left( \frac{1}{r} \delta_{ki} - q_i \frac{q_k}{r^3} \right), \quad \frac{\partial R_j}{\partial p_k} = \frac{1}{\mu} (2q_j p_k - \delta_{kj} \vec{p} \cdot \vec{r} - p_j q_k) .$$

On forme maintenant le crochet  $\sum_k \frac{\partial R_i}{\partial q_k} \frac{\partial R_j}{\partial p_k} - \frac{\partial R_i}{\partial p_k} \frac{\partial R_j}{\partial q_k}$  ; tous les termes symétriques dans l'échange ( $i \leftrightarrow j$ ) se compensent deux à deux, et il reste :

$$\{R_i, R_j\} = -\frac{1}{\mu^2} \vec{p}^2 (q_i p_j - q_j p_i) + 2 \frac{e'^2}{\mu r} (q_i p_j - q_j p_i) \equiv -\frac{2}{\mu} \left( \frac{\vec{p}^2}{2\mu} - \frac{e'^2}{r} \right) (q_i p_j - q_j p_i) .$$

Avec par exemple  $q_i = x$ ,  $p_j = p_y$ , on reconnaît dans les parenthèses de droite la composante  $L_z$ , d'où finalement le crochet de Poisson :

$$\{R_i, R_j\} = -\frac{2}{\mu} \varepsilon_{ijk} H L_k .$$

Par la correspondance habituelle, le premier membre devient  $\frac{1}{i\hbar} [R_i, R_j]$  ; quant au second membre, il convient *a priori* de le symétriser. Par exemple, l'expression explicite de  $\vec{p}^2 L_z$  est :

$$\vec{p}^2 L_z = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)(xp_y - yp_x) ;$$

le développement fait apparaître notamment les termes  $p_x^2 xp_y$  et  $p_y^2 yp_x$ , qui se symétrisent en :

$$p_x^2 xp_y \rightarrow \frac{1}{3} (p_x^2 x + p_x xp_x + xp_x^2) p_y, \quad p_y^2 yp_x \rightarrow \frac{1}{3} (p_y^2 y + p_y yp_y + yp_y^2) p_x .$$

Rassemblant tous les termes, on trouve  $\vec{p}^2 L_z = L_z \vec{p}^2 - i\hbar p_x p_y + i\hbar p_y p_x = L_z \vec{p}^2$  ; il en va de même pour le terme en  $\frac{e'^2}{r}$ . On peut aussi dire que  $L_k$  est le générateur des rotations autour de l'axe  $Ok$  ( $k = x, y, z$ ), qui laissent invariants les deux opérateurs scalaires  $\vec{p}^2$  et  $\frac{1}{r}$ . D'une façon ou d'une autre :

$$\boxed{[R_i, R_j] = -\frac{2i\hbar}{\mu} \varepsilon_{ijk} H L_k = -\frac{2i\hbar}{\mu} \varepsilon_{ijk} L_k H}$$

3. Classiquement, le double produit vectoriel  $\vec{p} \times \vec{L}$  est égal à  $\vec{p}^2 \vec{r} - (\vec{r} \cdot \vec{p}) \vec{p}$ , d'où :

$$\vec{R} = \frac{\vec{p}^2}{\mu} \vec{r} - \frac{\vec{r} \cdot \vec{p}}{\mu} \vec{p} - \frac{e'^2}{r} \vec{r} \equiv \left( H + \frac{\vec{p}^2}{2\mu} \right) \vec{r} - \frac{\vec{r} \cdot \vec{p}}{\mu} \vec{p} ;$$

élevant au carré :

$$\vec{R}^2 = \left( H + \frac{\vec{p}^2}{2\mu} \right)^2 \vec{r}^2 - \frac{2}{\mu} \left( H + \frac{\vec{p}^2}{2\mu} \right) (\vec{r} \cdot \vec{p})^2 + \frac{(\vec{r} \cdot \vec{p})^2}{\mu^2} \vec{p}^2 = \left( H + \frac{\vec{p}^2}{2\mu} \right)^2 \vec{r}^2 - \frac{2}{\mu} H (\vec{r} \cdot \vec{p})^2 .$$

Si  $\Theta$  est l'angle entre  $\vec{r}$  et  $\vec{p}$ , on a  $\vec{L}^2 = r^2 p^2 \sin^2 \Theta$ , et  $\cos \Theta = \frac{\vec{r} \cdot \vec{p}}{rp}$ , d'où :

$$\vec{L}^2 = r^2 p^2 \left( 1 - \frac{(\vec{r} \cdot \vec{p})^2}{r^2 p^2} \right) = r^2 p^2 - (\vec{r} \cdot \vec{p})^2 \iff (\vec{r} \cdot \vec{p})^2 = r^2 p^2 - \vec{L}^2 ;$$

reportant dans l'expression de  $\vec{R}^2$  :

$$\vec{R}^2 = \left( H + \frac{\vec{p}^2}{2\mu} \right)^2 \vec{r}^2 - \frac{2}{\mu} H (r^2 p^2 - \vec{L}^2) = \left( H - \frac{\vec{p}^2}{2\mu} \right)^2 \vec{r}^2 + \frac{2}{\mu} H \vec{L}^2 ,$$

soit :

$$\boxed{\vec{R}^2 = e'^4 + \frac{2}{\mu} H \vec{L}^2}$$

## 19.15 Écart à l'interaction de Coulomb : écrantage en loi-puissance. Suppression de la dégénérescence accidentelle

Pour un atome alcalin (un électron sur la couche externe), l'attraction par le noyau de l'électron périphérique est quelque peu écrantée par les électrons internes. Pour rendre compte de cet effet, on corrige le potentiel Coulombien  $-\frac{Ze'^2}{r}$  par un terme déstabilisant en  $r^{-2}$  ; pour la commodité, on écrit ainsi l'énergie potentielle sous la forme :

$$V(r) = -\frac{Ze'^2}{r} + C \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} , \tag{19.56}$$

où  $C$  est une constante positive sans dimension.

1. En reprenant pas à pas l'analyse de la sous-section 19.1.2 du Tome II, montrer que la fonction radiale  $R(r)$  se comporte comme  $r^{\beta-1}$  quand  $r \rightarrow 0$ , et trouver l'exposant  $\beta$  en fonction de  $l$  et  $C$ .

2. De même, en suivant l'argumentation du paragraphe sur les états liés, Tome II p. 803, mais sans faire de calcul, montrer que l'énergie est maintenant donnée par :

$$E_{Nl} = - \frac{\mu Z^2 e'^4}{2 \left[ N + \frac{1}{2} \left( 1 + \sqrt{(2l+1)^2 + C} \right) \right]^2 \hbar^2}, \quad (19.57)$$

où  $N \in \mathbb{N}$ . Commenter.

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

Avec  $V(r) = -\frac{Ze'^2}{r} + C \frac{\hbar^2}{2\mu r^2}$ , le comportement de  $u(r)$  près de l'origine,  $u(r) \propto r^\beta$ ,  $\beta > 0$ , (soit  $R(r) \propto r^{\beta-1}$ ) s'obtient en trouvant l'exposant  $\beta$ .

1. En reprenant pas à pas l'analyse de la sous-section 19.1.2, on arrive à l'égalité (comparer avec (II-19.59)) :

$$\beta(\beta - 1) = l(l + 1) + C.$$

dont la racine positive est :

$$\beta = \frac{1}{2} \left[ 1 + \sqrt{(2l+1)^2 + C} \right],$$

qui redonne bien  $\beta = l + 1$ , soit  $R(r) \propto r^l$ , pour le Coulombien pur ( $C = 0$ ).

2. Une fois trouvé  $\beta$ , on écrit la fonction radiale sous la forme  $u(r) = r^\beta e^{-\rho} w(\rho)$  (voir (II-19.134)), ce qui conduit à l'équation différentielle (II-19.135) où  $l+1$  est remplacé par  $\beta$ , dont la solution analytique en  $\rho = 0$  est la fonction  $\Phi(-\frac{\lambda}{2} + \beta, \beta, \rho)$ , où  $\lambda$  est défini en (II-19.136). Le comportement à l'infini exige qu'il existe un entier  $N \in \mathbb{N}$  tel que  $\lambda - 2\beta = 2N$ , la fonction  $\Phi(-N, \beta, \rho)$  se réduisant alors à un polynôme de degré  $N$  ; compte tenu de la définition de  $\lambda$ , cette condition donne l'expression suivante de l'énergie :

$$E_{Nl} = - \frac{\mu Z^2 e'^4}{2 \left[ N + \frac{1}{2} \left( 1 + \sqrt{(2l+1)^2 + C} \right) \right]^2 \hbar^2} \quad (N \in \mathbb{N})$$

associée à la fonction propre radiale  $R(r) \propto r^{[\sqrt{(2l+1)^2 + C} - 1]/2} \Phi(-N, \beta, \rho) e^{-\rho}$ . L'énergie dépend maintenant explicitement de deux nombres quantiques, et en particulier de la valeur du moment cinétique : l'écart au Coulombien pur a supprimé la dégénérescence "accidentelle".



# Le spin

## 20.1 Constantes du mouvement en théorie de Dirac

Trouver les commutateurs de  $\vec{S}^2$  et  $\vec{L}^2$  avec le Hamiltonien de Dirac  $H_D$ . Sans faire de calculs, mais en argumentant intuitivement et en prenant appui sur les résultats de Sommerfeld (Tome I, sous-section 7.3.3), expliquer pourquoi le vecteur de Lenz - Runge,  $\vec{R}$  (voir (II-19.235)), n'est plus une constante du mouvement.

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

Sachant que  $\vec{S} = \frac{\hbar}{2}\vec{\Sigma}$  et comme  $\vec{\Sigma}^2 = \mathbf{1}_4$ , on a  $[\vec{S}^2, H_D] = 0$ .  $\vec{J}$  est une constante du mouvement ; partant de  $\vec{J}^2 = \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2\vec{L}\cdot\vec{S}$ , on en déduit :

$$[\vec{L}^2, H_D] = 2([\mathbf{H}_D, \vec{L}] \cdot \vec{S} + \vec{L} \cdot [\mathbf{H}_D, \vec{S}]) ;$$

on sait que  $[\vec{L}, H_D] = i\hbar c \vec{\alpha} \times \vec{p}$ ,  $[\vec{\Sigma}, H_D] = -2ic \vec{\alpha} \times \vec{p}$ , d'où :

$$[\vec{L}^2, H_D] = 2i\hbar c (\vec{p} \times \vec{\alpha} \cdot \vec{S} - \vec{L} \cdot \vec{p} \times \vec{\alpha})$$

$\vec{L}^2$  n'est pas une constante du mouvement, tout comme le vecteur de Lenz - Runge,  $\vec{R}$  :  $[\vec{R}, H_D] \neq 0$ . Ceci est à rapprocher du fait que, en théorie classique non relativiste ( $\hbar = 0, c = \infty$ ),  $\vec{R}$  fixe la direction du grand axe de l'ellipse, laquelle devient devient une *rosette* en mécanique relativiste ( $\hbar = 0, c < \infty$ ), comme l'a montré Sommerfeld (voir Tome I, sous-section 7.3.3 et problème 7.13 p. 139).

## 20.2 Homomorphisme $SU(2) \rightarrow SO(3)$

Il s'agit de construire précisément la relation entre  $SO(3)$  et  $SU(2)$ , et de montrer notamment qu'il existe une certaine application non-biunivoque entre ces deux groupes [30].

1. Soit  $\mathcal{A}$  l'ensemble des matrices hermitiques  $2 \times 2$  de trace nulle et  $A \in \mathcal{A}$ . Montrer que  $A$  peut s'écrire sous la forme :

$$A = \vec{a} \cdot \vec{\sigma} , \tag{20.1}$$

où  $\vec{\sigma}$  est l'ensemble des trois matrices de Pauli et  $\vec{a}$  est un certain vecteur de  $\mathbb{R}^3$  ; donner ses composantes  $a_u$  ( $u = x, y, z$ ) en fonction des traces  $\text{Tr}(A\sigma_u)$ .

2. En déduire que  $\mathcal{A}$  et  $\mathbb{R}^3$  sont isomorphes.

3. Écrire la matrice  $A$  à l'aide des composantes de  $\vec{a}$ .

4. Exprimer le déterminant de  $A$  en fonction de  $\|\vec{a}\|^2$ .

5. Soit  $U \in \text{SU}(2)$  que l'on peut toujours écrire  $U = e^{i\frac{\theta}{2}\vec{n}\cdot\vec{\sigma}}$  où  $\vec{n}$  est un vecteur unitaire de  $\mathbb{R}^3$ . À  $U$ , on associe par l'application  $\mathcal{H}$  l'opération  $R_U$ , application dans  $\mathcal{A}$  qui transforme  $A$  en  $A'$  suivant la définition :

$$U \in \text{SU}(2) \xrightarrow{\mathcal{H}} R_U : A \xrightarrow{R_U} A' \equiv R_U(A) \stackrel{\text{déf}}{=} UAU^{-1} ; \tag{20.2}$$

montrer que  $A' \in \mathcal{A}$ . Comme  $\mathcal{A}$  et  $\mathbb{R}^3$  sont isomorphes, on garde la notation  $R_U$  pour désigner la transformation dans  $\mathbb{R}^3$  qui transforme<sup>1</sup>  $\vec{a}$  en  $\vec{a}'$  :

$$\vec{a} \xrightarrow{R_U} \vec{a}' = R_U(\vec{a}) . \tag{20.3}$$

6. Comparer  $\|\vec{a}'\|^2$  et  $\|\vec{a}\|^2$ .

7. En raisonnant par continuité, montrer que  $\text{Dét } R_U = +1$ .

8. En déduire que  $R_U \in \text{SO}(3)$ .

9. Montrer que  $R_{U_1}R_{U_2} = R_{U_1U_2}$ , ce qui établit que  $\mathcal{H}$  est un homomorphisme.

10. Quelle est la relation entre  $R_U$  et  $R_{-U}$  ?

11. L'application  $\mathcal{H}$  est-elle un isomorphisme ?

12. On note  $R_{U,uv}$  la matrice de  $R_U$  telle que les composantes de  $\vec{a}$  et  $\vec{a}'$  satisfont :

$$a'_u = \sum_v R_{U,uv} a_v . \tag{20.4}$$

- (a) Exprimer  $R_{U,uv}$  sous la forme d'une trace.
- (b) Préciser ces résultats en écrivant la matrice  $R_U$  dans le cas d'une rotation d'angle  $\theta$  autour de  $Oz$ .
- (c) Comment se compare cette dernière matrice avec  $\mathcal{R}_{Oz,\theta}$  pour un moment cinétique  $\vec{J}$  quand  $J = 1$  ?

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

<sup>1</sup>on note  $\vec{a}'$  le vecteur tel que  $A' = \vec{a}' \cdot \vec{\sigma}$ .

1. Une matrice  $N \times N$  peut toujours s'écrire comme une combinaison linéaire de  $N^2$  matrices  $e_i$ , chacune de ces dernières n'ayant qu'un seul élément non-nul, et égal à 1, situé au bon endroit. C'est pourquoi l'ensemble de ces matrices constitue une *algèbre*, dont une base de la sous-structure d'espace vectoriel est l'ensemble des  $N^2$  matrices  $e_i$ .

Compte tenu de sa symétrie  $M_{ij} = M_{ji}^*$ , une matrice hermitique ne dépend en fait que de  $N + N(N - 1) = N^2$  nombres réels ; si elle est de trace nulle, elle est donc entièrement fixée par  $N^2 - 1$  réels : la dimension de l'espace vectoriel de l'algèbre vaut donc  $N^2 - 1$ . Par ailleurs, les matrices  $e_i$  ci-dessus peuvent être remplacées par autant de matrices linéairement indépendantes ; avec  $N = 2$ , rien n'empêche de prendre les  $2^2 - 1 = 3$  matrices de Pauli comme base ; celles-ci étant hermitiques, toute matrice hermitique est une combinaison à coefficients réels. Ce choix étant fait, les trois degrés de liberté réels d'une matrice  $2 \times 2$  hermitique de trace nulle,  $A$ , peuvent donc être considérés comme les trois composantes  $a_x, a_y, a_z$  d'un vecteur  $\vec{a} \in \mathbb{R}^3$  ; en définitive, on peut écrire  $A = a_x \sigma_x + a_y \sigma_y + a_z \sigma_z$  ou, de façon plus concise :

$$A = \vec{a} \cdot \vec{\sigma} .$$

Les composantes  $a_u$  s'obtiennent en utilisant le fait que  $\text{Tr} \sigma_u = 0$ ,  $\sigma_u^2 = \mathbf{1}_2$  et que  $\text{Tr} \mathbf{1}_2 = 2$  ; partant de  $A \sigma_u = \sum_v a_v \sigma_v \sigma_u$ , utilisant  $\sigma_u \sigma_v = i \varepsilon_{uvw} \sigma_w$ , et prenant la trace des deux membres, on trouve immédiatement :

$$\boxed{a_u = \frac{1}{2} \text{Tr}(A \sigma_u)}$$

2. L'isomorphisme de  $\mathcal{A}$  et de  $\mathbb{R}^3$  résulte immédiatement de la biunivocité de l'application  $A \rightarrow \vec{a}$ .
3. Compte tenu de l'expression standard des trois matrices de Pauli, la matrice  $A$  est :

$$\begin{bmatrix} a_z & a_x - i a_y \\ a_x + i a_y & -a_z \end{bmatrix} .$$

4. Le déterminant de  $A$  se calcule sans peine et vaut  $-a_x^2 - a_y^2 - a_z^2 \equiv -\|\vec{a}\|^2$ .
5. Avec  $A' \stackrel{\text{déf}}{=} U A U^{-1}$ ,  $U \in \text{SU}(2)$  ( $U^\dagger = U^{-1}$ ), on a  $\text{Tr} A' = \text{Tr} A$  et :

$$A'^\dagger = (U A U^\dagger)^\dagger = U A U^\dagger = U A U^{-1} = A ;$$

si  $A$  est hermitique et de trace nulle, il en va de même de  $A'$ . Si  $\vec{a}'$  est le vecteur tel que  $A' = \vec{a}' \cdot \vec{\sigma}$ , on écrit ainsi :

$$\vec{a} \xrightarrow{R_U} \vec{a}' = R_U(\vec{a}) ,$$

conservant le même symbole pour l'application dans  $A$  ou son homologue dans l'ensemble isomorphe  $\mathbb{R}^3$ .

6. On a  $\text{Dét } A' = -\|\vec{a}'\|^2$  ; comme  $\text{Dét } A' = \text{Dét } A$ , on en déduit  $\|\vec{a}'\| = \|\vec{a}\|$  ;  $R_U$  est donc une transformation orthogonale quel que soit  $U$  :  $R_U \in O(3) = SO(3) \times Z_2$ , dont le déterminant vaut +1 ou -1.
7. Lorsque  $\theta \rightarrow 0$ ,  $\vec{a}' \rightarrow \vec{a}$ ,  $R_U \rightarrow \mathbf{1}_3$ , limite dont le déterminant vaut +1. Tout comme pour l'alternative unitaire/antiunitaire, l'existence de transformations infinitésimales arbitrairement proches de l'identité permet de trancher le signe du déterminant de toutes les matrices  $R_U$ .
8. Toutes les matrices  $R_U$  ayant un déterminant égal à +1, elles constituent par définition le groupe  $SO(3)$ .
9. Notant  $A \xrightarrow{R_{U_2}} A' \xrightarrow{R_{U_1}} A''$ , on a  $A'' = R_{U_1}((R_{U_2}(A)))$ , soit :

$$A'' = U_1 U_2 A U_2^{-1} U_1^{-1} = (U_1 U_2) A (U_1 U_2)^{-1} \equiv R_{U_1 U_2}(A) ,$$

établissant que  $\mathcal{H}$  est un homomorphisme.

10. Avec  $R_U$ , on a  $A \rightarrow A' = UAU^{-1}$  ; avec  $-U$ ,  $A \rightarrow A'' = (-U)A(-U^{-1}) = A'$ , de sorte que  $R_U = R_{-U}$ .
11. En définitive, on a simultanément :

$$U \xrightarrow{\mathcal{H}} R_U , \quad -U \xrightarrow{\mathcal{H}} R_{-U} = R_U ;$$

comme les deux transformations  $U$  et  $-U$  ont la même image par  $\mathcal{H}$ , il ne s'agit pas d'un isomorphisme.

12. Par définition, la matrice de  $R_U$  a pour éléments  $R_{U,uv}$ , soit  $a'_u = \sum_v R_{U,uv} a_v$ .

(a) Comme  $a'_u = \frac{1}{2} \text{Tr}(A' \sigma_u)$ , on a :

$$a'_u = \frac{1}{2} \text{Tr}(U A U^{-1} \sigma_u) = \frac{1}{2} \text{Tr}(\vec{a} \cdot U \vec{\sigma} U^{-1} \sigma_u) = \frac{1}{2} \sum_v a_v \text{Tr}(U \sigma_v U^{-1} \sigma_u) ,$$

d'où par identification :

$$R_{U,uv} = \frac{1}{2} \text{Tr}(U \sigma_v U^{-1} \sigma_u) = \frac{1}{2} \text{Tr}(\sigma_u U \sigma_v U^{-1})$$

- (b) Pour une rotation d'angle  $\theta$  autour de  $Oz$ ,  $U = e^{i\frac{\theta}{2}\sigma_z} = \cos \frac{\theta}{2} \mathbf{1}_2 + i \sin \frac{\theta}{2} \sigma_z$  ; dans ce cas :

$$R_{U,uv} = \frac{1}{2} \text{Tr}(\sigma_u (\cos \frac{\theta}{2} \mathbf{1}_2 + i \sin \frac{\theta}{2} \sigma_z) \sigma_v (\cos \frac{\theta}{2} \mathbf{1}_2 - i \sin \frac{\theta}{2} \sigma_z)) ;$$

en développant, on trouve le second membre :

$$\frac{1}{2} \text{Tr}(\cos^2 \frac{\theta}{2} \sigma_u \sigma_v - i \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} \sigma_u \sigma_v \sigma_z + i \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} \sigma_u \sigma_z \sigma_v + \sin^2 \frac{\theta}{2} \sigma_u \sigma_z \sigma_v \sigma_z) .$$

En examinant les différentes valeurs du couple  $(u, v)$ , on trouve :

$$R_{U,xx} = R_{U,yy} = \cos \theta, \quad R_{U,zz} = 1,$$

$$R_{U,xy} = \sin \theta = -R_{U,yx}, \quad R_{xz} = R_{zx} = R_{yz} = R_{zy} = 0,$$

d'où la matrice  $R_U$  pour une telle rotation :

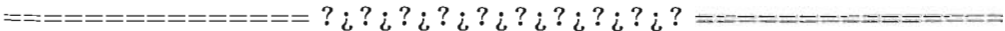
$$\begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

- (c) Cette matrice est identique à celle de  $\mathcal{R}_{Oz,\theta}$  pour un moment cinétique  $\vec{J}$  quand  $J = 1$  puisque, pour cette valeur de  $J$ , l'espace des états  $\{|JM\rangle\}$  est isomorphe à  $\mathbb{R}^3$ .

### 20.3 Harmoniques sphériques spinorielles

Soit  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ , avec  $S = 1/2$ . Il s'agit de trouver les vecteurs propres  $|jm\rangle$  de  $\vec{J}^2$ ,  $J_z$  à partir des états  $Y_{l,m_l}(\theta, \phi) \otimes |m_s = \pm \frac{1}{2}\rangle$  (voir éq. (II-20.193)).

1. Comment doit-on combiner  $m_l$  et  $m_s$  pour avoir la valeur propre  $m\hbar$  pour  $J_z$  ?
2. En déduire que la diagonalisation de  $\vec{J}^2$  s'effectue dans un espace de dimension égale à 2 (en préciser une base).
3. En utilisant :
 
$$\vec{J}^2 = \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2L_zS_z + L_+S_- + L_-S_+ \tag{20.5}$$
 trouver la matrice de  $\vec{J}^2$  sur la base déterminée précédemment.
4. Écrire l'équation aux valeurs propres pour  $\vec{J}^2$  et retrouver que les deux seules valeurs possibles de  $j$  sont  $l \pm \frac{1}{2}$ .
5. Trouver effectivement les vecteurs propres, et comparer aux expressions (II-20.193).



1. Pour avoir la valeur propre  $m\hbar$  pour  $J_z$ , il faut prendre  $m_l = m - \frac{1}{2}$  et  $m_s = \frac{1}{2}$ , ou  $m_l = m + \frac{1}{2}$  et  $m_s = -\frac{1}{2}$ .
2. La diagonalisation de  $\vec{J}^2$  s'effectue donc dans un espace de dimension 2, dont une base  $|m_l, m_s\rangle$  est  $|m - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \equiv Y_{lm-\frac{1}{2}} \otimes |+\rangle$ ,  $|m + \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \equiv Y_{lm+\frac{1}{2}} \otimes |-\rangle$ .

3. En utilisant  $\vec{J}^2 = \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2L_z S_z + L_+ S_- + L_- S_+$ , on a :

$$\hbar^{-2} \vec{J}^2 Y_{lm-\frac{1}{2}} \otimes |+\rangle = \left[ l(l+1) + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) + 2 \left( m - \frac{1}{2} \right) \frac{1}{2} \right] Y_{lm-\frac{1}{2}} \otimes |+\rangle + \sqrt{l(l+1) - \left( m - \frac{1}{2} \right) \left( m - \frac{1}{2} + 1 \right)} Y_{lm+\frac{1}{2}} \otimes |-\rangle ,$$

soit :

$$\hbar^{-2} \vec{J}^2 Y_{lm-\frac{1}{2}} \otimes |+\rangle = \left[ l(l+1) + \frac{1}{4} + m \right] Y_{lm-\frac{1}{2}} \otimes |+\rangle + \sqrt{\left( l + \frac{1}{2} \right)^2 - m^2} Y_{lm+\frac{1}{2}} \otimes |-\rangle ;$$

de même :

$$\hbar^{-2} \vec{J}^2 Y_{lm+\frac{1}{2}} \otimes |-\rangle = \left[ l(l+1) + \frac{1}{4} - m \right] Y_{lm+\frac{1}{2}} \otimes |-\rangle + \sqrt{\left( l + \frac{1}{2} \right)^2 - m^2} Y_{lm-\frac{1}{2}} \otimes |+\rangle .$$

On en déduit la matrice de  $\vec{J}^2$  sur cette base :

$$\begin{bmatrix} l(l+1) + \frac{1}{4} + m & \sqrt{\left( l + \frac{1}{2} \right)^2 - m^2} \\ \sqrt{\left( l + \frac{1}{2} \right)^2 - m^2} & l(l+1) + \frac{1}{4} - m \end{bmatrix} \equiv \left[ l(l+1) + \frac{1}{4} \right] 1_2 + \begin{bmatrix} +m & R \\ R & -m \end{bmatrix}$$

avec  $R \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\left( l + \frac{1}{2} \right)^2 - m^2}$ .

4. Les valeurs propres de  $\vec{J}^2$  sont  $l(l+1) + \frac{1}{4} + \lambda_{\pm}$  où les  $\lambda_{\pm}$  sont les valeurs propres de la matrice ci-dessus à droite, soit les solutions de  $\lambda^2 - m^2 - \left[ \left( l + \frac{1}{2} \right)^2 - m^2 \right] = 0$  ; on retrouve bien ainsi les deux valeurs propres  $j = l \pm \frac{1}{2}$
5. Pour la valeur propre  $j = l + \frac{1}{2}$ , les coefficients  $A$  et  $B$  du vecteur propre associé satisfont :

$$\left[ l(l+1) + \frac{1}{4} - \left( l + \frac{1}{2} \right) \left( l + \frac{3}{2} \right) + m \right] A + \sqrt{\left( l + \frac{1}{2} \right)^2 - m^2} B = 0 ,$$

soit :

$$\frac{A}{\sqrt{\left( l + \frac{1}{2} \right)^2 - m^2}} = \frac{B}{l + \frac{3}{2} - m} ,$$

chacune de ces fractions étant égale à une constante  $K$  que l'on obtient par normalisation :  $K^2(2l+1) \left( l + \frac{1}{2} - m \right) = 1$ . Finalement, le vecteur propre normalisé associé à  $j = l + \frac{1}{2}$  est :

$$\frac{\sqrt{l + \frac{1}{2} + m}}{\sqrt{2l+1}} Y_{lm-\frac{1}{2}} |+\rangle + \frac{\sqrt{l + \frac{1}{2} - m}}{\sqrt{2l+1}} Y_{lm+\frac{1}{2}} |-\rangle \equiv \left[ \begin{array}{c} \sqrt{\frac{l + \frac{1}{2} + m}{2l+1}} \\ \sqrt{\frac{l + \frac{1}{2} - m}{2l+1}} \end{array} \right]$$

qui correspond à l'harmonique spinorielle  $\mathcal{Y}_l^{l+\frac{1}{2}m}$ . Le même travail pour la valeur propre  $j = l - \frac{1}{2}$  donne, à une phase près :

$$\mathcal{Y}_l^{l-\frac{1}{2}m} = \sqrt{\frac{l+\frac{1}{2}-m}{2l+1}} Y_{lm-\frac{1}{2}|+} - \sqrt{\frac{l+\frac{1}{2}+m}{2l+1}} Y_{lm+\frac{1}{2}|-} \equiv \begin{bmatrix} \sqrt{\frac{l+\frac{1}{2}-m}{2l+1}} \\ -\sqrt{\frac{l+\frac{1}{2}+m}{2l+1}} \end{bmatrix}.$$

## 20.4 Limite faiblement relativiste de la densité et du courant

En considérant le cas d'une particule libre, trouver la limite faiblement relativiste de la densité  $\rho$  et du courant  $\vec{j}$ . Comparer aux expressions connues dans le cas non-relativiste (éq. (I-9.92)).

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

Pour une particule libre, les solutions à énergie positive sont :

$$|\psi_{+,+1}^{(\vec{k})}(\vec{r})\rangle = \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{\sqrt{\cosh\phi}} \begin{bmatrix} \cosh\frac{\phi}{2} \\ 0 \\ \sinh\frac{\phi}{2} \\ 0 \end{bmatrix}, \quad |\psi_{+,-1}^{(\vec{k})}(\vec{r})\rangle = \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{\sqrt{\cosh\phi}} \begin{bmatrix} 0 \\ \cosh\frac{\phi}{2} \\ 0 \\ -\sinh\frac{\phi}{2} \end{bmatrix},$$

où  $p = mc \sinh \phi$ ,  $E = mc^2 \cosh \phi$ , l'axe de quantification Oz étant choisi suivant l'impulsion  $\vec{p}$ , laquelle est une constante du mouvement, égale à  $\hbar\vec{k}$ . Dans la limite faiblement relativiste ( $\phi \ll 1$ ), on obtient :

$$|\psi_{+,+1}^{(\vec{k})}(\vec{r})\rangle = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ \frac{\phi}{2} \\ 0 \end{bmatrix} + \mathcal{O}(\phi^2), \quad |\psi_{+,-1}^{(\vec{k})}(\vec{r})\rangle = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ -\frac{\phi}{2} \end{bmatrix} + \mathcal{O}(\phi^2).$$

Pour une particule d'hélicité positive (associée à l'état de spin +), décrite par  $|\psi_{+,+1}^{(\vec{k})}(\vec{r})\rangle$ , la densité est donc :

$$\rho_{+1} = \left( \left[ e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad 0 \quad \frac{\phi}{2} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad 0 \right] + \mathcal{O}(\phi^2) \right) \left( \begin{bmatrix} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \\ 0 \\ \frac{\phi}{2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \\ 0 \end{bmatrix} + \mathcal{O}(\phi^2) \right),$$

et est bien une constante à  $\mathcal{O}(\phi^2)$  près. Quant au courant  $\vec{j} = c \langle \Psi | \vec{\alpha} | \Psi \rangle$ , il vaut :

$$\vec{j} = c \left( \left[ e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad 0 \quad \frac{\phi}{2} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad 0 \right] + \mathcal{O}(\phi^2) \right) \vec{\alpha} \left( \begin{bmatrix} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \\ 0 \\ \frac{\phi}{2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \\ 0 \end{bmatrix} + \mathcal{O}(\phi^2) \right);$$

en délaissant les termes  $\mathcal{O}(\phi^2)$ , il vient :

$$\vec{j} = c \begin{bmatrix} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} & 0 & \frac{\phi}{2}e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \\ 0 \\ \frac{\phi}{2}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \\ 0 \end{bmatrix} ;$$

soit :

$$\vec{j} = c \begin{bmatrix} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} & 0 \end{bmatrix} \vec{\sigma} \begin{bmatrix} \frac{\phi}{2}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \\ 0 \end{bmatrix} + c \begin{bmatrix} \frac{\phi}{2}e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} & 0 \end{bmatrix} \vec{\sigma} \begin{bmatrix} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \\ 0 \end{bmatrix} .$$

Les deux matrices  $\sigma_x$  et  $\sigma_y$  donnent une contribution nulle ; pour  $\sigma_z$ , on trouve :

$$j_z = c \begin{bmatrix} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\phi}{2}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \\ 0 \end{bmatrix} + c \begin{bmatrix} \frac{\phi}{2}e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \\ 0 \end{bmatrix} = c\phi = \frac{p}{m} + \mathcal{O}(\phi^2) .$$

$p$  est le module de l'impulsion  $\vec{p}$  définissant l'axe  $Oz$ , de sorte que l'on retrouve bien dans cette limite  $\vec{j} = \langle \frac{\vec{p}}{m} \rangle$ , soit (en représentation- $q$ )  $\vec{j} = -\frac{i\hbar}{m} \int \Psi^* \vec{\nabla} \Psi d^3r$  ; avec des conditions aux limites appropriées, ceci est bien égal à  $\frac{\hbar}{2im} (\Psi^* \vec{\nabla} \Psi - \Psi \vec{\nabla} \Psi^*)$ , comme il se doit.

## 20.5 Correction de Darwin

Il s'agit de détailler le passage du Hamiltonien donné en (II-20.146) à l'opérateur effectif défini juste après, (II-20.147). La méthode consiste à trouver les corrections d'énergie en les identifiant à leur valeur moyenne dans les états non-relativistes. Comme on le verra au chapitre 23, ceci est la règle de base, s'agissant d'un niveau non-dégénéré, pour trouver les corrections au premier ordre en théorie des perturbations stationnaires.

En désignant par  $\langle \dots \rangle$  une telle valeur moyenne, l'énergie d'un certain état non dégénéré prend la forme :

$$E_{tr} = E_{c=\infty} - \frac{1}{8m^3c^2} \langle \vec{p}^4 \rangle - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \left\langle \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} \right\rangle + \dots \quad (20.6)$$

où les ... désignent la correction de spin-orbite. Dans la suite, on ne considère que le terme  $\propto \langle \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} \rangle$ , dont il s'agit de montrer qu'il agit comme le terme de Darwin :

$$V_{\text{Darwin}} = \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \Delta V(r) \quad (20.7)$$

où  $\Delta$  désigne le Laplacien et  $V(r)$  l'énergie potentielle électrostatique de l'électron dans le champ du noyau (proton).

1. Montrer que  $rV'' + 2V' = 0$ .

2. Écrire l'expression formelle de la valeur moyenne  $\langle \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} \rangle$  dans un état d'ordre zéro (strictement non-relativiste)  $\psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ .

3. En effectuant des intégrations par parties, montrer que cette moyenne est égale à :

$$\left\langle \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} \right\rangle = -\frac{1}{2} e'^2 [R_{nl}(0)]^2 . \quad (20.8)$$

4. Écrire l'équation de Poisson satisfaite par le potentiel électrostatique du noyau,  $U(r)$ , et en déduire l'équation pour l'énergie potentielle  $V(r)$ .
5. En déduire que la correction coïncide avec le terme effectif de Darwin défini en (II-20.254), et que, en vue d'un tel traitement perturbatif, les deux Hamiltoniens (II-20.246) et (II-20.247) sont équivalents.

===== ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? =====

1. Avec  $V(r) = -\frac{e'^2}{r}$ , on a  $V'(r) = \frac{e'^2}{r^2}$ ,  $V''(r) = -2\frac{e'^2}{r^3} = -\frac{2}{r}V'(r)$ , soit  $rV'' + 2V' = 0$ .
2. L'expression formelle de la valeur moyenne  $\left\langle \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} \right\rangle$  dans un état d'ordre zéro (strictement non-relativiste)  $\psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$  est :

$$\int_0^{+\infty} r^2 dr R_{nl}(r) \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} R_{nl}(r) ;$$

posant  $R_{nl}(r) = \frac{1}{r} u_{nl}(r)$ , ceci s'écrit :

$$-\int_0^{+\infty} \frac{1}{r} u_{nl}^2(r) V'(r) dr + \int_0^{+\infty} u_{nl}(r) u'_{nl}(r) V'(r) dr .$$

3. L'intégrale en  $u_{nl} u'_{nl}$  se transforme par une intégration par parties en :

$$\frac{1}{2} u_{nl}^2(r) V'(r) \Big|_0^{+\infty} - \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} u_{nl}^2 V''(r) dr ;$$

comme  $u_{nl}(r)$  se comporte comme  $r^{l+1}$  près de l'origine et que  $V' \propto r^{-2}$ , le terme tout intégré est nul sauf si  $l = 0$  ; il vaut précisément  $-\frac{e'^2}{2} R_{nl}^2(0)$ . Au total, la moyenne  $\left\langle \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} \right\rangle$  est égale à :

$$\left\langle \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} \right\rangle = \int_0^{+\infty} \left( -\frac{1}{r} u_{nl}^2 V' - \frac{1}{2} u_{nl}^2 V'' \right) dr - \frac{e'^2}{2} R_{nl}^2(0) ;$$

l'intégrale est nulle puisque  $rV'' + 2V' = 0$ , et il reste  $\left\langle \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} \right\rangle = -\frac{e'^2}{2} R_{nl}^2(0)$ , d'où l'on déduit  $-\frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \left\langle \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} \right\rangle = \frac{\hbar^2 e'^2}{8m^2 c^2} R_{nl}^2(0)$ . Comme ce terme n'est différent de zéro que si  $l = 0$ , auquel cas la partie angulaire de  $\psi_{nlm}(\vec{r})$  se réduit à  $Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ , on peut finalement écrire :

$$-\frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \left\langle \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} \right\rangle = \frac{\hbar^2 e'^2}{8m^2 c^2} 4\pi \psi_{nlm}^2(0) . \quad (20.9)$$

4. L'équation de Poisson satisfaite par le potentiel électrostatique  $U(r)$  du noyau est  $\Delta U = -\frac{1}{\epsilon_0} |e| \delta(\vec{r})$  ; comme  $V(r) = eU(r)$  et avec toujours  $e^2 = 4\pi\epsilon_0 e'^2$ , il vient :

$$\Delta V(r) = 4\pi e'^2 \delta(\vec{r}) .$$

5. La valeur moyenne (20.9) peut aussi s'écrire  $\frac{\hbar^2 e'^2}{8m^2 c^2} 4\pi \delta(\vec{r}) \psi_{nlm}^2(\vec{r})$ , expression qui, en vertu de  $\Delta V(r) = 4\pi e'^2 \delta(\vec{r})$ , coïncide avec  $\frac{\hbar^2 e'^2}{8m^2 c^2} \Delta V(r) \psi_{nlm}^2(\vec{r})$ .

Au total, le terme effectif de Darwin, défini comme  $\frac{\hbar^2}{8m^2 c^2} \Delta V$ , donne bien la même correction et peut, de façon *ad hoc*, être substitué à  $-\frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r}$  dans un Hamiltonien effectif traité en perturbation.

## 20.6 Ordres de grandeur des corrections relativistes

En l'absence de champ magnétique, la limite faiblement relativiste de l'équation de Dirac produit le Hamiltonien suivant pour l'hydrogène<sup>2</sup> :

$$H_{\text{fr}} = H_0 - \frac{p^4}{8m^3 c^2} + a(r) \vec{L} \cdot \vec{S} + \frac{\hbar^2}{8m^2 c^2} \Delta V(r) , \quad (20.10)$$

où :

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r) , \quad V(r) = -\frac{e'^2}{r} , \quad a(r) = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} , \quad (20.11)$$

et où  $\Delta$  désigne le Laplacien dans  $\mathbb{R}^3$ . Dans la suite, on désigne par  $E_n$  les énergies des états  $|nLM_L S M_S\rangle$  de la théorie non relativiste :

$$E_n = -\frac{me'^4}{2n^2 \hbar^2} = -\frac{\alpha^2}{2n^2} mc^2 \simeq -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV} . \quad (20.12)$$

$\alpha$  désigne la constante de structure fine ( $\alpha = \frac{e'^2}{\hbar c} \simeq \frac{1}{137}$ ).

Dans l'expression (20.10), le terme en  $p^4$  vient de la "variation de la masse" ; le dernier terme, appelé *terme de contact de Darwin*, peut être interprété comme une non-localité de l'interaction noyau - électron, impliquant un petit volume de l'ordre de  $\lambda_C^3$ , où  $\lambda_C$  est la longueur d'onde Compton de l'électron. Enfin, le terme en  $\vec{L} \cdot \vec{S}$  représente l'interaction spin-orbite, dont on sait qu'elle donne des corrections d'ordre  $\alpha^2$  relativement aux énergies obtenues dans la limite  $c = +\infty$ .

1. Par le théorème du Viriel, l'énergie cinétique de l'électron est du même ordre de grandeur que  $E_n$ . En déduire que :

$$\frac{p^4}{8m^3 c^2} \sim \alpha^2 E_n . \quad (20.13)$$

<sup>2</sup>à la constante additive  $mc^2$  près.



Il reste à calculer la correction de masse ; on peut partir de :

$$\frac{p^4}{8m^3c^2} = \frac{1}{2mc^2} \left( \frac{p^2}{2m} \right)^2 = \frac{1}{2mc^2} \left( H_0 + \frac{e'^2}{r} \right)^2 ,$$

d'où la valeur moyenne dans tout état propre  $\psi_{nlm}$  de  $H_0$  :

$$\left\langle \frac{p^4}{8m^3c^2} \right\rangle_{nlm} = \frac{1}{2mc^2} \left\langle H_0^2 + \frac{e'^4}{r^2} + H_0 \frac{e'^2}{r} + \frac{e'^2}{r} H_0 \right\rangle_{nlm} ,$$

soit, puisque  $\psi_{nlm}$  est propre de  $H_0$  :

$$\left\langle \frac{p^4}{8m^3c^2} \right\rangle_{nlm} = \frac{1}{2mc^2} \left( E_n^2 + e'^4 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nlm} + 2E_n e'^2 \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nlm} \right) .$$

Par le théorème du Viriel,  $-\left\langle \frac{e'^2}{r} \right\rangle_{nlm} = 2E_n$ , d'où :

$$\left\langle \frac{p^4}{8m^3c^2} \right\rangle_{nlm} = \frac{1}{2mc^2} \left( -3E_n^2 + e'^4 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nlm} \right) ;$$

en particulier pour le fondamental  $\psi_{100}$  :

$$\left\langle \frac{p^4}{8m^3c^2} \right\rangle_{100} = \frac{1}{2mc^2} \left( -3E_1^2 + e'^4 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{100} \right) .$$

Par ailleurs, on a :

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{100} = \frac{4}{a_0^3} \int_0^{+\infty} r^2 dr e^{-r/a_0} \frac{1}{r^2} e^{-r/a_0} = \frac{2}{a_0^3} .$$

Au total, on obtient  $\left\langle \frac{p^4}{8m^3c^2} \right\rangle_{100} = \frac{5}{8} \alpha^4 mc^2$ , donnant pour l'énergie fondamentale :

$$E_{1^2S_{1/2}} = -\frac{1}{2} \alpha^2 \left( 1 + \frac{\alpha^2}{4} \right) mc^2$$

en accord avec l'expression obtenue en développant en  $\alpha^2$  l'expression déduite de la théorie de Dirac (voir éq. (II-20.219)).

Calculons maintenant l'ensemble des corrections pour les états  $n = 2$ , en nombre égal à  $2(2)^2 = 8$ , tous dégénérés dans la théorie non-relativiste, en raison notamment de la dégénérescence accidentelle du champ Coulombien. Le terme de Darwin donne une correction non-nulle seulement pour l'état S,  $\psi_{200}$ , dont la partie radiale est  $R_{20} = 2(2a_0)^{-3/2} \left( 1 - \frac{r}{2a_0} \right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$ , correction égale à  $\frac{\pi e'^2 \hbar^2}{2m^2 c^3} \frac{4}{(2a_0)^3} \frac{1}{4\pi} = \frac{1}{16} \alpha^4 mc^2$ .

En ce qui concerne le terme en  $p^4$ , on a :

$$\left\langle \psi_{200} \left| \frac{p^4}{8m^3c^2} \right| \psi_{200} \right\rangle = \frac{1}{2m^2c^2} \left[ -3 \left( \frac{\alpha^2}{8} mc^2 \right)^2 + e'^4 \left\langle \psi_{200} \left| \frac{1}{r^2} \right| \psi_{200} \right\rangle \right] ;$$

l'élément de matrice est :

$$\left\langle \psi_{200} \left| \frac{1}{r^2} \right| \psi_{200} \right\rangle = \int_0^{+\infty} r^2 dr \frac{4}{(2a_0)^3} \frac{1}{r^2} \left( 1 - \frac{r}{2a_0} \right)^2 e^{-2\frac{r}{2a_0}} = \frac{1}{4e'^4} (\alpha^2 mc^2)^2 ,$$

$$\text{d'où } \langle \frac{p^4}{8m^3c^2} \rangle_{200} = \frac{13}{128} \alpha^4 mc^2.$$

La correction de spin-orbite étant nulle pour l'état S, le déplacement total de l'état 2S est donc  $(\frac{1}{16} - \frac{13}{128})\alpha^4 mc^2 = -\frac{5}{128}\alpha^4 mc^2$ , d'où :

$$\Delta E_{2^2S_{1/2}} = -\frac{5}{128} \alpha^4 mc^2 \quad E_{2^2S_{1/2}} = -\frac{1}{8} \alpha^2 (1 + \frac{5\alpha^2}{16}) mc^2$$

C'est aussi ce que donne le développement de l'expression (II-20.219) en puissances de  $\alpha^2$  :

$$E_{2^2S_{1/2}} = \sqrt{\frac{1}{2}(1 + \sqrt{1 - \alpha^2})} - mc^2 = -\frac{\alpha^2}{8} (1 + \frac{5}{16}\alpha^2 + \frac{21}{128}\alpha^4 + \dots) mc^2.$$

Pour l'état 2P, il n'y a pas de correction de Darwin ; le terme en  $p^4$  est scalaire et a maintenant pour moyenne :

$$\langle \psi_{21m} | \frac{p^4}{8m^3c^2} | \psi_{21m} \rangle = \langle Y_{1m} | Y_{1m} \rangle \langle R_{21} | \frac{p^4}{8m^3c^2} | R_{21} \rangle ;$$

l'intégrale radiale est :

$$\langle R_{21} | \frac{p^4}{8m^3c^2} | R_{21} \rangle = \frac{1}{2mc^2} \left[ -3 \left( \frac{\alpha^2}{2 \times 2^2} mc^2 \right)^2 + e'^4 \langle R_{21} | \frac{1}{r^2} | R_{21} \rangle \right].$$

Avec :

$$\langle R_{21} | \frac{1}{r^2} | R_{21} \rangle = \frac{1}{24a_0^3} \int_0^{+\infty} r^2 dr \frac{r^2}{a_0^2} e^{-2\frac{r}{a_0}} \frac{1}{r^2} = \frac{1}{12a_0^2},$$

$$\text{on trouve } \langle \frac{p^4}{8m^3c^2} \rangle_{21m} = \frac{1}{2} \alpha^4 mc^2 \left( -\frac{3}{64} + \frac{1}{12} \right) = \frac{7}{384} \alpha^4 mc^2.$$

La correction de spin-orbite n'est pas nulle pour la variété 2P ; elle s'obtient en écrivant d'abord  $\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2)$ , et en raisonnant d'emblée avec les états propres de  $(\vec{J}^2, J_z, \vec{L}^2, \vec{S}^2)$ , que l'on forme selon la méthode habituelle.  $J$  prend ses valeurs entre  $L - S$  et  $L + S$ , soit  $J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ . La composante de l'état de plus haute multiplicité  $J = \frac{3}{2}$  est le seul vecteur ayant  $M \stackrel{\text{def}}{=} m + m_s = \frac{3}{2}$ , soit  $R_{21} Y_{11} \otimes | + \frac{1}{2} \rangle$ . Toutes les composantes  $M = -\frac{3}{2}, \dots, +\frac{3}{2}$  donnent la même valeur moyenne pour l'opérateur scalaire  $\vec{L} \cdot \vec{S}$ , que l'on peut calculer justement avec la composante  $M = \frac{3}{2}$  ci-dessus ; en définitive, la correction de spin-orbite pour le multiplet  $J = \frac{3}{2}$  est :

$$\langle \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S} \rangle_{J=3/2} = \frac{e'^2}{2m^2c^2} \langle R_{21} | \frac{1}{r^3} | R_{21} \rangle \frac{\hbar^2}{2} \left[ \frac{3}{2} \left( \frac{3}{2} + 1 \right) - 1(1+1) - \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) \right] ;$$

l'intégrale radiale est :

$$\langle R_{21} | \frac{1}{r^3} | R_{21} \rangle = \frac{1}{24a_0^3} \int_0^{+\infty} r^2 dr \frac{r^2}{a_0^2} e^{-2\frac{r}{a_0}} \frac{1}{r^3} = \frac{1}{24a_0^3},$$

et finalement :

$$\langle \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S} \rangle_{J=3/2} = \frac{1}{96} \alpha^4 mc^2.$$

L'ensemble des corrections pour l'état  $1^2P_{3/2}$  vaut donc  $(-\frac{7}{384} + \frac{1}{96})\alpha^4 mc^2$  soit  $-\frac{1}{128}\alpha^4 mc^2$ , d'où, à cet ordre :

$$\Delta E_{1^2P_{3/2}} = -\frac{1}{128}\alpha^4 mc^2 \quad E_{1^2P_{3/2}} = -\frac{\alpha^2}{8}\left(1 + \frac{\alpha^2}{16}\right)mc^2$$

Pour calculer la correction de spin-orbite pour l'autre multiplet,  $J = \frac{1}{2}$ , il suffit de déterminer l'une de ses composantes, par exemple celle ayant  $M = +\frac{1}{2}$ . On peut l'obtenir comme le vecteur orthogonal à la composante  $M = \frac{1}{2}$  du multiplet  $J = \frac{3}{2}$ , qui s'écrit immédiatement en faisant agir  $J_- = L_- + S_-$  sur  $R_{21}Y_{11} \otimes |+\frac{1}{2}\rangle \equiv |\frac{3}{2}\frac{3}{2}\rangle$ ; on a d'une part :

$$J_- R_{21}Y_{11} \otimes |+\frac{1}{2}\rangle = \hbar\sqrt{\frac{3}{2}\left(\frac{3}{2}+1\right) - \frac{3}{2}\left(\frac{3}{2}-1\right)}\left|\frac{3}{2}\frac{1}{2}\right\rangle = \hbar\sqrt{3}\left|\frac{3}{2}\frac{1}{2}\right\rangle ;$$

d'autre part :

$$\begin{aligned} (L_- + S_-)R_{21}Y_{11} \otimes |+\frac{1}{2}\rangle &= \hbar\sqrt{1(1+1) - 1(1-1)}R_{21}Y_{10} \otimes |+\frac{1}{2}\rangle + \\ &\quad \hbar\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}-1\right)}R_{21}Y_{11} \otimes |-\frac{1}{2}\rangle \\ &= \hbar\left(\sqrt{2}R_{21}Y_{10} \otimes |+\frac{1}{2}\rangle + R_{21}Y_{11} \otimes |-\frac{1}{2}\rangle\right) . \end{aligned}$$

On en déduit  $|J = \frac{3}{2}, M = \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(\sqrt{2}R_{21}Y_{10} \otimes |+\frac{1}{2}\rangle + R_{21}Y_{11} \otimes |-\frac{1}{2}\rangle)$  et, par orthogonalité, le vecteur  $|J = \frac{1}{2}, M = \frac{1}{2}\rangle$  (à une phase près) :

$$\left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\sqrt{2}R_{21}Y_{10} \otimes |+\frac{1}{2}\rangle - R_{21}Y_{11} \otimes |-\frac{1}{2}\rangle\right) .$$

La valeur moyenne de l'interaction spin-orbite dans cet état est :

$$\frac{e'^2}{2m^2c^2} \frac{1}{3} \left[ R_{21} \left( \sqrt{2}Y_{10} \otimes \langle +\frac{1}{2} | - Y_{11} \otimes \langle -\frac{1}{2} | \right) \right] \frac{\vec{L} \cdot \vec{S}}{r^3} \left[ R_{21} \left( \sqrt{2}Y_{10} \otimes |+\frac{1}{2}\rangle - Y_{11} \otimes |-\frac{1}{2}\rangle \right) \right] ;$$

L'opérateur  $\vec{L} \cdot \vec{S}$  donne le facteur  $\frac{\hbar^2}{2} \left[ \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) - 1(1+1) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) \right] = -\hbar^2$ . Les termes croisés sont nuls par orthogonalité sur les spins, et il reste le facteur  $((\sqrt{2})^2 + 1^2)\langle R_{21} | r^{-3} | R_{21} \rangle = 3 \frac{1}{24a_0^3}$ . Finalement, la correction de spin-orbite pour le multiplet  $J = \frac{1}{2}$  vaut  $\frac{e'^2}{2m^2c^2} \frac{1}{3} (-\hbar^2) \frac{3}{24a_0^3} \alpha^4 mc^2 = -\frac{1}{48}\alpha^4 mc^2$ , de sorte que l'ensemble des corrections relativistes à cet ordre vaut  $(-\frac{7}{384} - \frac{1}{48})\alpha^4 mc^2$  soit  $-\frac{5}{128}\alpha^4 mc^2$ , qui se trouve être strictement égal au déplacement de l'état  $2^2S_{1/2}$ . En définitive :

$$\Delta E_{1^2P_{1/2}} = -\frac{5}{128}\alpha^4 mc^2 \quad E_{1^2P_{1/2}} = -\frac{\alpha^2}{8}\left(1 + \frac{5\alpha^2}{16}\right)mc^2$$

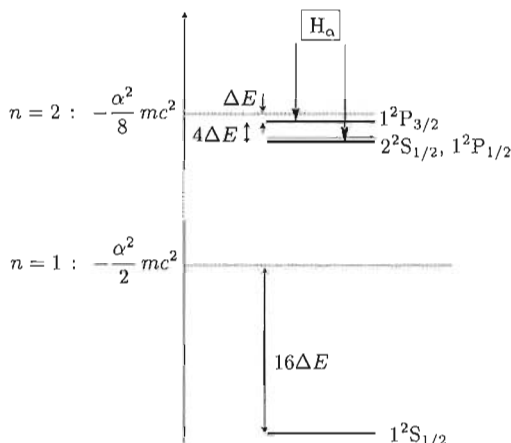


Figure 20.1: Corrections relativistes des deux premiers niveaux de l'hydrogène.  $\Delta E$  est l'énergie  $\frac{1}{128}\alpha^4 mc^2 \simeq 1,132 \times 10^{-5} \text{ eV}$ , soit  $\frac{\Delta E}{hc} \simeq 9,131 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ , ou encore  $\frac{\Delta E}{h} \simeq 2737 \text{ MHz}$ . Les deux flèches verticales symbolisent les points d'arrivée des deux transitions donnant lieu au doublet  $H_\alpha$  ( $n=3 \rightarrow n=2$ ), dont les composantes sont séparées de  $4\Delta E$  environ, soit  $0,365 \text{ cm}^{-1}$ . Les deux niveaux  $1^2P_{1/2}$  et  $1^2P_{3/2}$  sont aussi les points de départ du doublet de Lyman  $L_\alpha$ , dans l'UV, correspondant à la transition  $n=2 \rightarrow n=1$ . Le trait fin au-dessus du couple  $(2^2S_{1/2}, 1^2P_{1/2})$  rappelle que les corrections radiatives lèvent la dégénérescence (voir Tome II, p. 899).

La figure 20.1 résume schématiquement ces résultats. Rappelons que la dégénérescence  $2^2S_{1/2}, 1^2P_{1/2}$  est levée par les corrections radiatives provoquant le *Lamb shift*, le niveau  $2^2S_{1/2}$  s'élevant au-dessus de  $1^2P_{1/2}$  de 1060 MHz environ (voir Tome II, p. 899). Par ailleurs, on note la décroissance toute naturelle des corrections quand  $n$  augmente.

## 20.7 Mesure de l'anomalie magnétique de l'électron

Le moment magnétique de l'électron (charge  $e$ , masse  $m$ ),  $\vec{\mu}$ , est relié à son spin  $\vec{S}$  par :

$$\vec{\mu} = g_e \frac{e}{2m} \vec{S} . \quad (20.15)$$

Alors que la théorie de Dirac donne  $g_e = 2$ , l'expérience montre que  $g_e \gtrsim 2$  ; pour cette raison, on pose  $g_e = 2(1 + a)$ , de sorte que :

$$\vec{\mu} = (1 + a) \frac{e}{m} \vec{S} \equiv \gamma \vec{S} , \quad (20.16)$$

où  $\gamma$  est le facteur gyromagnétique de l'électron.  $a$  est petit devant l'unité, de l'ordre de la constante de structure fine  $\alpha$  ; plus précisément, on sait que :

$$a = \frac{\alpha}{2\pi} + \mathcal{O}(\alpha^2) , \quad \frac{\alpha}{2\pi} \simeq 1,16 \times 10^{-3} . \quad (20.17)$$

Il s'agit de voir comment l'étude de la dynamique de l'électron en présence d'un champ magnétique uniforme et statique  $\vec{B}$  parallèle à l'axe  $Oz$  permet de déterminer l'anomalie  $a$ . On introduira la pulsation-cyclotron  $\omega$  définie comme :

$$\omega = \frac{eB}{m} . \tag{20.18}$$

1. (a) Comment s'exprime la vitesse  $\vec{v}$  de l'électron en fonction de  $\vec{p}$  et  $\vec{A}$  ?
- (b) Le Hamiltonien de l'électron est :

$$H = \frac{1}{2m} (\vec{p} - e\vec{A})^2 - \gamma B S_z . \tag{20.19}$$

Interpréter les différents termes.

- (c)  $\vec{r}$  désignant le rayon-vecteur de l'électron, on choisit le potentiel-vecteur comme suit :

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{r} . \tag{20.20}$$

Écrire les composantes de  $\vec{A}$ .

- (d) Calculer les commutateurs des composantes de la vitesse entre elles, ainsi que le commutateur  $[\vec{v}, \vec{v}^2]$ .
- (e) En déduire l'équation de Heisenberg<sup>3</sup> pour les trois composantes de  $\vec{v}$ . Montrer que l'équation du mouvement de la vitesse  $\vec{v}$  peut se mettre sous la forme :

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \blacksquare (\vec{\sigma} \times \vec{B}) . \tag{20.21}$$

Que sont  $\blacksquare$  et  $\vec{\sigma}$  ? Décrire le mouvement de  $\vec{v}$ .

- (f) Reprendre les points de la question précédente pour le spin  $\vec{S}$ .
  - (g) Que serait le mouvement conjoint de  $\vec{v}$  et  $\vec{S}$  si  $a$  était nul ?
2. Les résultats précédents conduisent à s'intéresser à la quantité  $\vec{S} \cdot \vec{v}$ , qui serait constante dans le temps si  $a$  était nul. Quelle est, avec  $a \neq 0$ , l'équation de Heisenberg pour  $\vec{S} \cdot \vec{v}$  ?

3. Cette dernière équation fait apparaître le produit vectoriel  $\vec{S} \times \vec{v}$ . Un calcul simple montre que :

$$\frac{d}{dt} (\vec{S} \times \vec{v}) = \frac{e}{m} [a(\vec{S} \cdot \vec{v}) \vec{B} - (1+a)(\vec{B} \cdot \vec{v}) \vec{S} + (\vec{B} \cdot \vec{S}) \vec{v}] . \tag{20.22}$$

En déduire une équation différentielle du second ordre pour  $\vec{S} \cdot \vec{v}$ .

4. En remarquant que  $S_z v_z$  est une constante du mouvement, en déduire que, pour un état initial donné, la valeur moyenne de  $\vec{S} \cdot \vec{v}$  est donnée par :

$$\langle \vec{S} \cdot \vec{v} \rangle (t) = A + C \cos(awt + \phi) , \tag{20.23}$$



et enfin  $i\hbar \frac{dv_x}{dt} = [v_x, \frac{1}{2}m\vec{v}^2 - \gamma\mathcal{B}S_z] = 0$ , soit :

$$\dot{v}_x = \omega v_y, \quad \dot{v}_y = -\omega v_x, \quad \dot{v}_z = 0$$

ce que l'on peut écrire vectoriellement :

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \omega \vec{v} \times \vec{e}_z = \omega \vec{v} \times \frac{\vec{\mathcal{B}}}{\mathcal{B}} \equiv \frac{e}{m} \vec{v} \times \vec{\mathcal{B}}$$

où l'on reconnaît la version quantique de  $m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F}$ . C'est une équation gyroscopique :  $\|\vec{v}\|$  est une constante ; la dérivée de  $\vec{v}$  est perpendiculaire à  $\vec{v}$  et  $\vec{\mathcal{B}}$  :  $\vec{v}$  précesse autour du champ à la pulsation  $|\omega|$ .

(f) L'équation de Heisenberg pour le spin est :

$$i\hbar \frac{d\vec{S}}{dt} = [\vec{S}, \frac{1}{2}m\vec{v}^2 - \gamma\mathcal{B}S_z] = -\gamma\mathcal{B}[\vec{S}, S_z],$$

d'où  $i\hbar \dot{S}_x = -\gamma\mathcal{B}(-i\hbar S_y)$ ,  $i\hbar \dot{S}_y = -\gamma\mathcal{B}(+i\hbar S_x)$ ,  $i\hbar \dot{S}_z = 0$ , avec  $\gamma = (1+a)\frac{e}{m}$ ,  $\gamma\mathcal{B} = \omega(1+a)$ , soit :

$$\frac{d\vec{S}}{dt} = \omega(1+a) \vec{S} \times \vec{e}_z = \omega(1+a) \vec{S} \times \frac{\vec{\mathcal{B}}}{\mathcal{B}} \equiv (1+a) \frac{e}{m} \vec{S} \times \vec{\mathcal{B}}$$

(g) Si  $a$  était nul, les deux vecteurs tourneraient "en bloc" autour du champ, gardant notamment entre eux un angle constant.

On remarque par ailleurs que les dynamiques des vecteurs  $\vec{v}$  et  $\vec{S}$  sont découplées l'une de l'autre, en raison du fait que  $H$  est une somme de deux opérateurs agissant chacun exclusivement sur l'un des deux types de degrés de liberté ; la présence d'un champ *inhomogène*  $\vec{\mathcal{B}}(\vec{r})$ , ou une masse effective dépendant du spin<sup>4</sup> introduirait un couplage explicite spin - espace. Ici, les opérateurs  $\vec{v}$  et  $\vec{S}$  (dans l'image de Heisenberg) commutent donc à tout instant, ce qui justifie notamment d'utiliser (sans complications relatives à l'ordre des facteurs) les formules habituelles de l'analyse vectorielle (comme celle du double produit vectoriel, voir ci-dessous).

2. L'équation de Heisenberg pour  $\vec{S} \cdot \vec{v}$  est :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \vec{S} \cdot \vec{v} = [\vec{S} \cdot \vec{v}, H] = [\vec{S}, H] \cdot \vec{v} + \vec{S} \cdot [\vec{v}, H] = i\hbar \frac{d\vec{S}}{dt} \cdot \vec{v} + i\hbar \vec{S} \cdot \frac{d\vec{v}}{dt},$$

d'où  $\frac{d}{dt} \vec{S} \cdot \vec{v} = \frac{d\vec{S}}{dt} \cdot \vec{v} + \vec{S} \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{e}{m}(1+a)(\vec{S} \times \vec{\mathcal{B}}) \cdot \vec{v} + \frac{e}{m} \vec{S} \cdot (\vec{v} \times \vec{\mathcal{B}})$ . Comme :

$$(\vec{S} \times \vec{\mathcal{B}}) \cdot \vec{v} = \vec{S} \cdot (\vec{\mathcal{B}} \times \vec{v}) = -\vec{S} \cdot (\vec{v} \times \vec{\mathcal{B}}) = -(\vec{S} \times \vec{v}) \cdot \vec{\mathcal{B}} = -\vec{\mathcal{B}} \cdot (\vec{S} \times \vec{v}),$$

<sup>4</sup>Il peut s'agir par exemple d'un électron dans une bande d'énergie fortement dispersée, en présence d'un champ magnétique intense. Un tel électron situé au niveau de Fermi possède une masse effective dépendant de la valeur  $\uparrow$  ou  $\downarrow$  de son spin.

il vient :

$$\boxed{\frac{d}{dt} \vec{S} \cdot \vec{v} = -\frac{e}{m} a \vec{B} \cdot (\vec{S} \times \vec{v})} \quad (20.24)$$

3. Compte tenu des équations du mouvement pour  $\vec{S}$  et  $\vec{v}$ , on a :

$$\frac{d}{dt} (\vec{S} \times \vec{v}) = \frac{e}{m} \left[ (1+a) (\vec{S} \times \vec{B}) \times \vec{v} + \vec{S} \times (\vec{v} \times \vec{B}) \right].$$

En utilisant la formule  $(\vec{U} \times \vec{V}) \times \vec{W} = (\vec{W} \cdot \vec{U}) \vec{V} - (\vec{V} \cdot \vec{W}) \vec{U}$ , on obtient la formule donnée dans l'énoncé :

$$\frac{d}{dt} (\vec{S} \times \vec{v}) = \frac{e}{m} [a(\vec{S} \cdot \vec{v}) \vec{B} - (1+a)(\vec{B} \cdot \vec{v}) \vec{S} + (\vec{B} \cdot \vec{S}) \vec{v}].$$

Dérivant (20.24) membre à membre :

$$\frac{d^2}{dt^2} \vec{S} \cdot \vec{v} = -\frac{e^2}{m^2} a \vec{B} \cdot [a(\vec{S} \cdot \vec{v}) \vec{B} - (1+a)(\vec{B} \cdot \vec{v}) \vec{S} + (\vec{B} \cdot \vec{S}) \vec{v}],$$

qui donne après développement :

$$\boxed{\frac{d^2}{dt^2} \vec{S} \cdot \vec{v} = -(a\omega)^2 \vec{S} \cdot \vec{v} + (a\omega)^2 S_z v_z}$$

4. Comme  $\vec{S}$  et  $\vec{v}$  ont un mouvement de précession, le produit  $S_z v_z$  est une constante du mouvement ; l'équation différentielle précédente s'explique en :

$$\frac{d^2}{dt^2} (S_x v_x + S_y v_y) = -(a\omega)^2 (S_x v_x + S_y v_y),$$

et donne  $S_x v_x + S_y v_y = \mathcal{A} \cos a\omega t + \mathcal{B} \sin a\omega t$ , où  $\mathcal{A}$  et  $\mathcal{B}$  sont des opérateurs jouant le rôle de constantes d'intégration. Prenant la valeur moyenne sur un état initial quelconque prescrit, on obtient une expression du type :

$$\boxed{\langle \vec{S} \cdot \vec{v} \rangle = C + A \cos(a\omega t + \phi)}$$

5. On a  $\frac{a|e|\mathcal{B}}{m} T = 2\pi$  ; la mesure de la période  $T \simeq 3 \mu\text{s}$  permet de calculer numériquement  $a$ . Avec  $\mathcal{B} = 0,0094 \text{ T}$ , on a :

$$a = \frac{2\pi m}{|e|\mathcal{B}T} \simeq \frac{2\pi \times 9 \times 10^{-31}}{1,6 \times 10^{-19} \times 9,4 \times 10^{-3} \times 3 \times 10^{-6}} \simeq 1,2 \times 10^{-3},$$

valeur qui est assez proche de  $\frac{\alpha}{2\pi} \simeq 1,16 \times 10^{-3}$ .

## 20.8 Transformation de Foldy - Wouthuysen

La transformation de Foldy - Wouthuysen [32] est une méthode systématique pour, partant de l'équation de Dirac, engendrer les corrections relativistes sous forme d'un développement en puissances (entières) du petit paramètre  $v/c$ . Il s'agit ici simplement de comprendre le principe de cette approche, et aussi de se familiariser un peu avec l'algèbre des matrices  $\vec{\alpha}$  et  $\beta$  de Dirac ; pour plus de détails, on peut consulter [50], section XX-V.

Partant de  $H_D|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ , où  $H_D$  est défini en (II-20.147), la méthode consiste à poser  $|\Psi'\rangle \stackrel{\text{déf}}{=} U|\Psi\rangle$ , où  $U$  est une certaine transformation, pour écrire l'équation aux vecteurs propres sous la forme :

$$H'_D|\Psi'\rangle = E|\Psi'\rangle, \quad H'_D \stackrel{\text{déf}}{=} UH_DU^{-1}. \quad (20.25)$$

1. On choisit :

$$U \stackrel{\text{déf}}{=} e^{\Omega}, \quad \Omega \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\beta\vec{\alpha}\cdot\vec{p}}{2mc}, \quad (20.26)$$

où  $\vec{\alpha}$  et  $\beta$  sont les opérateurs de Dirac, et où  $\vec{p}$  est le moment conjugué. Montrer que  $U$  est une transformation unitaire.

2. Montrer que  $U$  s'écrit :

$$U = u_0(p) \mathbf{1}_4 + u(p) \beta\vec{\alpha}\cdot\vec{p}, \quad (20.27)$$

où  $u_0(p)$  et  $u(p)$  sont des fonctions à déterminer ( $p \stackrel{\text{déf}}{=} \|\vec{p}\|$ ). Utiliser cette forme pour vérifier que  $UU^\dagger = U^\dagger U = \mathbf{1}_4$ .

3. Montrer que si  $B$  et  $A$  anticommulent, on a  $Be^{-A} = e^A B$ . Dans ces conditions, combien vaut  $e^A Be^{-A}$  ?

4. Montrer que  $\beta\vec{\alpha}\cdot\vec{p}$  anticommute avec  $\beta mc^2 + c\vec{\alpha}\cdot\vec{p}$ .

5. En déduire que  $(\beta mc^2 + c\vec{\alpha}\cdot\vec{p})' = e^{2\Omega}(\beta mc^2 + c\vec{\alpha}\cdot\vec{p})$ .

6. Écrire  $(\beta mc^2 + c\vec{\alpha}\cdot\vec{p})'$  en forme linéaire de  $\beta$  et  $\vec{\alpha}\cdot\vec{p}$ .

7. En utilisant le développement (I-13.204) (Tome I, p. 468), obtenir les trois premiers termes de  $V' \stackrel{\text{déf}}{=} UVU^\dagger$ .

8. En déduire, à cet ordre, le Hamiltonien transformé  $H'_D$ , et y reconnaître le terme de Darwin.

===== ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? =====

1. Avec  $U \stackrel{\text{déf}}{=} e^{\Omega}$ ,  $\Omega \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\beta\vec{\alpha}\cdot\vec{p}}{2mc} \stackrel{\text{déf}}{=} \lambda\beta\vec{\alpha}\cdot\vec{p}$ , on a :

$$U^\dagger = \left( e^{\frac{\beta\vec{\alpha}\cdot\vec{p}}{2mc}} \right)^\dagger = e^{\left( \frac{\beta\vec{\alpha}\cdot\vec{p}}{2mc} \right)^\dagger} = e^{\frac{\vec{\alpha}\cdot\vec{p}\beta}{2mc}} = e^{-\frac{\beta\vec{\alpha}\cdot\vec{p}}{2mc}},$$

la dernière égalité venant de  $\vec{\alpha}\beta = -\beta\vec{\alpha}$ . L'opérateur à droite est visiblement  $U^{-1}$ , de sorte que la transformation  $U$  est unitaire.

2. En écrivant les matrices  $4 \times 4$  par blocs  $2 \times 2$ , la représentation standard est :

$$\beta = \begin{bmatrix} \mathbf{1}_2 & 0 \\ 0 & -\mathbf{1}_2 \end{bmatrix}, \quad \vec{\alpha} = \begin{bmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{bmatrix},$$

d'où :

$$\beta \vec{\alpha} = \begin{bmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ -\vec{\sigma} & 0 \end{bmatrix}, \quad \beta \vec{\alpha} \cdot \vec{p} = \begin{bmatrix} 0 & \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ -\vec{\sigma} \cdot \vec{p} & 0 \end{bmatrix}$$

et donc :

$$(\beta \vec{\alpha} \cdot \vec{p})^2 = \begin{bmatrix} 0 & \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ -\vec{\sigma} \cdot \vec{p} & 0 \end{bmatrix}^2 = \begin{bmatrix} -\vec{p}^2 \mathbf{1}_2 & 0 \\ 0 & -\vec{p}^2 \mathbf{1}_2 \end{bmatrix} = -\vec{p}^2 \mathbf{1}_4.$$

On en déduit  $(\beta \vec{\alpha} \cdot \vec{p})^{2n} = (-1)^n \vec{p}^{2n} \mathbf{1}_4$  et  $(\beta \vec{\alpha} \cdot \vec{p})^{2n+1} = (-1)^n \vec{p}^{2n} \beta \vec{\alpha} \cdot \vec{p}$ . En développant l'exponentielle  $e^{\frac{\beta \vec{\alpha} \cdot \vec{p}}{2mc}}$  et en séparant les termes pairs et impairs :

$$e^{\frac{\beta \vec{\alpha} \cdot \vec{p}}{2mc}} = \left[ \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(-1)^n}{(2n)!} \left( \frac{1}{2mc} \right)^{2n} \vec{p}^{2n} \right] \mathbf{1}_4 + \left[ \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)!} \left( \frac{1}{2mc} \right)^{2n+1} \vec{p}^{2n} \right] \beta \vec{\alpha} \cdot \vec{p},$$

ce que l'on peut écrire formellement comme :

$$U = \cos \frac{p}{2mc} \mathbf{1}_4 + \frac{1}{p} \sin \frac{p}{2mc} \beta \vec{\alpha} \cdot \vec{p} \quad (20.28)$$

où  $p = \sqrt{\vec{p}^2} \equiv \|\vec{p}\|$ . On a ainsi  $u_0(p) = \cos \frac{p}{2mc}$ ,  $u(p) = \frac{1}{p} \sin \frac{p}{2mc}$ . Avec cette expression :

$$UU^\dagger = \left( \cos \frac{p}{2mc} \mathbf{1}_4 + \frac{1}{p} \sin \frac{p}{2mc} \beta \vec{\alpha} \cdot \vec{p} \right) \left( \cos \frac{p}{2mc} \mathbf{1}_4 + \frac{1}{p} \sin \frac{p}{2mc} \vec{\alpha} \cdot \vec{p} \beta \right).$$

Dans le développement, les termes croisés se compensent puisque  $\beta \vec{\alpha} + \vec{\alpha} \beta = 0$ . Les termes carrés sont :

$$\cos^2 \frac{p}{2mc} \mathbf{1}_4 + \frac{1}{p^2} \sin^2 \frac{p}{2mc} (\beta \vec{\alpha} \cdot \vec{p}) (\vec{\alpha} \cdot \vec{p} \beta);$$

le produit d'opérateurs vaut :

$$\sum_{u,v=x,y,z} p_u p_v \beta \alpha_u \alpha_v \beta = (-1)^2 \sum_{u,v=x,y,z} p_u p_v \alpha_u \alpha_v \beta^2,$$

et comme  $\beta^2 = \mathbf{1}_4$ , que les  $\alpha_u$  anticommulent et que  $\alpha_u^2 = \mathbf{1}_4$ , la somme de droite vaut  $p^2 \mathbf{1}_4$ , d'où  $UU^\dagger = \cos^2 \frac{p}{2mc} \mathbf{1}_4 + \frac{1}{p^2} \sin^2 \frac{p}{2mc} p^2 \mathbf{1}_4 = \mathbf{1}_4$ .

3. Si  $B$  et  $A$  anticommulent, on a :

$$Be^{-A} = B(1 - A + \frac{1}{2}A^2 + \dots) = B - BA + \frac{1}{2}BA^2 + \dots = B + BA - \frac{1}{2}ABA + \dots =$$

$$B + BA + \frac{1}{2}A^2B + \dots = e^A B.$$

Dans ces conditions,  $e^A B e^{-A} = e^A e^A B = e^{2A} B$ .

4. On a :

$$\begin{aligned}
 (\beta mc^2 + c\vec{\alpha} \cdot \vec{p})\beta\vec{\alpha} \cdot \vec{p} &= mc^2\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + c\vec{\alpha} \cdot \vec{p}\beta\vec{\alpha} \cdot \vec{p} = mc^2\vec{\alpha} \cdot \vec{p} - c\vec{\alpha} \cdot \vec{p}\vec{\alpha} \cdot \vec{p}\beta, \\
 \beta\vec{\alpha} \cdot \vec{p}(\beta mc^2 + c\vec{\alpha} \cdot \vec{p}) &= -\vec{\alpha} \cdot \vec{p}\beta(\beta mc^2 + c\vec{\alpha} \cdot \vec{p}) = -mc^2\vec{\alpha} \cdot \vec{p} - c\vec{\alpha} \cdot \vec{p}\beta\vec{\alpha} \cdot \vec{p} = \\
 &= -mc^2\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + c\vec{\alpha} \cdot \vec{p}\vec{\alpha} \cdot \vec{p}\beta,
 \end{aligned}$$

d'où  $\{\beta mc^2 + c\vec{\alpha} \cdot \vec{p}, \beta\vec{\alpha} \cdot \vec{p}\} = 0$ .

5. Ce dernier résultat, et celui établi en 3, permettent d'écrire :

$$e^{\frac{\beta\vec{\alpha} \cdot \vec{p}}{2mc}} (\beta mc^2 + c\vec{\alpha} \cdot \vec{p}) e^{-\frac{\beta\vec{\alpha} \cdot \vec{p}}{2mc}} = e^{\frac{\beta\vec{\alpha} \cdot \vec{p}}{mc}} (\beta mc^2 + c\vec{\alpha} \cdot \vec{p})$$

6. Compte tenu de ce qui précède et de (20.28) (avec  $m \rightarrow \frac{m}{2}$ ), on a :

$$e^{\frac{\beta\vec{\alpha} \cdot \vec{p}}{2mc}} (\beta mc^2 + c\vec{\alpha} \cdot \vec{p}) e^{-\frac{\beta\vec{\alpha} \cdot \vec{p}}{2mc}} = \left( \cos \frac{p}{mc} \mathbf{1}_4 + \frac{1}{p} \sin \frac{p}{mc} \beta\vec{\alpha} \cdot \vec{p} \right) (\beta mc^2 + c\vec{\alpha} \cdot \vec{p}) ;$$

après développement et usage des relations entre  $\beta$  et  $\vec{\alpha}$ , on trouve :

$$(\beta mc^2 + c\vec{\alpha} \cdot \vec{p})' = \left( \cos 2\lambda p + \frac{p}{mc} \sin 2\lambda p \right) \beta mc^2 + \left( \cos 2\lambda p - \frac{mc}{p} \sin 2\lambda p \right) c\vec{\alpha} \cdot \vec{p} \quad (20.29)$$

avec toujours  $\lambda = \frac{1}{2mc}$  ; cette expression donne bien ce qu'il faut dans la limite  $\lambda = 0$ , qui correspond à  $U = \mathbf{1}_4$ .

7. Le potentiel transformé est  $V' \stackrel{\text{def}}{=} UVU^\dagger = e^{\Omega} V e^{-\Omega}$  ; en utilisant le développement  $e^{\Omega} V e^{-\Omega} = V + [\Omega, V] + \frac{1}{2!} [\Omega, [\Omega, V]] + \dots$ , on obtient :

$$V' = V + \lambda [\beta\vec{\alpha} \cdot \vec{p}, V] + \frac{\lambda^2}{2!} [\beta\vec{\alpha} \cdot \vec{p}, [\beta\vec{\alpha} \cdot \vec{p}, V]] + \dots ;$$

comme  $\beta$  commute avec les opérateurs purement orbitaux, on a :

$$\begin{aligned}
 [\beta\vec{\alpha} \cdot \vec{p}, V] &= \beta [\vec{\alpha} \cdot \vec{p}, V] = \beta (-i\hbar)(\vec{\nabla} V) \cdot \vec{\alpha} \equiv \beta \vec{p} \cdot \vec{\alpha} V, \\
 [[\beta\vec{\alpha} \cdot \vec{p}, [\beta\vec{\alpha} \cdot \vec{p}, V]] &= [\beta\vec{\alpha} \cdot \vec{p}, \beta\vec{\alpha} \cdot \vec{p} V] = \beta\vec{\alpha} \cdot \vec{p} \beta\vec{\alpha} \cdot \vec{p} V - \beta\vec{\alpha} \cdot \vec{p} V \beta\vec{\alpha} \cdot \vec{p} = \\
 &= -\vec{\alpha} \cdot \vec{p} \vec{\alpha} \cdot \vec{p} V + \vec{\alpha} \cdot \vec{p} V \vec{\alpha} \cdot \vec{p} = \vec{\alpha} \cdot \vec{p} [V, \vec{\alpha} \cdot \vec{p}] = \vec{\alpha} \cdot \vec{p} \vec{\alpha} [V, \vec{p}] = \vec{\alpha} \cdot (-i\hbar \vec{\nabla}) \vec{\alpha} (+i\hbar \vec{\nabla} V),
 \end{aligned}$$

soit  $[[\beta\vec{\alpha} \cdot \vec{p}, [\beta\vec{\alpha} \cdot \vec{p}, V]] = \hbar^2 \Delta V \mathbf{1}_4$ . Le développement de  $V'$  commence comme suit :

$$V' = V - i\hbar\lambda \vec{\nabla} V \cdot \beta\vec{\alpha} + \frac{\lambda^2}{2!} \hbar^2 \Delta V \mathbf{1}_4 + \dots \quad (20.30)$$

8. Le Hamiltonien transformé  $H'_D$  s'obtient en additionnant le second membre de (20.29) avec l'expression (20.30), soit :

$$H'_D = \left( \cos \frac{p}{mc} + \frac{p}{mc} \sin \frac{p}{mc} \right) \beta mc^2 + \left( \cos \frac{p}{mc} - \frac{mc}{p} \sin \frac{p}{mc} \right) c\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \\ V - \frac{i\hbar}{2mc} \vec{\nabla} V \cdot \beta \vec{\alpha} + \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \Delta V \mathbf{1}_4 + \dots$$

Si l'on s'en tient à cet ordre pour  $V'$ , il convient alors de redévelopper la première ligne avant de la faire agir sur le vecteur transformé à quatre composantes  $|\Psi'\rangle$  ; le calcul est quelque peu laborieux, et restitue très exactement la limite faiblement relativiste obtenue par d'autres moyens (voir Tome II, section 20.7). Quoi qu'il en soit, on reconnaît dans le troisième terme du potentiel transformé l'expression du terme de Darwin.

## 20.9 Zitterbewegung

Le terme *Zitterbewegung* désigne un *mouvement de tremblement* ; l'effet est une conséquence immédiate de l'existence des états d'énergie négative de la théorie de Dirac. Interprété historiquement par Schrödinger comme une interférence entre les deux classes d'états d'énergies positives et négatives, cet effet doit être considéré comme un *artefact* sans signification physique, et comme un symptôme de plus des difficultés insurmontables de la théorie tant qu'elle est interprétée comme une théorie à une particule.

Dans la suite, on raisonne avec une particule libre, décrite par l'équation de Dirac :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(\vec{r}, t)\rangle = H_D |\Psi(\vec{r}, t)\rangle, \quad (20.31)$$

où  $H_D$  est défini en (II-20.146). Le cas échéant, on se placera dans la représentation standard où les opérateurs  $\vec{\alpha}$  et  $\beta$  sont représentés par les matrices données en (II-20.145).

1. Soit  $A$  une observable quelconque, et soit  $A(t)$  sa représentation dans le point de vue de Heisenberg (voir Tome I, sous-section 14.1.2) ; écrire l'équation de Heisenberg pour  $A(t)$ .
2. En particulier, montrer que la représentation de Heisenberg de la position,  $\vec{r}(t)$ , obéit à l'équation :

$$\frac{d}{dt} \vec{r}(t) = c\vec{\alpha}. \quad (20.32)$$

3. Écrire de même l'équation pour  $\vec{\alpha}(t)$ , et la mettre sous la forme :

$$\frac{d}{dt} \vec{\alpha}(t) = \frac{2i}{\hbar} (c\vec{p} - \vec{\alpha} H_D). \quad (20.33)$$

4. Intégrer cette équation en posant  $\vec{\alpha}(t) = cH_D^{-1}\vec{p} + \vec{a}(t)$ .
5. En déduire l'expression de  $\vec{r}(t)$  :

$$\vec{r}(t) = \vec{r} + \frac{c^2\vec{p}}{H_D} t + \frac{i\hbar c}{2} \left( \frac{c\vec{p}}{H_D} - \vec{\alpha} \right) \frac{1}{H_D} \left( 1 - e^{-\frac{2i}{\hbar} H_D t} \right), \quad (20.34)$$

qui est aussi :

$$\vec{r}(t) = \vec{r} + \frac{c^2\vec{p}}{H_D} t + \frac{i\hbar c}{2} [\vec{\alpha}(t) - \vec{\alpha}] \frac{1}{H_D}. \quad (20.35)$$

6. Dans toute la suite, on décompose l'état initial à quatre composantes,  $|\Psi_0(\vec{r})\rangle$ , sous la forme  $C_+|\Psi_+(\vec{r})\rangle + C_-|\Psi_-(\vec{r})\rangle$ , où les  $|\Psi_{\pm}(\vec{r})\rangle$  sont des vecteurs normalisés appartenant respectivement aux deux sous-espaces d'énergies positives et négatives, représentant chacun un paquet d'ondes construit sur les états propres de  $H_D$ .

- (a) Expliquer pourquoi  $\langle \Psi_{\pm} | \vec{p} | \Psi_{\mp} \rangle = 0$ .
- (b) On pose  $\vec{r}_0 \stackrel{\text{def}}{=} \langle \Psi_0 | \vec{r} | \Psi_0 \rangle$ ,  $\vec{\omega} \stackrel{\text{def}}{=} \langle \Psi_0 | \frac{c\vec{p}}{H_D} | \Psi_0 \rangle$  et :

$$\vec{d}(t) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{i\hbar c}{2} \sum_{\epsilon} C_{\epsilon}^* C_{-\epsilon} \langle \Psi_{\epsilon} | [\vec{\alpha}(t) - \vec{\alpha}] \frac{1}{H_D} | \Psi_{-\epsilon} \rangle. \quad (20.36)$$

Montrer que la valeur moyenne de la coordonnée est donnée par :

$$\langle \vec{r} \rangle(t) = \vec{r}_0 + \vec{\omega} ct + \vec{d}(t). \quad (20.37)$$

7. Comment se simplifie l'expression précédente dans le cas où l'état initial ne contient que des états d'énergie positive (resp. négative), soit si  $C_- = 0$  (resp.  $C_+ = 0$ ) ? Analyser sommairement ce résultat.
8. On suppose au contraire que  $|C_+ C_-| \neq 0$  ; expliquer pourquoi la position moyenne effectue des oscillations très rapides autour d'une trajectoire moyenne semblable à celle obtenue dans la question précédente – c'est le *Zitterbewegung*, conséquence directe de l'interférence entre les états d'énergie positive et négative.
9. Dans le cas où les états  $|\Psi_{\pm}\rangle$  ont des énergies (moyennes) voisines de  $\pm mc^2$ , justifier qualitativement que l'on puisse alors écrire :

$$\|\vec{d}(t)\| \sim \lambda_C \sin(2\hbar^{-1} mc^2 t), \quad (20.38)$$

où  $\lambda_C$  est la longueur d'onde Compton de la particule ; expliquer pourquoi l'amplitude de ces oscillations très rapides est très petite devant la largeur  $\Delta r$  du paquet d'ondes. Estimer la fréquence  $\nu$  des oscillations de *Zitterbewegung*.

===== ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? =====

1. L'équation de Heisenberg pour  $A(t)$  est  $i\hbar \frac{d}{dt} A(t) = [A(t), H_D]$ .

2. En particulier, pour la position,  $\vec{r}(t)$ , on a :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \vec{r}(t) = [\vec{r}(t), mc^2\beta + c\vec{\alpha} \cdot \vec{p}] = c\vec{\alpha} \cdot [\vec{r}(t), \vec{p}] ,$$

avec  $[u, p_v] = i\hbar\delta_{uv}$ , on trouve :

$$\boxed{\frac{d}{dt} \vec{r}(t) = c\vec{\alpha}}$$

3. De même, l'équation de Heisenberg pour  $\vec{\alpha}(t)$  est :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \vec{\alpha}(t) = [\vec{\alpha}(t), mc^2\beta + c\vec{\alpha} \cdot \vec{p}] ,$$

soit :

$$i\hbar \frac{d\alpha_u}{dt} = [\alpha_u, mc^2\beta] + c \sum_v [\alpha_u, \alpha_v p_v] = 2mc^2\alpha_u\beta + c \sum_v (1 - \delta_{uv}) 2\alpha_u\alpha_v p_v =$$

$$-2p_u c + 2\alpha_u (mc^2\beta + c \sum_v \alpha_v p_v) ,$$

d'où :

$$\boxed{\frac{d}{dt} \vec{\alpha}(t) = \frac{2i}{\hbar} (c\vec{p} - \vec{\alpha}H_D)}$$

4. L'équation différentielle pour  $\vec{\alpha}$  est à coefficients constants puisque les opérateurs  $\vec{p}$  et  $H_D$  sont des constantes du mouvement ; il convient toutefois de bien respecter l'ordre des facteurs contenant des *opérateurs*.

Posant  $\vec{\alpha}(t) = cH_D^{-1}\vec{p} + \vec{a}(t)$ , l'équation pour  $\vec{a}(t)$  est  $\frac{d}{dt} \vec{a}(t) = -\frac{2i}{\hbar} \vec{a}H_D$ , qui s'intègre comme avec des fonctions numériques puisque  $H_D$  est indépendant du temps, donnant  $\vec{a}(t) = \vec{a}(0) e^{-\frac{2i}{\hbar} H_D t}$ . Avec  $\vec{a}(0) = \vec{\alpha}(0) - cH_D^{-1}\vec{p}$ , on trouve finalement :

$$\boxed{\vec{\alpha}(t) = cH_D^{-1}\vec{p} + (\vec{\alpha} - cH_D^{-1}\vec{p}) e^{-\frac{2i}{\hbar} H_D t}}$$

ou encore :

$$\vec{\alpha}(t) - \vec{\alpha} = (\vec{\alpha} - cH_D^{-1}\vec{p}) \left( e^{-\frac{2i}{\hbar} H_D t} - 1 \right) .$$

5. Compte tenu de ce résultat, l'équation pour  $\vec{r}(t)$  se met sous la forme :

$$\frac{d}{dt} \vec{r}(t) = c^2 H_D^{-1} \vec{p} + c (\vec{\alpha} - c H_D^{-1} \vec{p}) e^{-\frac{2i}{\hbar} H_D t} ;$$

une simple intégration membre à membre donne :

$$\vec{r}(t) - \vec{r} = c^2 H_D^{-1} \vec{p} t + c \left( \vec{\alpha} - c H_D^{-1} \vec{p} \right) \frac{\hbar}{2i H_D} (1 - e^{-\frac{2i}{\hbar} H_D t}) ,$$

qui s'écrit aussi :

$$\boxed{\vec{r}(t) = \vec{r} + \frac{c^2 \vec{p}}{H_D} t + \frac{i\hbar c}{2} [\vec{\alpha}(t) - \vec{\alpha}] \frac{1}{H_D}}$$

6. (a)  $\langle \Psi_{\pm} | \vec{p} | \Psi_{\mp} \rangle = 0$ , puisque  $\vec{p}$  commute avec  $H_D$ .  
 (b) Suivant la prescription de Heisenberg, la valeur moyenne à l'instant  $t$  d'une observable s'obtient en calculant la valeur moyenne de son image de Heisenberg dans l'état initial prescrit ; on a donc ici :

$$\langle \vec{r} \rangle(t) = \sum_{\varepsilon, \varepsilon'} C_{\varepsilon}^* C_{\varepsilon'} \langle \Psi_{\varepsilon} | \vec{r} + \frac{c^2 \vec{p}}{H_D} t + \frac{i\hbar c}{2} [\vec{\alpha}(t) - \vec{\alpha}] \frac{1}{H_D} | \Psi_{\varepsilon'} \rangle .$$

comme  $\vec{p}$  est purement diagonal vis-à-vis des deux sous-espaces d'énergie positive et négative, il vient :

$$\langle \vec{r} \rangle(t) = \vec{r}_0 + ct\vec{\omega} + \frac{i\hbar c}{2} \sum_{\varepsilon, \varepsilon'} C_{\varepsilon}^* C_{\varepsilon'} \langle \Psi_{\varepsilon} | [\vec{\alpha}(t) - \vec{\alpha}] \frac{1}{H_D} | \Psi_{\varepsilon'} \rangle .$$

Compte tenu de l'expression de  $\vec{\alpha}(t) - \vec{\alpha}$ , on a :

$$\langle \Psi_{\varepsilon} | [\vec{\alpha}(t) - \vec{\alpha}] \frac{1}{H_D} | \Psi_{\varepsilon'} \rangle = \langle \Psi_{\varepsilon} | (\vec{\alpha} - cH_D^{-1}\vec{p}) (e^{-\frac{2i}{\hbar}H_D t} - 1) \frac{1}{H_D} | \Psi_{\varepsilon'} \rangle ,$$

soit, puisque  $|\Psi_{\varepsilon'}\rangle$  est propre de  $H_D$  :

$$\langle \Psi_{\varepsilon} | [\vec{\alpha}(t) - \vec{\alpha}] \frac{1}{H_D} | \Psi_{\varepsilon'} \rangle = (e^{-\frac{2i}{\hbar}E_{\varepsilon'} t} - 1) \frac{1}{E_{\varepsilon'}} \langle \Psi_{\varepsilon} | (\vec{\alpha} - cH_D^{-1}\vec{p}) | \Psi_{\varepsilon'} \rangle .$$

$\vec{\alpha}(t) - \vec{\alpha}$  étant forcément hermitique, tous ses éléments diagonaux sont réels ; l'opérateur en *sandwich* à droite l'est aussi puisque  $H_D$  et  $\vec{p}$  commutent. L'expression ci-dessus, *a priori* complexe, montre ainsi que les éléments diagonaux de  $\vec{\alpha}(t) - \vec{\alpha}$  sont en fait nuls, et que cet opérateur est purement non-diagonal entre les états d'énergie positive et négative. Dès lors, la moyenne de la position se simplifie en :

$$\langle \vec{r} \rangle(t) = \vec{r}_0 + ct\vec{\omega} + \frac{i\hbar c}{2} \sum_{\varepsilon} C_{\varepsilon}^* C_{-\varepsilon} \langle \Psi_{\varepsilon} | [\vec{\alpha}(t) - \vec{\alpha}] \frac{1}{H_D} | \Psi_{-\varepsilon} \rangle \equiv \vec{r}_0 + ct\vec{\omega} + \vec{d}(t) .$$

7. Avec  $C_- = 0$ , on a  $\langle \vec{r} \rangle(t) = \vec{r}_0 + ct\vec{\omega}$ , décrivant une particule libre de vitesse  $c\vec{\omega}$ .  
 8. On suppose maintenant que  $|C_+ C_-| \neq 0$ , de sorte que l'état initial est effectivement une certaine combinaison linéaire de deux états d'énergies positive et négative. Dans ces conditions, la quantité  $\vec{d}(t)$  est :

$$\vec{d}(t) = \frac{i\hbar c}{2} \sum_{\varepsilon} C_{\varepsilon}^* C_{-\varepsilon} \langle \Psi_{\varepsilon} | (e^{\frac{i}{\hbar}H_D t} \vec{\alpha} e^{-\frac{i}{\hbar}H_D t} - \vec{\alpha}) \frac{1}{H_D} | \Psi_{-\varepsilon} \rangle .$$

Dans cette valeur moyenne apparaissent des termes oscillants aux deux énergies  $E_{\varepsilon}$  ; comme pour toute combinaison linéaire d'états stationnaires, les observables qui ne sont pas des constantes du mouvement vont contenir des termes oscillants à la fréquence de Bohr correspondante - c'est le *Zitterbewegung*, qui apparaît bien comme une conséquence directe de l'interférence entre les états d'énergie positive et négative.

9. Avec  $E_\varepsilon \simeq \varepsilon mc^2$ , il vient :

$$\vec{d}(t) \sim \frac{i\hbar c}{2mc^2} \sum_\varepsilon C_\varepsilon^* C_{-\varepsilon} \frac{-1}{\varepsilon} \langle \Psi_\varepsilon | [e^{+\frac{i\varepsilon}{\hbar} mc^2 t} \vec{\alpha} e^{+\frac{i\varepsilon}{\hbar} mc^2 t} - \vec{\alpha}] | \Psi_{-\varepsilon} \rangle =$$

$$-\frac{i\hbar c}{2mc^2} \sum_\varepsilon \varepsilon C_\varepsilon^* C_{-\varepsilon} (e^{+\frac{2i\varepsilon}{\hbar} mc^2 t} - 1) ;$$

prenant  $C_\varepsilon^* C_{-\varepsilon} \in \mathbb{R}$  pour simplifier, il vient :

$$\vec{d}(t) \simeq \frac{\hbar}{mc} C_\varepsilon^* C_{-\varepsilon} \Im(e^{+\frac{2i\varepsilon}{\hbar} mc^2 t} - 1) .$$

Ainsi, dans le cas où les états  $|\Psi_\pm\rangle$  ont des énergies voisines de  $\pm mc^2$ , et sachant que les coefficients sont d'ordre 1, on a :

$$\|\vec{d}(t)\| \sim \lambda_C \sin(2\hbar^{-1} mc^2 t)$$

où  $\lambda_C$  est la longueur d'onde Compton de la particule. Pour un électron, la fréquence d'oscillation est  $\nu = 2\pi \frac{2mc^2}{\hbar} \simeq 2,5 \times 10^{20}$  Hz. Comme l'énergie de la particule est voisine de  $mc^2$ , sa vitesse est petite devant  $c$ , donc la dispersion  $\Delta p$  du paquet d'ondes est forcément très petite devant  $mc$  ; il en résulte que sa largeur spatiale  $\Delta r \sim \hbar/\Delta p$  est très grande devant  $\frac{\hbar}{mc} \sim \lambda_C$  : l'amplitude des oscillations de *Zitterbewegung* est donc "noyée" dans la largeur du paquet d'ondes.

## 20.10 Puits carré en théorie de Dirac

Soit à résoudre l'équation de Dirac pour une particule de masse  $m$  dans un puits de potentiel sphérique de profondeur  $-V_0$  ( $V_0 > 0$ ) et de rayon  $a$ . Afin d'éviter les difficultés liées aux états d'énergie négative, si problématiques, on s'intéresse uniquement aux états propres (liés) d'énergie  $E$  comprise entre  $mc^2$  et  $mc^2 - V_0$ , supposant de surcroît que la profondeur du puits est plutôt petite devant  $mc^2$ . On pose :

$$E = mc^2 \cos \phi , \quad V(r) = mc^2 v(r) , \quad V_0 = mc^2 v_0 , \quad \phi \in \mathbb{R} . \quad (20.39)$$

On note  $F(r)$  et  $G(r)$  les fonctions radiales à déterminer (voir Tome II, section 20.6, et notamment (II-20.213)). Des rappels utiles concernant les fonctions de Bessel sont donnés en fin d'énoncé, qu'il convient de consulter au fil de l'élaboration de la solution.

Par ailleurs,  $q \in \mathbb{Z}^*$  note toujours la valeur propre de l'opérateur  $Q$  défini en (II-20.206) ; il est rappelé que  $q = \pm(j + \frac{1}{2})$ , où  $j$  désigne ici un demi-entier positif, associé à la valeur propre de  $\vec{J}^2$ . On pourra poser :

$$\lambda \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\hbar}{mc} . \quad (20.40)$$

À quelle grandeur physique connue la quantité  $\lambda$  est-elle reliée ?

1. En utilisant le fait que  $V(r)$  est constant par morceaux, éliminer la fonction  $G(r)$  pour obtenir une équation différentielle du second ordre n'impliquant que la fonction  $F(r)$ .
2. Écrire explicitement cette équation dans les deux régions  $r < a$  et  $r > a$ .
3. *Région intérieure*
  - (a) En posant  $\rho = k_0 r$ ,  $F(r) = \tilde{F}(\rho)$ , montrer que l'équation pour  $F(r)$  se ramène à l'équation sphérique de Bessel. Identifier le paramètre  $k_0$  en fonction de  $v_0$  et de  $\phi$  ; montrer qu'il est réel, et peut donc être pris positif dans la suite.
  - (b) Utiliser la condition aux limites en  $r = 0$  pour montrer que la solution  $F(r)$  est de la forme  $A j_{l_q}(\rho)$  où  $l_q \in \mathbb{N}$  dépend du signe de  $q$ .
  - (c) En déduire la fonction  $G(r)$ .
  - (d) Identifier les grandes et les petites composantes.
4. *Région extérieure*
  - (a) Montrer que l'équation pour  $F(r)$  se ramène à l'équation sphérique de Bessel en posant cette fois  $\rho = ikr$ ,  $F(r) = \tilde{F}(\rho)$ , avec  $k > 0$ .
  - (b) En déduire que la solution  $F(r)$  implique essentiellement la fonction de Bessel modifiée  $K_\nu(kr)$ , où l'indice  $\nu$  dépend du signe de  $q$ .
  - (c) En déduire la fonction  $G(r)$  pour  $r > a$ .
5. Écrire la condition de raccordement en  $r = a$ .
6. Expliciter cette condition dans le cas des états S ( $l = 0$ ), soit  $q = 1$ .
7. Expliquer comment elle permet de trouver les valeurs de l'énergie.
8. Trouver la valeur minimum de  $V_0$  qui permet de lier une particule de masse  $m$ , et comparer au traitement non-relativiste (voir (II-19.106)).
9. Expliquer comment, partant de ces résultats, on peut très rapidement obtenir les états sphériques d'une particule libre dans  $\mathbb{R}^3$ , équivalents relativistes des états décrits dans la section 19.1.3 du Tome II.

*Rappels sur les fonctions de Bessel*

On a déjà rencontré ici et là les fonctions de Bessel (voir notamment chapitre 19). Les éléments suivants sont utiles pour le problème, certains étant répétés pour la seule commodité, ce qui ne dispense pas de consulter un ouvrage traitant plus particulièrement de ces fonctions et de leurs propriétés – l'ouvrage de Watson [16] est un grand classique.

1. L'équation *sphérique* de Bessel est :

$$f''(z) + \frac{2}{z} f'(z) + \left[1 - \frac{l(l+1)}{z^2}\right] f(z) = 0 \quad (l \in \mathbb{N}) . \quad (20.41)$$



1. Les fonctions radiales  $F(r)$  et  $G(r)$  à déterminer satisfont :

$$\begin{bmatrix} V(r) + mc^2 & \hbar c \left( -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r - \frac{q}{r} \right) \\ \hbar c \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r - \frac{q}{r} \right) & V(r) - mc^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} F(r) \\ G(r) \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} F(r) \\ G(r) \end{bmatrix} . \quad (20.49)$$

Dans les notations introduites ci-dessus, ces deux équations couplées s'écrivent :

$$\left[ v(r) + 2 \sin^2 \frac{\phi}{2} \right] F(r) - \lambda G'(r) - \lambda \frac{q+1}{r} G(r) = 0 ,$$

$$\left[ v(r) - 2 \cos^2 \frac{\phi}{2} \right] G(r) + \lambda F'(r) - \lambda \frac{q-1}{r} F(r) = 0 ;$$

la seconde équation donne  $G(r) = \frac{\lambda}{v(r) - 2 \cos^2 \frac{\phi}{2}} [-F'(r) + \frac{q-1}{r} F(r)]$ . Comme  $v(r)$  est constant par morceaux, sa dérivée est presque partout nulle : en dérivant l'égalité précédente et en reportant les expressions de  $G(r)$  et  $G'(r)$  dans l'équation de  $F(r)$ , on trouve l'équation différentielle du second ordre n'impliquant que la fonction  $F(r)$  :

$$\boxed{F''(r) + \frac{2}{r} F'(r) + \left[ \frac{q(1-q)}{r^2} + \frac{1}{\lambda^2} \left( v^2(r) - 2v(r) \cos \phi - \sin^2 \phi \right) \right] F(r) = 0} \quad (20.50)$$

2. Cette équation prend les formes suivantes suivant que  $r < a$  et  $r > a$  :

$$r < a : F''(r) + \frac{2}{r} F'(r) + \left[ \frac{q(1-q)}{r^2} + \frac{1}{\lambda^2} \left( v_0^2 + 2v_0 \cos \phi - \sin^2 \phi \right) \right] \overset{\int}{F}(r) = 0 ;$$

$$r > a : F''(r) + \frac{2}{r} F'(r) + \left[ \frac{q(1-q)}{r^2} - \frac{1}{\lambda^2} \sin^2 \phi \right] F(r) = 0 .$$

3. *Région intérieure*

(a) En posant  $\rho = k_0 r$ ,  $F(r) = \bar{F}(\rho)$ , on a  $F'(r) = k_0 \bar{F}'(\rho)$ , etc. Pour obtenir une équation de Bessel, il faut que le terme additif constant du crochet en facteur de  $\bar{F}(\rho)$  soit égal à 1, ce qui conduit au choix :

$$k_0^2 = \frac{1}{\lambda^2} \left( v_0^2 + 2v_0 \cos \phi - \sin^2 \phi \right) = \frac{1}{\lambda^2} \left[ (v_0 + \cos \phi)^2 - 1 \right] ;$$

dès lors, l'équation pour  $\bar{F}(\rho)$  prend la forme :

$$\bar{F}''(\rho) + \frac{2}{\rho} \bar{F}'(\rho) + \left[ 1 - \frac{q(q-1)}{\rho^2} \right] \bar{F}(\rho) = 0 .$$

Dans les variables physiques, on a  $k_0^2 = \frac{1}{(\hbar c)^2} [(V_0 + E)^2 - (mc^2)^2]$  ; compte tenu de l'hypothèse  $mc^2 - V_0 < E < mc^2$ ,  $k_0^2$  est positif ;  $k_0$  est donc réel, et peut être choisi positif :

$$\boxed{k_0 = \frac{1}{\hbar c} \sqrt{(V_0 + E)^2 - (mc^2)^2}}$$

- (b) On fait maintenant référence à l'équation sphérique de Bessel donnée dans le texte :

$$f''(z) + \frac{2}{z}f'(z) + \left[1 - \frac{l(l+1)}{z^2}\right]f(z) = 0 \quad (l \in \mathbb{N}) .$$

Si  $q \geq 1$ , l'identification donne  $q - 1 = l$  :  $\bar{F}(\rho)$  est donc une combinaison linéaire de  $j_{q-1}(\rho)$  et de  $y_{q-1}(\rho)$  ; si  $q < 1$ ,  $q(q-1) = (-q)(-q+1)$ ,  $\bar{F}(\rho)$  est une combinaison linéaire de  $j_{-q}(\rho)$  et de  $y_{-q}(\rho)$ . Comme  $q = \pm(j + \frac{1}{2})$ , où<sup>5</sup>  $j$  est le nombre quantique associé au moment cinétique total  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ , on peut réunir les deux possibilités en écrivant  $\bar{F}(\rho)$  sous la forme d'une combinaison linéaire, pour l'instant arbitraire, de  $j_{j-\frac{\varepsilon}{2}}(\rho)$  et de  $y_{j-\frac{\varepsilon}{2}}(\rho)$ , où  $\varepsilon \stackrel{\text{déf}}{=} \text{sgn } q$ .

D'après les indications du texte,  $j_l(z)$  se comporte comme  $z^l$  près de  $z = 0$ , cependant que dans les mêmes conditions  $y_l(z) \propto z^{-(l+1)}$  ; la fonction  $y_{j-\frac{\varepsilon}{2}}(\rho)$  se comportant comme  $\rho^{-(j-\frac{\varepsilon}{2}+1)}$ , dont l'exposant est toujours négatif, elle doit être exclue afin de pouvoir satisfaire la condition aux limites pour  $\bar{F}(\rho)$  en  $r = 0$ . Il en résulte que, quand  $r < a$ , la fonction  $\bar{F}(\rho)$  se réduit à  $A j_{l_q}(\rho)$  où  $l_q = q - 1 = j - \frac{1}{2}$  si  $q > 0$ ,  $l_q = -q = j + \frac{1}{2}$  si  $q < 0$  ; dans tous les cas,  $l_q = j - \frac{\varepsilon}{2} \in \mathbb{N}$ ,  $q = \varepsilon(j + \frac{1}{2})$  :

$$r < a : F(r) = A j_{j-\frac{\varepsilon}{2}}(k_0 r) = A \sqrt{\frac{\pi}{2k_0 r}} J_{j+\frac{1}{2}-\frac{\varepsilon}{2}}(k_0 r)$$

où  $A$  est une constante pour l'instant arbitraire.

- (c) Posant de même  $G(r) = \bar{G}(\rho)$ , on a  $\bar{G}(\rho) = \frac{\lambda k_0}{-v_0 - 2 \cos^2 \frac{\phi}{2}} [-\bar{F}'(\rho) + \frac{q-1}{\rho} \bar{F}(\rho)]$ , soit :

$$\bar{G}(\rho) = -\frac{\lambda k_0 A}{v_0 + 2 \cos^2 \frac{\phi}{2}} \left[ -j'_{j-\frac{\varepsilon}{2}}(\rho) + \frac{\varepsilon(j + \frac{1}{2}) - 1}{\rho} j_{j-\frac{\varepsilon}{2}}(\rho) \right] ;$$

on a :

$$j'_l(z) = -\frac{1}{2z} j_l(z) + \sqrt{\frac{\pi}{2z}} J'_{l+\frac{1}{2}}(z) = -\frac{1}{2z} j_l(z) + \sqrt{\frac{\pi}{2z}} \left[ J_{l-\frac{1}{2}}(z) - \frac{l+\frac{1}{2}}{z} J_{l+\frac{1}{2}}(z) \right],$$

soit :

$$j'_l(z) = -\frac{1}{2z} j_l(z) + j_{l-1}(z) - \frac{l+\frac{1}{2}}{z} j_l(z) = j_{l-1}(z) - \frac{l+1}{z} j_l(z) .$$

Le crochet figurant dans l'expression de  $\bar{G}(\rho)$  vaut ainsi :

$$-j_{j-\frac{\varepsilon}{2}-1}(\rho) + \frac{j-\frac{\varepsilon}{2}+1}{\rho} j_{j-\frac{\varepsilon}{2}}(\rho) + \frac{\varepsilon(j+\frac{1}{2})-1}{\rho} j_{j-\frac{\varepsilon}{2}}(\rho) =$$

$$\frac{(\varepsilon+1)j}{\rho} j_{j-\frac{\varepsilon}{2}}(\rho) - j_{j-\frac{\varepsilon}{2}-1}(\rho) ;$$

<sup>5</sup>Le respect des notations traditionnelles conduit ici à un risque de confusion. On saura distinguer la fonction  $j_l$  du nombre quantique  $j$ ...

cette dernière expression vaut  $j_{j+\frac{1}{2}}$  si  $\varepsilon = +1$ ,  $-j_{j-\frac{1}{2}}$  si  $\varepsilon = -1$ , d'où, pour  $r < a$  :

$$G(r) = -\frac{\varepsilon \lambda k_0 A}{v_0 + 2 \cos^2 \frac{\phi}{2}} j_{j+\frac{\varepsilon}{2}}(k_0 r) = -\frac{\varepsilon \lambda k_0 A}{v_0 + 2 \cos^2 \frac{\phi}{2}} \sqrt{\frac{\pi}{2k_0 r}} J_{j+\frac{1}{2}+\frac{\varepsilon}{2}}(k_0 r)$$

- (d) Dans la limite non relativiste,  $k_0$  tend vers zéro. La fonction  $G(r)$  étant proportionnelle à  $k_0$ , elle apparaît bien comme associée aux *petites composantes*, comme il se doit.

#### 4. Région extérieure

- (a) Dans la région extérieure, le terme constant dans l'équation différentielle pour  $F(r)$  est visiblement négatif. Afin de faire apparaître le signe contraire, on pose maintenant  $\rho = ikr$ ,  $F(r) = \bar{F}(\rho)$ , on a :

$$F'(r) = ik\bar{F}'(\rho) \quad , \quad F''(r) = -k^2\bar{F}''(\rho) \quad ,$$

d'où l'équation pour  $\bar{F}$  :

$$\bar{F}''(\rho) + \frac{2}{\rho}\bar{F}'(\rho) + \left[ \frac{\sin^2 \phi}{k^2 \lambda^2} - \frac{(q-1)q}{\rho^2} \right] \bar{F}(\rho) = 0 \quad .$$

Pour retrouver une équation de Bessel, il faut choisir  $\frac{\sin^2 \phi}{k^2 \lambda^2} = 1$ , soit par exemple :

$$k = \frac{\sin \phi}{\lambda} = \frac{1}{\hbar c} \sqrt{(mc^2)^2 - E^2}$$

auquel cas l'équation pour  $\bar{F}$  est :

$$\bar{F}''(\rho) + \frac{2}{\rho}\bar{F}'(\rho) + \left[ 1 - \frac{(q-1)q}{\rho^2} \right] \bar{F}(\rho) = 0 \quad .$$

La fonction  $\bar{F}$  est donc à nouveau une combinaison linéaire arbitraire de  $j_{l_q}(\rho)$  et de  $y_{l_q}(\rho)$ , avec  $l_q = q - 1 = j - \frac{1}{2}$  si  $q > 0$ ,  $l_q = -q = j + \frac{1}{2}$  si  $q < 0$ , soit  $l_q = j - \frac{\varepsilon}{2}$ , comme précédemment. S'agissant de la région extérieure,  $r$  est borné inférieurement et il n'y a pas lieu d'éliminer la fonction  $y_{l_q}(\rho)$ . En revanche, il faut que la combinaison linéaire tende vers zéro à l'infini (états liés, donc normalisables).

- (b) Avec les définitions rappelées dans le texte, on trouve :

$$j_{j-\frac{\varepsilon}{2}}(ikr) = i^{j-\frac{\varepsilon}{2}} \sqrt{\frac{\pi}{2kr}} I_{j+\frac{1}{2}-\frac{\varepsilon}{2}}(kr) \quad ,$$

$$y_{j-\frac{\varepsilon}{2}}(ikr) = i^{j-\frac{\varepsilon}{2}+1} \sqrt{\frac{\pi}{2kr}} I_{-(j+\frac{1}{2})+\frac{\varepsilon}{2}}(kr) \quad .$$

Chaque fonction  $I_\nu$  diverge exponentiellement à l'infini ; il faut donc prendre la bonne combinaison linéaire qui tend vers zéro quand  $r \rightarrow +\infty$ , soit celle qui

construit la fonction  $K_\nu$ . En définitive, les fonctions propres dans la région  $r > a$  sont de la forme :

$$r > a : F(r) = B \sqrt{\frac{\pi}{2kr}} K_{j+\frac{1}{2}-\frac{\varepsilon}{2}}(kr)$$

où  $B$  est une constante pour l'instant arbitraire.

(c) Dans la région extérieure,  $G(r) = -\frac{\lambda}{2 \cos^2 \frac{\phi}{2}} \left[ -F'(r) + \frac{\varepsilon(j+\frac{1}{2})-1}{r} F(r) \right]$  ; avec l'expression ci-dessus de  $F(r)$ , la dérivation donne :

$$G(r) = -\frac{B\lambda}{2 \cos^2 \frac{\phi}{2}} \sqrt{\frac{\pi}{2kr}} \left[ \frac{1}{2r} K_{j+\frac{1}{2}-\frac{\varepsilon}{2}}(kr) - k K'_{j+\frac{1}{2}-\frac{\varepsilon}{2}}(kr) + \frac{\varepsilon(j+\frac{1}{2})-1}{r} K_{j+\frac{1}{2}-\frac{\varepsilon}{2}}(kr) \right].$$

Après usage de  $zZ'_\nu(z) + \nu Z_\nu(z) = zZ_{\nu-1}(z)$ , on trouve :

$$r > a : G(r) = -\frac{\varepsilon\lambda k B}{2 \cos^2 \frac{\phi}{2}} \sqrt{\frac{\pi}{2kr}} K_{j+\frac{1}{2}+\frac{\varepsilon}{2}}(kr)$$

5. Comme l'équation matricielle différentielle est du premier ordre, la seule condition de raccordement en  $r = a$  consiste à écrire la continuité des fonctions  $F(r)$  et  $G(r)$ , soit :

$$A \sqrt{\frac{\pi}{2k_0 a}} J_{j+\frac{1}{2}-\frac{\varepsilon}{2}}(k_0 a) = B \sqrt{\frac{\pi}{2ka}} K_{j+\frac{1}{2}-\frac{\varepsilon}{2}}(ka),$$

$$-\frac{\varepsilon\lambda k_0 A}{v_0 + 2 \cos^2 \frac{\phi}{2}} \sqrt{\frac{\pi}{2k_0 a}} J_{j+\frac{1}{2}+\frac{\varepsilon}{2}}(k_0 a) = -\frac{\varepsilon\lambda k B}{2 \cos^2 \frac{\phi}{2}} \sqrt{\frac{\pi}{2ka}} K_{j+\frac{1}{2}+\frac{\varepsilon}{2}}(ka).$$

On élimine maintenant les constantes  $A$  et  $B$  en faisant le rapport membre à membre :

$$(v_0 + 2 \cos^2 \frac{\phi}{2}) \frac{J_{j+\frac{1}{2}-\frac{\varepsilon}{2}}(k_0 a)}{J_{j+\frac{1}{2}+\frac{\varepsilon}{2}}(k_0 a)} = 2 \cos^2 \frac{\phi}{2} \frac{k_0}{k} \frac{K_{j+\frac{1}{2}-\frac{\varepsilon}{2}}(ka)}{K_{j+\frac{1}{2}+\frac{\varepsilon}{2}}(ka)}$$

6. Pour les états S ( $j = \frac{1}{2}$ ),  $\varepsilon = +1$  ; l'équation de raccordement est alors :

$$(v_0 + 2 \cos^2 \frac{\phi}{2}) \frac{J_{1/2}(k_0 a)}{J_{3/2}(k_0 a)} = 2 \cos^2 \frac{\phi}{2} \frac{k_0}{k} \frac{K_{1/2}(ka)}{K_{3/2}(ka)},$$

ou encore :

$$(V_0 + E + mc^2) \frac{J_{1/2}(k_0 a)}{J_{3/2}(k_0 a)} = (E + mc^2) \frac{k_0}{k} \frac{K_{1/2}(ka)}{K_{3/2}(ka)},$$

avec  $\frac{k_0}{k} = \frac{\sqrt{(E+V_0)^2 - (mc^2)^2}}{\sqrt{(mc^2)^2 - E^2}}$ . En reportant les expressions connues des fonctions de Bessel ci-dessus :

$$(V_0 + E + mc^2) \frac{\sin k_0 a}{\frac{\sin k_0 a}{k_0 a} - \cos k_0 a} = (E + mc^2) \frac{k_0}{k} \frac{e^{-ka}}{(1 + \frac{1}{ka}) e^{-ka}}, \quad (20.51)$$

avec  $k_0 = \frac{1}{\hbar c} \sqrt{(E + V_0)^2 - (mc^2)^2}$ ,  $k = \frac{1}{\hbar c} \sqrt{(mc^2)^2 - E^2}$ , et  $mc^2 - V_0 < E < mc^2$ . En définitive, la condition de raccordement pour les états S peut se mettre sous les formes suivantes :

$$\sqrt{\frac{E + V_0 + mc^2}{E + V_0 - mc^2}} \frac{k_0 a \sin k_0 a}{\sin k_0 a - k_0 a \cos k_0 a} = \sqrt{\frac{mc^2 + E}{mc^2 - E}} \frac{ka}{ka + 1}$$

ou :

$$\frac{(1 + ka) \sin k_0 a}{\sin k_0 a - k_0 a \cos k_0 a} = \frac{E + mc^2}{E + V_0 + mc^2} \tag{20.52}$$

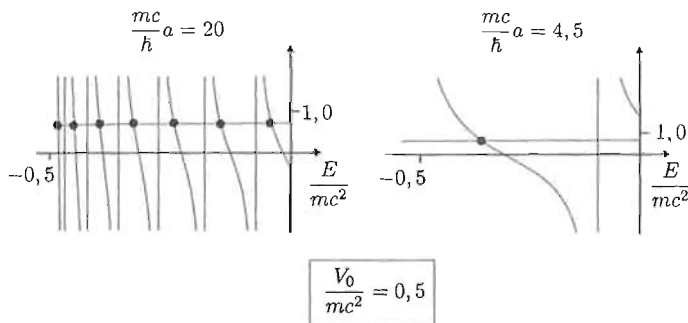


Figure 20.3: Illustration graphique de l'équation (20.52) donnant les énergies propres liées  $E \in [mc^2 - V_0, mc^2]$ , pour deux valeurs du paramètre  $\frac{mca}{\hbar}$ . L'abscisse maximum est 1,0, correspondant au seuil d'énergie maximum pour les états liés.

- Quelle que soit la forme retenue, la condition de raccordement traduit l'annulation d'une certaine fonction de l'énergie,  $\Phi(E)$ , puisque  $k$  et  $k_0$  sont des fonctions de  $E$ . Les seules valeurs possibles de  $E$  correspondent donc aux zéros de la fonction  $\Phi(E)$ , suivant le scénario habituel de la Mécanique quantique, que l'on soit dans un cadre relativiste ou non.

La figure 20.3 montre les graphes des deux membres de (20.52) pour deux valeurs contrastées du paramètre  $\frac{a}{\lambda} \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{mca}{\hbar}$ , et pour une valeur donnée de la profondeur du puits. À  $V_0$  donné, le nombre de solutions est d'autant plus élevé que le rayon du puits  $a$  est grand devant la longueur d'onde Compton.

- Quand la profondeur du puits décroît, à  $a$  donné, le nombre de solutions en fait autant ; toutes les énergies se rapprochent par au-dessous de  $mc^2$ , les états excités disparaissant les uns après les autres. Vient un moment où il n'existe qu'un seul état, qui finit par disparaître à son tour pour une certaine valeur  $V_{0<}$ , situation où la valeur  $mc^2$  est la seule et unique solution de l'équation donnant les valeurs propres ; alors,  $k = 0$  et la forme (20.51) de l'équation fixant  $E$  devient :

$$(V_0 + 2mc^2) \frac{\sin k_0 a}{\frac{\sin k_0 a}{k_0 a} - \cos k_0 a} = (2mc^2) k_0 a ,$$

avec  $k_{0<} = \frac{1}{\hbar c} \sqrt{V_{0<}(V_{0<} + 2mc^2)}$ , soit :

$$\frac{\sin k_{0<}a}{\sin k_{0<}a - k_{0<}a \cos k_{0<}a} = \frac{2mc^2}{V_{0<} + 2mc^2} .$$

La valeur-seuil du paramètre  $\xi_{<} \stackrel{\text{d\'ef}}{=} k_{0<}a$  est donc fixée par la plus petite valeur satisfaisant l'égalité<sup>6</sup> :

$$\frac{\sin \xi}{\sin \xi - \xi \cos \xi} = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + \left(\frac{\hbar}{mca}\xi\right)^2}} . \tag{20.53}$$

En traçant le graphe des deux membres, on voit que  $\xi_{<}$  est une fonction monotone croissante de  $\frac{\hbar}{mca}$ , partant de  $\frac{\pi}{2}$  et tendant vers  $\pi$ , et il en va de même pour  $k_{0<}$  et de  $V_{0<}$ . En présence d'effets relativistes, il faut donc un puits *plus* profond pour piéger une particule de masse donnée ; à l'envers : les effets relativistes peuvent dépiéger une particule faiblement liée.

La limite non-relativiste correspond à  $c = \infty$  et donne  $\xi_{<} = \frac{\pi}{2}$ , soit  $V_{0<} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2}$ , en conformité avec l'inégalité (19.106). À l'autre extrémité,  $\frac{\hbar}{mca} = \infty$ , on a  $\xi_{<} = \pi$ , soit  $V_{0<} = \pi \frac{\hbar c}{a}$ .

On remarque la commutation des deux limites non-quantique/non-relativiste, puis-que l'on obtient la même égalité (20.53) quel que soit l'ordre dans lequel on pose  $\hbar = 0$  et  $c = +\infty$ .

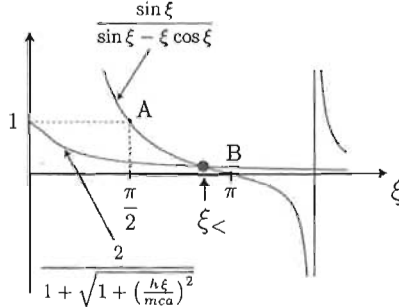


Figure 20.4: Illustration graphique de l'égalité (20.53) fixant la valeur de  $\xi_{<}$ . Le point d'intersection se déplace de A vers B quand  $\frac{\hbar}{mca}$  varie de 0 (limite non relativiste et/ou particule très massive) à  $+\infty$  (particule très légère).

9. Pour obtenir les états sphériques d'une particule libre dans  $\mathbb{R}^3$ , il faut d'une part considérer les états non-liés, d'autre part faire tendre  $V_0$  vers zéro. On peut ainsi poser maintenant  $E = mc^2 \cosh \phi$ , ce qui revient à changer  $\phi$  en  $i\phi$  dans (20.50),

---

<sup>6</sup> $V_{0<} \stackrel{\text{d\'ef}}{=} \sqrt{(mc^2)^2 + \left(\frac{\hbar c}{a}\xi_{<}\right)^2}$ .

et à y faire  $v = 0$  :

$$\boxed{F''(r) + \frac{2}{r}F'(r) + \left[ \frac{q(1-q)}{r^2} + \frac{1}{\lambda^2} \sinh^2 \phi \right] F(r) = 0} \quad (20.54)$$

Posant  $\rho = kr$ ,  $F(r) = \bar{F}(\rho)$ , on a :

$$\bar{F}''(\rho) + \frac{2}{\rho}\bar{F}'(\rho) + \left[ \frac{\sinh^2 \phi}{k^2 \lambda^2} - \frac{q(q-1)}{\rho^2} \right] \bar{F}(\rho) = 0 .$$

Pour retomber sur l'équation sphérique de Bessel, il suffit de poser<sup>7</sup> :

$$k = \frac{\sinh \phi}{\lambda} = \frac{1}{\hbar c} \sqrt{E^2 - (mc^2)^2} ;$$

$\bar{F}(\rho)$  est alors, quel que soit  $\rho$ , une combinaison linéaire des fonctions  $j_{q-1}$  et  $y_{q-1}$  si  $q \geq 1$ , des fonctions  $j_{-q}$  et  $y_{-q}$  si  $q < 1$ . Pour les mêmes raisons qu'auparavant, la fonction de type  $y$  ne convient pas ; la fonction radiale  $F(r)$  est ainsi :

$$F(r) = A j_{j-\frac{\epsilon}{2}}(kr) = A \sqrt{\frac{\pi}{2kr}} J_{j+\frac{1}{2}-\frac{\epsilon}{2}}(kr) ;$$

la fonction  $G(r)$  est maintenant :

$$G(r) = -\frac{\epsilon \lambda k A}{2 \cosh^2 \frac{\phi}{2}} j_{j+\frac{\epsilon}{2}}(kr) = -\epsilon A \sqrt{\frac{E - mc^2}{E + mc^2}} \sqrt{\frac{\pi}{2kr}} J_{j+\frac{1}{2}+\frac{\epsilon}{2}}(kr) .$$

Le doublet  $\begin{bmatrix} F(r) \\ G(r) \end{bmatrix}$  est l'équivalent relativiste des états sphériques d'une particule libre dans  $\mathbb{R}^3$ , décrits dans la section 19.1.3.

Comme ici  $E^2 = (mc^2)^2 + (\hbar kc)^2$ , la grande racine carrée en facteur de  $G(r)$  est  $\sqrt{\frac{\sqrt{(mc^2)^2 + (\hbar kc)^2} - mc^2}{\sqrt{(mc^2)^2 + (\hbar kc)^2} + mc^2}}$  ; dans la limite non relativiste,  $\hbar kc \ll mc^2$ , la fonction  $G(r)$  tend bien vers zéro (petites composantes). Quant à la fonction  $F(r)$ , elle restitue bien les fonctions sphériques  $j_l$  obtenues en théorie non-relativiste.

## 20.11 Paquet d'ondes gaussien de Dirac

Partant des solutions en ondes planes pour une particule libre, on forme un paquet d'ondes avec les solutions d'énergie positive, paramétrée suivant  $E = mc^2 \cosh \phi$ , et d'hélicité positive  $|\psi_{+,+1}^{(\vec{k})}(\vec{r})\rangle$ , dont l'expression est donnée en (II-20.181) :

$$|\Psi(\vec{r})\rangle = \int_{\mathbb{R}} A(\vec{k}) |\psi_{+,+1}^{(\vec{k})}(\vec{r})\rangle dk . \quad (20.55)$$

<sup>7</sup>La particule étant maintenant libre, on a  $E = \sqrt{(mc^2)^2 + p^2 c^2}$  ; l'égalité suivante montre que  $k$  n'est autre que  $\frac{p}{\hbar}$ , où  $p$  est le module de l'impulsion  $\vec{p}$ , laquelle est une constante du mouvement.

Dans toute la suite, on ne considère que des vecteurs  $\vec{k}$  parallèles à la constante du mouvement  $\vec{p}$ , de module  $p = mc \sinh \phi$  et définissant l'axe  $Oz$  :  $k = \frac{k}{p} p$ ,  $k \in \mathbb{R}$  ; dès lors, on considère le paquet d'ondes unidimensionnel :

$$|\Psi(z)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathbb{R}} A(k) \frac{e^{ikz}}{\sqrt{\cosh \phi}} \begin{bmatrix} \cosh \frac{\phi}{2} \\ 0 \\ \sinh \frac{\phi}{2} \\ 0 \end{bmatrix} dk . \quad (20.56)$$

On choisit une enveloppe  $A(k)$  gaussienne :

$$A(k) = A_0 e^{-\frac{(k-k_0)^2}{4\Delta k^2}} . \quad (20.57)$$

1. Normaliser  $|\Psi(\vec{r})\rangle$  en trouvant la constante  $A_0$ .
2. La valeur moyenne d'une observable  $\Omega$ ,  $\langle \Omega \rangle$ , est égale à  $\int_{\mathbb{R}} \langle \Psi(z) | \Omega | \Pi(z) \rangle dz$  ; écrire l'expression formelle de cette moyenne.
3. Montrer que la valeur moyenne de la coordonnée est :

$$\langle z \rangle = i \int_{\mathbb{R}} A^*(k) A'(k) dk \quad (20.58)$$

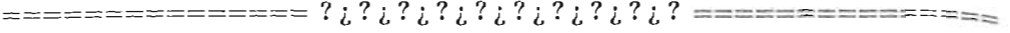
(on utilisera la relation  $\int_{\mathbb{R}} z e^{ikz} dz = -2i\pi \delta'(k)$ ). Combien vaut  $\langle z \rangle$  avec l'enveloppe gaussienne ?

4. Établir l'égalité :

$$\langle z^2 \rangle = \int_{\mathbb{R}} |A'(k)|^2 dk . \quad (20.59)$$

5. Trouver les valeurs moyennes dans l'état  $|\Psi(\vec{r})\rangle$  :
  - (a) de la matrice  $\alpha_z$  (l'exprimer en fonction de  $\phi$ ) ; en déduire la moyenne de la composante suivant  $Oz$  de la vitesse  $\vec{v}$  ;
  - (b) de l'impulsion  $p$  ;
  - (c) du carré de l'énergie,  $\langle E^2 \rangle$ .
6. En déduire l'écart quadratique de l'impulsion,  $\Delta p^2$ .
7. Quel est l'écart quadratique  $\Delta z^2$  de la coordonnée le long de  $Oz$  ?
8. Combien vaut le produit  $\Delta z \Delta p$  ?
9. Quelle est l'expression formelle de l'état à l'instant  $t$ ,  $|\Psi(z, t)\rangle$ , quand  $|\Psi(z)\rangle$  est choisi comme état initial ? Sans faire de calcul, expliquer pourquoi, dans la limite non-relativiste,  $|\Psi(z, t)\rangle$  redonne le paquet d'ondes gaussien d'une particule de spin  $+\hbar/2$  se déplaçant à la vitesse  $\hbar k_0/m$  et dont la largeur est  $\Delta z(t) = \sqrt{\Delta z^2 + (\Delta p/m)^2 t^2}$ .

10. Toujours sans faire de calcul, confirmer ce dernier résultat en analysant l'expression de la densité  $\rho(x, t)$  dans la limite  $c \rightarrow +\infty$ .



1. La normalisation du paquet d'ondes :

$$|\Psi(z)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathbb{R}} dk A(k) \frac{e^{ikz}}{\sqrt{\cosh \phi}} \begin{bmatrix} \cosh \frac{\phi}{2} \\ 0 \\ \sinh \frac{\phi}{2} \\ 0 \end{bmatrix}$$

s'écrit  $\int_{z \in \mathbb{R}} \langle \Psi(z) | \Psi(z) \rangle dz = 1$ , soit :

$$\int_{z \in \mathbb{R}} dz \int_{k \in \mathbb{R}} dk \int_{k' \in \mathbb{R}} dk' \frac{A^*(k)A(k')e^{i(k'-k)z}}{2\pi \sqrt{\cosh \phi \cosh \phi'}} \begin{bmatrix} \cosh \frac{\phi}{2} & 0 & \sinh \frac{\phi}{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cosh \frac{\phi'}{2} \\ 0 \\ \sinh \frac{\phi'}{2} \\ 0 \end{bmatrix} = 1 ,$$

où  $\phi \equiv \phi(k)$ ,  $\phi' \equiv \phi(k')$ . L'intégrale sur  $z$  donne  $2\pi\delta(k' - k)$ , d'où :

$$\int_{k \in \mathbb{R}} dk \frac{A^*(k)A(k)}{\cosh \phi} \begin{bmatrix} \cosh \frac{\phi}{2} & 0 & \sinh \frac{\phi}{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cosh \frac{\phi}{2} \\ 0 \\ \sinh \frac{\phi}{2} \\ 0 \end{bmatrix} = 1 ,$$

soit  $\int_{k \in \mathbb{R}} dk |A(k)|^2 = 1$  ; avec  $A(k) = A_0 e^{-\frac{(k-k_0)^2}{4\Delta k^2}}$ , on obtient :

$$A_0 = (2\pi\Delta k^2)^{-1/4}$$

2. La valeur moyenne d'une observable  $\Omega$ ,  $\langle \Omega \rangle$ , a pour expression :

$$\int_{z \in \mathbb{R}} dz \int_{k \in \mathbb{R}} dk \int_{k' \in \mathbb{R}} dk' \frac{A^*(k)A(k')e^{-ikz}}{2\pi \sqrt{\cosh \phi \cosh \phi'}} \begin{bmatrix} \cosh \frac{\phi}{2} & 0 & \sinh \frac{\phi}{2} & 0 \end{bmatrix} \Omega e^{ik'z} \begin{bmatrix} \cosh \frac{\phi'}{2} \\ 0 \\ \sinh \frac{\phi'}{2} \\ 0 \end{bmatrix} .$$

3. La valeur moyenne de la coordonnée est :

$$\int_{k \in \mathbb{R}} dk \int_{k' \in \mathbb{R}} dk' \frac{A^*(k)A(k')}{2\pi \sqrt{\cosh \phi \cosh \phi'}} \begin{bmatrix} \cosh \frac{\phi}{2} & 0 & \sinh \frac{\phi}{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cosh \frac{\phi'}{2} \\ 0 \\ \sinh \frac{\phi'}{2} \\ 0 \end{bmatrix} I(k' - k)$$

où  $I(k) \stackrel{\text{déf}}{=} \int_{z \in \mathbb{R}} z e^{ikz} dz = -i \frac{\partial}{\partial k} \int_{z \in \mathbb{R}} e^{ikz} dz = -2i\pi \delta'(k)$ . Le report dans  $\langle z \rangle$  donne une intégrale double du genre :

$$\begin{aligned}
 & -2i\pi \int_{k \in \mathbb{R}} dk \int_{k' \in \mathbb{R}} dk' F^*(k) F(k') \delta'(k' - k) = \\
 & -2i\pi \int_{k \in \mathbb{R}} dk \int_{k'' \in \mathbb{R}} dk'' F^*(k) F(k + k'') \delta'(k'') = 2i\pi \int_{k \in \mathbb{R}} dk F^*(k) F'(k)
 \end{aligned}$$

d'où :

$$\langle z \rangle = i \int_{k \in \mathbb{R}} dk \frac{A^*(k)}{\sqrt{\cosh \phi}} \begin{bmatrix} \cosh \frac{\phi}{2} & 0 & \sinh \frac{\phi}{2} & 0 \end{bmatrix} \frac{\partial}{\partial k} \frac{A(k)}{\sqrt{\cosh \phi}} \begin{bmatrix} \cosh \frac{\phi}{2} \\ 0 \\ \sinh \frac{\phi}{2} \\ 0 \end{bmatrix} .$$

La dérivation en  $k$  produit deux termes ; le premier est :

$$\frac{A^*(k)A'(k)}{\cosh \phi} \begin{bmatrix} \cosh \frac{\phi}{2} & 0 & \sinh \frac{\phi}{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cosh \frac{\phi}{2} \\ 0 \\ \sinh \frac{\phi}{2} \\ 0 \end{bmatrix} = A^*(k)A'(k) .$$

Le second s'écrit :

$$\begin{aligned}
 & \frac{A^*(k)A(k)}{\sqrt{\cosh \phi}} \left( -\frac{\sinh \phi}{2 \cosh^{3/2} \phi} \begin{bmatrix} \cosh \frac{\phi}{2} & 0 & \sinh \frac{\phi}{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cosh \frac{\phi}{2} \\ 0 \\ \sinh \frac{\phi}{2} \\ 0 \end{bmatrix} + \right. \\
 & \left. \frac{1}{\cosh^{1/2} \phi} \begin{bmatrix} \cosh \frac{\phi}{2} & 0 & \sinh \frac{\phi}{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} \sinh \frac{\phi}{2} \\ 0 \\ \frac{1}{2} \cosh \frac{\phi}{2} \\ 0 \end{bmatrix} \right) ;
 \end{aligned}$$

le premier produit scalaire donne  $-\frac{\sinh \phi}{2 \cosh^{1/2} \phi}$ , le second est  $+\frac{1}{2} \frac{\sinh \phi}{\cosh^{1/2} \phi}$  ; leur somme étant nulle, il reste :

$$\boxed{\langle z \rangle = i \int_{\mathbb{R}} dk A^*(k)A'(k)}$$

expression qui se comprend bien puisque, en représentation- $p$ , la coordonnée est associée à l'observable  $+i\hbar \frac{\partial}{\partial p}$  et que  $p = \hbar k$ . Avec l'enveloppe gaussienne ci-dessus, paire en  $k - k_0$ , la dérivée  $A'$  est une fonction impaire, entraînant  $\langle z \rangle = 0$ .

4. Le paquet d'ondes analysé s'écrit aussi :

$$|\Psi(z)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{\mathbb{R}} dp A(p/\hbar) \frac{e^{i\frac{p}{\hbar}z}}{\sqrt{\hbar \cosh \phi}} \begin{bmatrix} \cosh \frac{\phi}{2} \\ 0 \\ \sinh \frac{\phi}{2} \\ 0 \end{bmatrix} ,$$

mettant en évidence que la fonction  $\Phi(p) \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} A(p/\hbar)$  est la représentation- $p$  du paquet d'ondes.

La valeur moyenne de  $x^2$  peut ainsi s'obtenir comme celle de l'op\u00e9rateur  $(i\hbar \frac{\partial}{\partial p})^2$  ; apr\u00e8s une int\u00e9gration par parties, on obtient :

$$\langle z^2 \rangle = \int_{\mathbb{R}} dk |A'(k)|^2 \tag{20.60}$$

5. (a) La valeur moyenne de  $\alpha_z$  est :

$$\langle \alpha_z \rangle = \int_{z \in \mathbb{R}} dz \int_{k \in \mathbb{R}} dk \int_{k' \in \mathbb{R}} dk' \frac{A^*(k)A(k')e^{i(k'-k)z}}{2\pi \sqrt{\cosh \phi \cosh \phi'}} \begin{bmatrix} \cosh \frac{\phi}{2} & 0 & \sinh \frac{\phi}{2} & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 0 & \sigma_z \\ \sigma_z & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cosh \frac{\phi'}{2} \\ 0 \\ \sinh \frac{\phi'}{2} \\ 0 \end{bmatrix} .$$

L'int\u00e9grale sur  $z$  donne  $2\pi\delta(k' - k)$ , d'o\u00f9 :

$$\langle \alpha_z \rangle = \int_{k \in \mathbb{R}} dk \frac{|A(k)|^2}{\cosh \phi} \begin{bmatrix} \cosh \frac{\phi}{2} & 0 & \sinh \frac{\phi}{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sinh \frac{\phi}{2} \\ 0 \\ \cosh \frac{\phi}{2} \\ 0 \end{bmatrix}$$

et :

$$\langle \alpha_z \rangle = \int_{k \in \mathbb{R}} dk |A(k)|^2 \tanh \phi(k)$$

La vitesse  $\vec{v}$  est la d\u00e9riv\u00e9e  $\frac{d}{dt}\vec{r}$ , \u00e9gale \u00e0  $c\vec{\alpha}$ , comme le montre l'\u00e9quation de Heisenberg pour  $\vec{r}$  ; il vient donc :

$$v_z = c \int_{k \in \mathbb{R}} \frac{\hbar k |A(k)|^2}{\sqrt{(\hbar k)^2 + (mc)^2}} dk = \frac{c}{\sqrt{2\pi\Delta k^2}} \int_{k \in \mathbb{R}} \frac{\hbar k e^{-\frac{(k-k_0)^2}{2\Delta k^2}}}{\sqrt{(\hbar k)^2 + (mc)^2}} dk .$$

Cette int\u00e9grale ne s'exprime pas \u00e0 l'aide de fonctions \u00e9l\u00e9mentaires ; si  $k_0$  et  $\Delta k$  sont petits devant  $\frac{mc}{\hbar}$ , on a :

$$v_z \simeq \frac{c}{\sqrt{2\pi\Delta k^2}} \int_{k \in \mathbb{R}} \frac{\hbar k}{mc} e^{-\frac{(k-k_0)^2}{2\Delta k^2}} dk = \frac{\hbar k_0}{m} \ll c ;$$

c'est la limite non-relativiste. Au contraire, si  $k_0 \gg \frac{mc}{\hbar}$  (cas ultra-relativiste) :

$$v_z \simeq \frac{c}{\sqrt{2\pi\Delta k^2}} \int_{k \in \mathbb{R}} e^{-\frac{(k-k_0)^2}{2\Delta k^2}} dk = c .$$

(b) La moyenne de l'impulsion  $p \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$  est :

$$\int_{z \in \mathbb{R}} dz \int_{k \in \mathbb{R}} dk \int_{k' \in \mathbb{R}} dk' \frac{A^*(k)A(k')e^{-ikz}}{2\pi \sqrt{\cosh \phi \cosh \phi'}} \begin{bmatrix} \cosh \frac{\phi}{2} & 0 & \sinh \frac{\phi}{2} & 0 \end{bmatrix} \times$$

$$\hbar k' e^{ik'z} \begin{bmatrix} \cosh \frac{\phi'}{2} \\ 0 \\ \sinh \frac{\phi'}{2} \\ 0 \end{bmatrix} ;$$

après intégration sur  $z$ , il vient :

$$\int_{k \in \mathbb{R}} dk \frac{\hbar k |A(k)|^2}{\cosh \phi} \begin{bmatrix} \cosh \frac{\phi}{2} & 0 & \sinh \frac{\phi}{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cosh \frac{\phi}{2} \\ 0 \\ \sinh \frac{\phi}{2} \\ 0 \end{bmatrix} = \int_{k \in \mathbb{R}} \hbar k |A(k)|^2 dk ,$$

qui donne immédiatement :

$$\langle p \rangle = \hbar k_0$$

(c) La moyenne du carré de l'énergie,  $\langle E^2 \rangle$  a pour expression :

$$\int_{z \in \mathbb{R}} dz \int_{k \in \mathbb{R}} dk \int_{k' \in \mathbb{R}} dk' \frac{A^*(k)A(k')e^{-ikz}}{2\pi \sqrt{\cosh \phi \cosh \phi'}} \begin{bmatrix} \cosh \frac{\phi}{2} & 0 & \sinh \frac{\phi}{2} & 0 \end{bmatrix} \times$$

$$(mc^2 \cosh \phi')^2 e^{ik'z} \begin{bmatrix} \cosh \frac{\phi'}{2} \\ 0 \\ \sinh \frac{\phi'}{2} \\ 0 \end{bmatrix} =$$

$$(mc^2)^2 \int_{k \in \mathbb{R}} dk \frac{|A(k)|^2}{\cosh \phi} \begin{bmatrix} \cosh \frac{\phi}{2} & 0 & \sinh \frac{\phi}{2} & 0 \end{bmatrix} \cosh^2 \phi \begin{bmatrix} \cosh \frac{\phi}{2} \\ 0 \\ \sinh \frac{\phi}{2} \\ 0 \end{bmatrix} =$$

$$(mc^2)^2 \int_{k \in \mathbb{R}} dk |A(k)|^2 \cosh^2 \phi .$$

En reportant la forme gaussienne de  $A(k)$ , on obtient ( $X_0 = \frac{\hbar k_0}{mc}$ ) :

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta k^2}} \frac{m^3 c^5}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} (X^2 + 1) e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{mc}{\hbar \Delta k}\right)^2 (X - X_0)^2} dX ,$$

d'où :

$$\langle E^2 \rangle = (mc^2)^2 \left[ \left(\frac{\hbar k_0}{mc}\right)^2 + \left(\frac{\hbar \Delta k}{mc}\right)^2 + 1 \right]$$

6. Partant de  $\langle E^2 \rangle = \langle p^2 \rangle c^2 + m^2 c^4$ , on obtient  $\langle p^2 \rangle = \hbar^2 (k_0^2 + \Delta k^2)$ , d'où (sans surprise !) l'écart-type du moment conjugué :

$$\Delta p = \hbar \Delta k$$

7. D'après les résultats précédents, en particulier l'égalité (20.60), l'écart quadratique  $\Delta z^2$  se calcule comme avec un simple paquet d'ondes non-relativiste d'enveloppe  $A(k)$ , qui donne  $\Delta z^2 = \frac{1}{4\Delta k^2}$ .

8. Le produit  $\Delta z \Delta p$  vaut donc  $\hbar \Delta k \times \frac{1}{2\Delta k} = \frac{\hbar}{2}$ .

9. Avec  $|\Psi(z)\rangle$  comme état initial, l'état à l'instant  $t$  est :

$$|\Psi(z, t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathbb{R}} dk A(k) \frac{e^{i(kz - \frac{m\epsilon^2}{\hbar} t \cosh \phi)}}{\sqrt{\cosh \phi}} \begin{bmatrix} \cosh \frac{\phi}{2} \\ 0 \\ \sinh \frac{\phi}{2} \\ 0 \end{bmatrix}.$$

On sait que la limite non-relativiste correspond à  $\phi = 0$  ; mettant en facteur la phase temporelle correspondant à l'énergie propre  $mc^2$ , il vient :

$$|\Psi(z, t)\rangle = \frac{e^{-i\frac{m\epsilon^2}{\hbar} t}}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathbb{R}} dk A(k) \frac{e^{ikz} e^{-i\frac{m\epsilon^2}{\hbar} t (\cosh \phi - 1)}}{\sqrt{\cosh \phi}} \begin{bmatrix} \cosh \frac{\phi}{2} \\ 0 \\ \sinh \frac{\phi}{2} \\ 0 \end{bmatrix} ;$$

à cette phase inessentielle près, la limite  $\phi \rightarrow 0$  donne :

$$|\Psi_{\phi=0}(z, t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathbb{R}} dk \frac{1}{(2\pi\Delta k)^{1/4}} e^{-\frac{(k-k_0)^2}{4\Delta k^2}} e^{ikz} e^{-i\frac{\hbar k^2}{2m} t} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} ;$$

ceci redonne le paquet d'ondes gaussien d'une particule de spin  $+\hbar/2$  se déplaçant à la vitesse  $\hbar k_0/m$  et dont la largeur caractéristique est  $\Delta z(t) := \sqrt{\Delta z^2 + (\Delta p/m)^2 t^2}$ .

10. La densité est  $\rho(z, t) = \langle \Psi(z, t) | \Psi(z, t) \rangle$ , soit :

$$\int_{k \in \mathbb{R}} dk \int_{k' \in \mathbb{R}} dk' \frac{A^*(k) A(k') e^{i(k'-k)z} e^{-i\frac{m\epsilon^2}{\hbar} t (\cosh \phi' - \cosh \phi)}}{2\pi \sqrt{\cosh \phi \cosh \phi'}} \times \begin{bmatrix} \cosh \frac{\phi'}{2} \\ 0 \\ \sinh \frac{\phi'}{2} \\ 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cosh \frac{\phi}{2} & 0 & \sinh \frac{\phi}{2} & 0 \end{bmatrix}.$$

Le produit des matrices est  $\cosh \frac{\phi + \phi'}{2}$ , d'où :

$$\rho(z, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{k \in \mathbb{R}} dk \int_{k' \in \mathbb{R}} dk' A^*(k) A(k') e^{i(k'-k)z} \frac{e^{-i\frac{m\epsilon^2}{\hbar} t (\cosh \phi' - \cosh \phi)}}{\sqrt{\cosh \phi \cosh \phi'}} \cosh \frac{\phi + \phi'}{2}.$$

Dans la limite  $c \rightarrow +\infty$ , on obtient :

$$\rho_{\phi=0}(z, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{k \in \mathbb{R}} dk \int_{k' \in \mathbb{R}} dk' A^*(k) A(k') e^{i(k'-k)z} e^{-i \frac{\hbar}{2m} (k'^2 - k^2)t}$$

qui, en tant que transformée de Fourier d'une gaussienne, est une gaussienne, s'élargissant au cours du temps comme indiqué ci-dessus.



# Illustration des postulats de la Mécanique quantique

## 21.1 Traitement phénoménologique d'un atome à trois niveaux

Soit un atome à trois niveaux,  $|g\rangle$ ,  $|m\rangle$  et  $|e\rangle$  ;  $|g\rangle$  est l'état fondamental,  $|m\rangle$  un état excité métastable dont la désexcitation radiative vers le fondamental a une probabilité très faible, que l'on néglige dans la suite.  $|e\rangle$  est un état fortement couplé au fondamental par échange de photons avec l'extérieur ; pour fixer les idées, l'ordre des énergies est  $E_g < E_m < E_e$ . La fuite radiative à partir de  $|e\rangle$  vers le fondamental est représentée *effectivement* par une partie imaginaire  $-i\hbar\Gamma_e/2$  ajoutée formellement à l'énergie de l'état  $|e\rangle$  ( $\Gamma_e > 0$ ) ;  $\tau_e \stackrel{\text{def}}{=} \Gamma_e^{-1}$  est la durée de vie purement radiative de l'état  $|e\rangle$ . Cette introduction effective est la façon la plus élémentaire d'éliminer les autres degrés de liberté et constitue l'image la plus triviale de la sommation (trace partielle), dans des situations plus complexes, sur des degrés de liberté n'agissant plus qu'en coulisse. Dans la suite, on considère donc exclusivement les deux niveaux  $|m\rangle$  et  $|e\rangle$ , supposés satisfaire les équations suivantes :

$$H_{\text{at}}|m\rangle = \hbar\omega_m|m\rangle \quad H_{\text{at}}|e\rangle = \hbar(\omega_e - i\frac{\Gamma_e}{2})|e\rangle . \quad (21.1)$$

L'atome, initialement dans l'état  $|m\rangle$ , est perturbé par un champ externe (semi-classique) harmonique résonnant représenté par l'opérateur<sup>1</sup>  $V(t)$  :

$$V(t) = \hbar\Omega \left[ |e\rangle\langle m| e^{i(\omega_m - \omega_e)t} + |m\rangle\langle e| e^{i(\omega_e - \omega_m)t} \right] . \quad (21.2)$$

<sup>1</sup>Le champ extérieur donnant lieu au couplage  $V(t)$  avec l'atome est *résonnant*, puisqu'il oscille précisément à la pulsation de Bohr  $\omega_e - \omega_m$  de l'atome.

Le vecteur d'état dans le secteur  $(|m\rangle, |e\rangle)$  admet la décomposition :

$$|\Psi(t)\rangle = a_m(t)e^{-i\omega_m t}|m\rangle + a_e(t)e^{-i\omega_e t}|e\rangle \quad (21.3)$$

On peut convenir que la largeur  $\Gamma_e$  est fixée (physiquement, c'est une caractéristique intrinsèque de l'état excité) ;  $\Omega$  mesurant le couplage avec le champ extérieur,  $\lambda \stackrel{\text{def}}{=} \Omega/\Gamma_e$  est finalement le seul paramètre du problème.

1. Écrire l'équation de Schrödinger (effective) pour les coefficients  $a_m(t)$  et  $a_e(t)$ .
2. Comment varient  $a_m(t)$  et  $a_e(t)$  au tout début du mouvement ( $t \ll \Omega^{-1}, \Gamma_e^{-1}$ ).
3. Que représente la différence  $1 - (|a_m(t)|^2 + |a_e(t)|^2) \forall t$  ?
4. Utiliser la transformation de Laplace pour intégrer le système.
5. Dans la situation de couplage fort ( $\lambda \gg 1$ ) :
  - (a) Écrire les expressions approchées de  $a_m(t)$  et  $a_e(t)$ , et des probabilités  $P_m(t)$  et  $P_e(t)$  de trouver respectivement l'atome dans les états  $|m\rangle$  et  $|e\rangle$ .
  - (b) À quelle fréquence s'effectue l'oscillation ?
  - (c) Combien vaut approximativement la somme  $|a_m(t)|^2 + |a_e(t)|^2$  ? Tracer sa variation en fonction du temps ; observer l'existence de petits paliers.
6. Dans la situation de couplage faible ( $\lambda \ll 1$ ) :
  - (a) Écrire les expressions approchées de  $a_m(t)$  et  $a_e(t)$ , et des probabilités  $P_m(t)$  et  $P_e(t)$ .
  - (b) Comment varie cette fois la population de l'état fondamental  $|g\rangle$  ?
  - (c) Identifier la durée de vie effective de l'état  $|m\rangle$ .
7. Quel est le sens physique de  $\tau_{\text{eff},m} \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^{+\infty} P_m(t) dt$  ? Trouver l'expression de  $\tau_{\text{eff},m}$ , et en donner les formes approchées dans les deux cas  $\lambda \ll 1$  et  $\lambda \gg 1$ .

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

1. Le vecteur d'état dans le secteur  $(|m\rangle, |e\rangle)$  admet la décomposition :

$$|\Psi(t)\rangle = a_m(t)e^{-i\omega_m t}|m\rangle + a_e(t)e^{-i\omega_e t}|e\rangle ;$$

avec  $H_{\text{at}}|m\rangle = \hbar\omega_m|m\rangle$ ,  $H_{\text{at}}|e\rangle = \hbar(\omega_e - i\frac{\Gamma_e}{2})|e\rangle$ , l'équation de Schrödinger effective pour les coefficients s'écrit :

$$\dot{a}_m(t) = -i\Omega a_e(t) , \quad \dot{a}_e(t) = -i\Omega a_m(t) - \frac{\Gamma_e}{2} a_e(t) \quad (21.4)$$

les conditions initiales étant  $a_m(0) = 1$ ,  $a_e(0) = 0$ .  $\Gamma_e$  est clairement l'inverse de la durée de vie radiative de l'état excité  $|e\rangle$  : si  $\Omega = 0$  et si l'atome part de cet état, la probabilité de l'y trouver à l'instant  $t$  est  $|a_e(t)|^2$ , soit  $e^{-\Gamma_e t}$ .

2. Ces équations montrent que pour  $t \ll \Omega^{-1}$ ,  $\Gamma_e^{-1}$ ,  $a_m(t) \simeq 1 - (\Omega t)^2$  et  $a_e(t) \simeq -i\Omega t$  :  $a_m(t)$  s'éloigne relativement lentement de sa valeur initiale.
3. La différence  $1 - (|a_m(t)|^2 + |a_e(t)|^2)$  est égale à  $|a_g(t)|^2$  : c'est la probabilité de trouver l'atome au fondamental.
4. De façon générale, on note  $F(z) \stackrel{\text{déf}}{=} \int_0^{+\infty} f(t) dt \equiv \mathcal{L}[f](z)$  la transformation de Laplace ; on sait que  $\mathcal{L}[f'](z) = zF(z) - f(0)$ . Cela étant, le système (21.4) se transforme en :

$$zA_m(z) - 1 = -i\Omega A_e(z) , \quad zA_e(z) = -i\Omega A_m(z) - \frac{\Gamma_e}{2} A_e(z) . \quad (21.5)$$

Le système différentiel est devenu un système algébrique, qui se résout immédiatement :

$$A_e(z) = -\frac{i\Omega}{z^2 + \frac{\Gamma_e}{2}z + \Omega^2} \quad A_m(z) = \frac{z + \frac{\Gamma_e}{2}}{z^2 + \frac{\Gamma_e}{2}z + \Omega^2}$$

L'inversion se fait en décomposant les fractions rationnelles en éléments simples et en utilisant  $\mathcal{L}^{-1} \frac{1}{z+z_0} = e^{-z_0 t}$  ; avec  $z_0 = -\frac{1}{4}\Gamma_e \pm i\tilde{\Omega}$ ,  $\tilde{\Omega} = (\Omega^2 - \Gamma_e^2/16)^{1/2}$ , on trouve ainsi :

$$a_m(t) = e^{-\frac{1}{4}\Gamma_e t} \left( \cos \tilde{\Omega} t + \frac{\Gamma_e}{4\tilde{\Omega}} \sin \tilde{\Omega} t \right) \quad a_e(t) = -i \frac{\Omega}{\tilde{\Omega}} e^{-\frac{1}{4}\Gamma_e t} \sin \tilde{\Omega} t$$

Ces expressions sont valides quels que soient  $\Omega$  et  $\Gamma_e$ , en considérant (par exemple, mais c'est le plus naturel !) la branche de la fonction racine carrée qui prend des valeurs réelles positives sur le demi-axe réel positif, et en utilisant  $\sin ix = i \sinh x$ ,  $\cos ix = \cosh x$ , etc.

Bien évidemment,  $|a_m(t)|^2 + |a_e(t)|^2 \leq 1 \forall t$ , l'écart à 1 représentant la population  $|a_g(t)|^2$  de l'état fondamental  $|g\rangle$ , évacué une fois pour toutes du formalisme. On peut convenir que la largeur  $\Gamma_e$  est fixée (physiquement, c'est une caractéristique intrinsèque de l'état excité) ;  $\Omega$  mesurant le couplage avec le champ extérieur,  $\lambda \stackrel{\text{déf}}{=} \Omega/\Gamma_e$  est finalement le seul paramètre du problème : la situation de couplage faible correspond à  $\lambda \ll 1$ , celle de couplage fort à l'inégalité contraire.

5. On analyse d'abord la situation de couplage fort  $\lambda \gg 1$  (fig. 21.1 à gauche). En pareil cas,  $\tilde{\Omega} = \Omega(1 - \frac{1}{16\lambda^2})^{1/2} \simeq \Omega(1 - \frac{1}{32\lambda^2}) \simeq \Omega$ .

(a) Les expressions approchées de  $a_m(t)$  et  $a_e(t)$  sont :

$$a_m(t) \simeq e^{-\frac{1}{4}\Gamma_e t} \cos \Omega t , \quad a_e(t) \simeq -i e^{-\frac{1}{4}\Gamma_e t} \sin \Omega t ;$$

l'atome effectue un va-et-vient sous-amorti de l'état  $|m\rangle$  à l'état  $|e\rangle$  à la pulsation  $\simeq \Omega$ .

- (b) L'oscillation a lieu à la pulsation mesurant l'interaction avec le champ (oscillation de Rabi, ici amortie), nullement à l'une des fréquences propres du système. En termes de probabilités, on a :

$$P_m(t) \stackrel{\text{def}}{=} |a_m(t)|^2 \simeq e^{-\frac{1}{2}\Gamma_e t} \cos^2 \Omega t \quad P_e(t) \stackrel{\text{def}}{=} |a_e(t)|^2 \simeq e^{-\frac{1}{2}\Gamma_e t} \sin^2 \Omega t$$

d'où, notamment  $\int_0^{+\infty} P_m(t) dt \simeq \Gamma_e^{-1}$  : le couplage très fort englobe les deux états  $|e\rangle$  et  $|m\rangle$  dans une entité unique, dont le déclin radiatif est entièrement dû à l'état  $|e\rangle$ , avec la constante de temps intrinsèque de cet état.

- (c) Dans ces conditions, la somme  $|a_m(t)|^2 + |a_e(t)|^2$  est voisine de  $e^{-\Gamma_e t/2}$ , à des ondulations près, donnant une descente présentant des petits paliers dus aux corrections en  $\mathcal{O}(\lambda^{-2})$ .

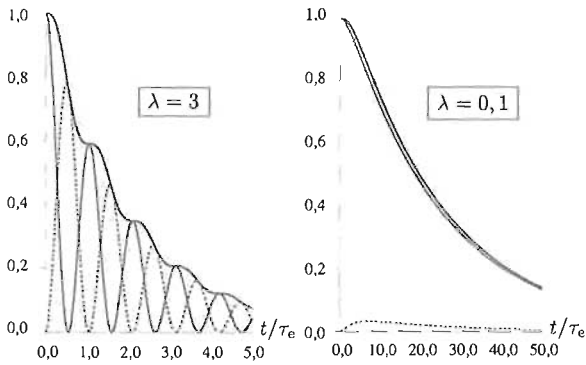


Figure 21.1: Variation en fonction du temps des populations  $|a_m(t)|^2$  (trait plein),  $|a_e(t)|^2$  (pointillés) et de leur somme quand l'atome part de l'état  $|m\rangle$ , pour deux valeurs du couplage entre états,  $\lambda = \Omega/\Gamma_e$  ;  $\tau_e$  est la durée de vie radiative de l'état excité  $|e\rangle$  isolé. Remarquer la descente par paliers de la population totale du secteur ( $|a_m\rangle, |a_e\rangle$ ) quand le couplage est fort (à gauche), et noter les échelles différentes sur l'axe des temps.

6. Pour le couplage faible,  $\lambda \ll 1$  (fig. 21.1 à droite), on a  $\tilde{\Omega} \simeq \frac{1}{4}\Gamma_e(1 - 8\lambda^2)$ .

- (a) On a cette fois  $a_m(t) \simeq e^{-\frac{1}{4}\Gamma_e t} [\cosh \frac{1}{4}\Gamma_e(1 - 8\lambda^2)t + \sinh \frac{1}{4}\Gamma_e(1 - 8\lambda^2)t]$ , soit  $e^{-\frac{1}{4}\Gamma_e t} e^{+\frac{1}{4}\Gamma_e(1-8\lambda^2)t} = e^{-2\lambda^2\Gamma_e t}$ , et  $a_e(t) = -4i\lambda e^{-\frac{1}{4}\Gamma_e t} \sinh \frac{1}{4}\Gamma_e(1 - 8\lambda^2)t$ . Les probabilités  $P_m(t)$  et  $P_e(t)$  sont :

$$P_m(t) \simeq e^{-4\lambda^2\Gamma_e t} = e^{-4\frac{\Omega^2}{\Gamma_e} t} \quad P_e(t) \simeq 16\lambda^2 e^{-\frac{1}{2}\Gamma_e t} \sinh^2 \frac{1}{4}\Gamma_e(1 - 8\lambda^2)t$$

maintenant,  $\int_0^{+\infty} P_m(t) dt \simeq \frac{\Gamma_e}{4\Omega^2} \equiv \left(\frac{\Gamma_e}{2\Omega}\right)^2 \Gamma_e^{-1} \gg \Gamma_e^{-1}$ .

- (b) La probabilité  $P_e(t)$  reste évidemment très petite à tout instant, de sorte que  $P_g(t) \simeq 1 - P_e(t)$  :

$$P_g(t) \simeq 1 - e^{-4\lambda^2 \Gamma_e t} = 1 - e^{-4 \frac{\Omega^2}{\Gamma_e} t}$$

- (c) La durée de vie effective de l'état  $|m\rangle$  est visiblement  $\frac{\Gamma_e}{4\Omega^2}$ . Relativement à l'échelle de temps naturelle  $\tau_e = \Gamma_e^{-1}$ , l'atome est presque bloqué très longtemps dans l'état métastable initial et, après un bref transitoire, relaxe lentement suivant une loi exponentielle.

7.  $\tau_{\text{eff}, m} \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^{+\infty} P_m(t) dt$  est manifestement la durée de vie effective de l'état métastable ; son expression est :

$$\tau_{\text{eff}, m} = \int_0^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}\Gamma_e t} \left( \cos \tilde{\Omega} t + \frac{\Gamma_e}{4\tilde{\Omega}} \sin \tilde{\Omega} t \right)^2 dt ,$$

qui donne après calcul<sup>2</sup> :

$$\tau_m = \left( 1 + \frac{\Gamma_e^2}{4\Omega^2} \right) \Gamma_e^{-1}$$

soit  $\tau_m \simeq \frac{\Gamma_e}{4\Omega^2}$  si  $\Omega \ll \Gamma_e$ , et  $\tau_m \simeq \Gamma_e^{-1}$  si  $\Omega \gg \Gamma_e$ , en conformité avec les cas-limites analysés ci-dessus.

## 21.2 Effet Zénon sur un neutron

Le neutron est un fermion de spin  $S = 1/2$  dont le moment magnétique  $\vec{\mu}$  s'exprime à l'aide des opérateurs de Pauli comme suit :

$$\vec{\mu} = g_n \mu_N \hbar^{-1} \vec{S} \equiv \mu \vec{\sigma} . \quad (21.6)$$

où  $g_n \simeq -3,82$  ;  $\mu_N \simeq 3,1 \times 10^{-8} \text{ eV/T}$  est le magnéton de Bohr nucléaire. Le neutron est soumis à un champ magnétique constant et homogène, de module  $\mathcal{B}$  définissant l'axe de quantification Oz. Dans toute la suite, on note  $|\pm\rangle$  les états propres de  $\sigma_z$  :  $\sigma_z |\pm\rangle = \pm |\pm\rangle$ .

1. Quel est le Hamiltonien  $H$  ? On posera  $\hbar\omega_c = 2|\mu|\mathcal{B}$ .
2. Quelles sont les énergies propres ?
3. À l'instant initial, le neutron est dans l'état :

$$|\Psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle + |-\rangle) . \quad (21.7)$$

Quels sont les résultats possibles, et leurs probabilités, d'une mesure de  $\mu_x$  effectuée à l'instant  $t = 0+$  ?

<sup>2</sup>Bien noter que c'est  $\Omega$  et non  $\tilde{\Omega}$  qui ressort (le calcul est un peu laborieux).



8. La première mesure effectuée à  $\frac{T}{N}$  donne la valeur  $-|\mu| = \mu$  avec la probabilité  $\cos^2 \frac{\omega_c T}{2N}$ . Le système repart de l'état  $|+\rangle_x$ ; l'état à l'instant  $\frac{2T}{N}$  est :

$$\cos \frac{\omega_c}{2} \left( \frac{2T}{N} - \frac{T}{N} \right) |+\rangle_x - i \sin \frac{\omega_c}{2} \left( \frac{2T}{N} - \frac{T}{N} \right) |-\rangle_x ;$$

la mesure à  $\frac{3T}{N}$  redonne  $-|\mu|$  avec la probabilité  $\cos^2 \frac{\omega_c T}{2N}$ . Au total, partant de  $\Psi(0) \equiv |+\rangle_x$ , la probabilité de trouver  $N$  fois  $-|\mu|$  est :

$$P_N(T) = \left( \cos^2 \frac{\omega_c T}{2N} \right)^N$$

9. Quand  $N \gg 1$ ,  $\cos^{2N} \frac{\omega_c T}{2N} \simeq \left[ 1 - \left( \frac{\omega_c T}{2N} \right)^2 \right]^N \simeq e^{-\frac{1}{2N} (\omega_c T)^2} \rightarrow 1$ , d'où :

$$\lim_{N \rightarrow +\infty} P_N(T) = 1$$

La succession rapide des mesures inhibe la dynamique.

10. La relaxation transverse est due à la perte de cohérence induite par des interactions aléatoires avec l'environnement. On a maintenant :

$$P(\mu, T) = e^{-T/T_2} \cos^2 \frac{\omega_c}{2} T, \quad P(-\mu, T) = e^{-T/T_2} \sin^2 \frac{\omega_c}{2} T.$$

L'incidence sur l'effet Zénon dépend essentiellement de la valeur du paramètre  $\omega_c T_2$ . Si le temps de relaxation est très court (ou si le champ magnétique n'est pas assez fort),  $\omega_c T_2 \ll 1$ , c'est l'exponentielle qui pilote le déclin, et on a maintenant  $P_N(T) \simeq \left( e^{-(T/N)/T_2} \right)^N = e^{-T/T_2} < 1$ ; dans le cas contraire, l'effet Zénon persiste. C'est lorsque, par son évolution libre, le système quitte lentement un état de départ que l'effet Zénon peut survenir; comme on l'a vu en (II-21.15), il faut que ce départ soit moins rapide qu'une fonction linéaire du temps, du genre  $1 - Ct^\alpha$  avec  $\alpha > 1$ .

## 21.3 À propos de la fonction de Wigner

1. En utilisant la représentation- $q$  de l'opérateur  $B(p)$ ,  $\delta(q - q')B(-i\hbar \frac{\partial}{\partial q})$ , montrer directement que<sup>3</sup> :

$$\langle B(p) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dp B(p) \int_{-\infty}^{+\infty} dq W(q, p). \quad (21.8)$$

2. Soit une particule libre de masse  $m$  initialement dans le cas pur construit sur l'état gaussien :

$$\Psi(q, 0) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\sqrt{\sqrt{2\pi}\Delta q}} e^{-\frac{q^2}{4\Delta q^2}} e^{i\hbar p_0 q}. \quad (21.9)$$

(a) En utilisant explicitement le propagateur de la particule libre<sup>4</sup>, montrer que la

<sup>3</sup>Pour simplifier, on pourra raisonner avec le cas pur construit sur une fonction  $\Psi(q)$ . Le résultat (21.8) a été obtenu en (II-21.175) en invoquant le théorème de convolution.

<sup>4</sup>Voir Tome I, éq. (I-14.129).



d'où, après intégration sur  $q'$  :

$$\langle B(p) \rangle = \sum_{n \in \mathbb{N}} b_n (-i\hbar)^n \sum_{m=0}^n C_n^m 2^{-m} \int dq \int dp \left( \frac{-p}{i\hbar} \right)^{n-m} \frac{\partial^m W}{\partial q^m} .$$

Compte tenu des propriétés de normalisabilité de  $W(q, p)$ , seul le terme  $m = 0$  donne une intégrale sur  $q$  non nulle :

$$\langle B(p) \rangle = \sum_{n \in \mathbb{N}} b_n (-i\hbar)^n \int dq \int dp \left( \frac{-p}{i\hbar} \right)^n W(q, p) .$$

La série reconstruit la fonction  $B(p)$  et on obtient bien :

$$\langle B(p) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dp B(p) \int_{-\infty}^{+\infty} dq W(q, p)$$

égalité qui, en outre, met en évidence la distribution marginale  $\int_{-\infty}^{+\infty} W(q, p) dq$ .

2. On considère maintenant une particule libre de masse  $m$  initialement dans le cas pur construit sur l'état gaussien (21.9).

(a) Le propagateur de la particule libre  $U(x, t; x_0, 0) = \sqrt{\frac{m}{2i\pi\hbar t}} e^{i\frac{m(x-x_0)^2}{2t}}$  permet de construire la fonction d'onde à l'instant  $t$  à partir de la fonction d'onde initiale suivant l'égalité :

$$\Psi(q, t) = \sqrt{\frac{m}{2i\pi\hbar t}} \int_{\mathbb{R}} e^{i\frac{m(q-q')^2}{2t}} \Psi(q', 0) dq' .$$

La fonction de Wigner à l'instant  $t$  est donc :

$$W(q, p, t) = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{m}{2\pi\hbar t} \int_{\mathbb{R}} d\xi e^{\frac{i}{\hbar} p \xi} \int_{\mathbb{R}} dq' \int_{\mathbb{R}} dq'' e^{\frac{im}{2\hbar t} (q - \frac{\xi}{2} - q')^2} e^{\frac{im}{2\hbar t} (q + \frac{\xi}{2} - q'')^2} \times \\ \Psi(q', 0) \Psi^*(q'', 0) .$$

En regroupant les termes contenant  $\xi$  dans les exponentielles, et en effectuant  $\int d\xi$ , on obtient la fonction de Dirac  $2\pi\delta\left(\frac{p}{\hbar} - \frac{m}{2\hbar t}(2q - q' - q'')\right)$ ; compte tenu de  $\delta(ax) = \frac{1}{|a|}\delta(x)$ , l'intégration sur  $q''$  donne :

$$W(q, p, t) = \frac{1}{\pi\hbar} \int_{\mathbb{R}} dq' e^{\frac{im}{2\hbar t} [(q-q')^2 - (q-q' - \frac{pt}{m})^2]} \Psi(q', 0) \Psi^*(2q - q' - 2\frac{pt}{m}, 0) ;$$

posant maintenant  $q' = q - \frac{pt}{m} - \frac{\xi}{2}$ , on obtient :

$$W(q, p, t) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{\mathbb{R}} d\xi e^{\frac{i}{\hbar} p \xi} \Psi\left(q - \frac{pt}{m} - \frac{\xi}{2}, 0\right) \Psi^*\left(q - \frac{pt}{m} + \frac{\xi}{2}, 0\right)$$

La particule étant libre, l'impulsion est une constante du mouvement ; c'est pourquoi la fonction de Wigner à l'instant  $t$  s'obtient en substituant simplement  $q - \frac{pt}{m} \equiv q(-t)$  à  $q$  dans la définition intégrale de la fonction de Wigner à l'instant 0,  $q(t)$  étant la loi horaire de la dynamique *classique* associée :

$$W(q, p, t) = W(q(-t), p, 0) .$$

- (b) On connaît la fonction de Wigner pour un paquet d'ondes gaussien (voir (II-21.178)) ; effectuant la substitution ci-dessus, la fonction de Wigner à l'instant  $t$  s'en déduit :

$$W(q, p, t) = \frac{1}{\pi\hbar} e^{-\frac{(q - \frac{pt}{m})^2}{2\Delta q^2}} e^{-\frac{2\Delta q^2}{\hbar^2}(p-p_0)^2} \quad (21.12)$$

Dans l'espace des phases  $(q, p)$ , le pic de la distribution de Wigner dérive à la vitesse constante  $\frac{p}{m}$  (particule libre !) et sans s'élargir en coordonnée.

3. La particule de masse  $m$  a une charge  $Q$  et est soumise à un champ électrique constant et uniforme de module  $\mathcal{E}$  ; elle est initialement dans le cas pur construit sur l'état (21.9) avec  $p_0 = 0$ . En reprenant les résultats du problème 14.8 p. 279, la représentation- $p$  du paquet d'ondes est, à l'instant  $t$  :

$$\Phi(p, t) = e^{i\theta(p, t)} \Phi(p - Q\mathcal{E}t, 0) , \quad \theta(p, t) = \frac{1}{6m\hbar Q\mathcal{E}} [(p - Q\mathcal{E}t)^3 - p^3] ;$$

la représentation- $q$  de ce même paquet d'ondes est donc :

$$\Psi(q, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{\mathbb{R}} e^{\frac{i}{\hbar}pq} e^{i\theta(p, t)} \Phi(p - Q\mathcal{E}t, 0) dp.$$

Reportant cette expression dans la définition de la fonction de Wigner, on obtient :

$$W(q, p, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \int_{\mathbb{R}} d\xi \int_{\mathbb{R}} dp' \int_{\mathbb{R}} dp'' e^{\frac{i}{\hbar}[p'(q - \frac{\xi}{2}) - p''(q + \frac{\xi}{2})]} e^{i[\theta(p', t) - \theta(p'', t)]} e^{\frac{i}{\hbar}p\xi} \times \\ \Phi(p' - Q\mathcal{E}t, 0) \Phi^*(p'' - Q\mathcal{E}t, 0) .$$

Rassemblant tous les termes contenant  $\xi$  et effectuant  $\int_{\mathbb{R}} d\xi$ , on trouve la fonction de Dirac  $2\pi\hbar\delta(-\frac{p'+p''}{2} + p) = 4\pi\hbar\delta(p'' - (2p - p'))$  ; l'intégration sur  $p''$  donne :

$$W(q, p, t) = \frac{1}{\pi\hbar} \int_{\mathbb{R}} dp' e^{\frac{2i}{\hbar}(p'-p)q} e^{i[\theta(p', t) - \theta(2p-p', t)]} \times \\ \Phi(p' - Q\mathcal{E}t, 0) \Phi^*(2p - p' - Q\mathcal{E}t, 0) ;$$

remplaçant  $\theta(p, t)$  par son expression, on trouve après simplification :

$$W(q, p, t) = \frac{1}{\pi\hbar} \int_{\mathbb{R}} dp' e^{\frac{2i}{\hbar}(p'-p)q} e^{\frac{i}{m\hbar}(2p-Q\mathcal{E}t)(p-p')t} \times \\ \Phi(p' - Q\mathcal{E}t, 0) \Phi^*(2p - p' - Q\mathcal{E}t, 0) .$$

Posant enfin  $p'' = p' - p$ , on obtient :

$$W(q, p, t) = \frac{1}{\pi\hbar} \int_{\mathbb{R}} dp'' e^{\frac{i}{\hbar} (2q - \frac{2p - Q\mathcal{E}t}{m}) p''} \Phi(p + p'' - Q\mathcal{E}t, 0) \Phi^*(p - p'' - Q\mathcal{E}t, 0) . \quad (21.13)$$

La représentation- $p$  du paquet initial est :

$$\Phi(p, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{\mathbb{R}} dq e^{\frac{i}{\hbar} pq} \frac{1}{\sqrt{\sqrt{2\pi}\Delta q}} e^{-\frac{q^2}{4\Delta q^2}} = \left(\frac{\sqrt{2}\Delta q}{\sqrt{\pi\hbar}}\right)^{1/2} e^{-\Delta q^2 p^2/\hbar^2} ;$$

le report dans (21.13) donne :

$$W(q, p, t) = \frac{1}{\pi\hbar} e^{-\frac{2}{\hbar^2} \Delta q^2 (p - Q\mathcal{E}t)^2} e^{-\frac{1}{2\Delta q^2} \left(q - \frac{p}{m} t + \frac{Q\mathcal{E}t^2}{2m}\right)^2}$$

Faire  $\mathcal{E} = 0$  dans ce dernier résultat redonne bien l'expression (21.12) pour la particule libre, dans le cas particulier  $p_0 = 0$ . Par ailleurs, on remarque que :

$$W(q, p, t) = \frac{1}{\pi\hbar} e^{-\frac{2}{\hbar^2} \Delta q^2 [p(-t)]^2} e^{-\frac{1}{2\Delta q^2} [q(-t)]^2} \equiv W(q(-t), p(-t), 0)$$

où  $q(t)$  et  $p(t)$  désignent les lois horaires déduites de l'équation... de Newton. Ceci est réminiscent de la relation classique  $\rho(q, p, t) = \rho(q(-t), p(-t), 0)$  exprimant que, dans une dynamique hamiltonienne invariante par renversement du temps, on retrouve en  $(q, p)$  à l'instant  $t$  les points représentatifs des particules parties du point  $(q(-t), p(-t))$ .

4. (a) L'oscillateur ( $m, \omega$ ) étant initialement dans l'état :

$$\Psi(q, 0) = \left(\frac{\gamma}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{\gamma}{2} q^2} , \quad \gamma \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{1}{2\Delta q^2} ,$$

l'état à l'instant  $t$  est (voir éq. (I-16.149)) :

$$\Psi(q, t) = \left(\frac{\gamma}{\pi}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{\cos\omega t + \frac{i}{\alpha} \sin\omega t}} e^{-\frac{\gamma}{2} \frac{1+i\alpha \tan\omega t}{1+\frac{i}{\alpha} \tan\omega t} q^2} .$$

où  $\alpha \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{m\omega}{\gamma\hbar}$  ; la fonction de Wigner a pour expression :

$$W(q, p, t) = \frac{(2\pi\hbar)^{-1} (\gamma/\pi)^{1/2}}{\sqrt{\cos^2\omega t + \alpha^{-2} \sin^2\omega t}} \int_{\mathbb{R}} d\xi e^{i\frac{p\xi}{\hbar}} e^{-\frac{\gamma}{2} \lambda(t) (q - \frac{\xi}{2})^2} e^{-\frac{\gamma}{2} \lambda^*(t) (q + \frac{\xi}{2})^2} ,$$

où  $\lambda(t) \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{1+i\alpha \tan\omega t}{1+\frac{i}{\alpha} \tan\omega t}$ . L'intégrale porte sur l'exponentielle :

$$e^{-\frac{\gamma}{2} [(\lambda + \lambda^*)q^2 + (\lambda^* - \lambda)\xi q + \frac{\xi^2}{4} (\lambda + \lambda^*)]} e^{i\frac{p\xi}{\hbar}} ,$$

où  $\lambda + \lambda^* = \frac{2}{\cos^2\omega t + \alpha^{-2} \sin^2\omega t} \stackrel{\text{déf}}{=} 2\lambda_1$ ,  $\lambda^* - \lambda = \frac{2i(\alpha - \frac{1}{\alpha}) \tan\omega t}{\cos^2\omega t + \alpha^{-2} \sin^2\omega t} \stackrel{\text{déf}}{=} 2i\lambda_2$ . Avec ces notations, on a :

$$W(q, p, t) = \frac{1}{2\pi\hbar} \left(\frac{\gamma}{\pi}\right)^{1/2} \sqrt{\lambda_1} e^{-\gamma\lambda_1 q^2} \int_{\mathbb{R}} d\xi e^{i\frac{p\xi}{\hbar}} e^{-i\lambda_2 \gamma q \xi - \frac{\gamma}{4} \lambda_1 \xi^2} ;$$

l'intégrale gaussienne vaut  $\sqrt{\frac{4\pi}{\gamma\lambda_1}} e^{-(\frac{p}{\hbar} - \lambda_2\gamma q)^2 / (\gamma\lambda_1)}$ , d'où :

$$W(q, p, t) = \frac{1}{\pi\hbar} e^{-\gamma\lambda_1 q^2} e^{-\frac{1}{\gamma\lambda_1\hbar^2}(p - \hbar\lambda_2\gamma q)^2} = \frac{1}{\pi\hbar} e^{-\left(\gamma\frac{|\lambda|^2}{\lambda_1} q^2 + \frac{p^2}{\gamma\lambda_1\hbar^2} - \frac{2\lambda_2}{\hbar\lambda_1} pq\right)}$$
 ;

comme  $\frac{|\lambda|^2}{\lambda_1} = \cos^2 \omega t + \alpha^2 \sin^2 \omega t$ ,  $\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = (\alpha - \frac{1}{\alpha}) \sin \omega t \cos \omega t$ , on trouve :

$$W(q, p, t) = \frac{1}{\pi\hbar} e^{-\gamma(q \cos \omega t - \frac{p}{m\omega} \sin \omega t)^2} e^{-\frac{1}{\gamma\hbar^2}(p \cos \omega t + m\omega q \sin \omega t)^2}$$

Les équations classiques du mouvement sont :

$$q(t) = q \cos \omega t + \frac{p}{m\omega} \sin \omega t, \quad p(t) = p \cos \omega t - m\omega q \sin \omega t ;$$

par ailleurs,  $W(q, p, 0) = \frac{1}{\pi\hbar} e^{-\gamma q^2} e^{-\frac{p^2}{\gamma\hbar^2}}$ , ce qui montre que l'on a encore :

$$W(q, p, t) = W(q(-t), p(-t), 0)$$

(voir le commentaire à la fin de la question 3 ci-dessus).

(b) L'état cohérent  $|\Psi_\alpha(t)\rangle$  a pour représentation- $q$  (voir (I-16.186) et (I-16.197)) :

$$\Psi_\alpha(q, t) = e^{-i\frac{\omega t}{2}} e^{\frac{i}{\hbar}\langle p \rangle(t)q} \psi_0(q - \langle q \rangle(t)) ,$$

où  $\psi_0(q) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} q^2}$  est la fonction propre de l'état fondamental de l'oscillateur, caractérisée par l'écart quadratique  $\Delta q^2 = \frac{\hbar}{2m\omega}$ , et où les valeurs moyennes sont reliées comme suit au paramètre  $\alpha(t) \stackrel{\text{d'ef}}{=} \alpha e^{-i\omega t}$  :

$$\langle q \rangle(t) = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} [\alpha(t) + \alpha^*(t)] , \quad \langle p \rangle(t) = -i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} [\alpha(t) - \alpha^*(t)] .$$

La fonction de Wigner est donc ( $\psi_0$  est une fonction à valeurs réelles) :

$$W(q, p, t) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{\mathbb{R}} d\xi e^{\frac{i}{\hbar} p\xi} e^{\frac{i}{\hbar}\langle p \rangle(t)(q - \frac{\xi}{2})} \psi_0(q - \frac{\xi}{2} - \langle q \rangle(t)) e^{-\frac{i}{\hbar}\langle p \rangle(t)(q + \frac{\xi}{2})} \times \psi_0(q + \frac{\xi}{2} - \langle q \rangle(t)) ,$$

soit :

$$W(q, p, t) = \frac{1}{2\pi\hbar} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} e^{-\frac{m\omega}{\hbar} [q - \langle q \rangle(t)]^2} \int_{\mathbb{R}} d\xi e^{\frac{i}{\hbar}[p - \langle p \rangle(t)]\xi} e^{-\frac{m\omega}{4\hbar} \xi^2} .$$

L'intégrale gaussienne vaut  $\sqrt{\frac{4\pi\hbar}{m\omega}} e^{-\frac{(p - \langle p \rangle(t))^2}{m\hbar\omega}}$ , d'où :

$$W(q, p, t) = \frac{1}{\pi\hbar} e^{-\frac{[q - \langle q \rangle(t)]^2}{2\Delta q^2}} e^{-\frac{2\Delta q^2}{\hbar^2} [p - \langle p \rangle(t)]^2}$$

## 21.4 Disparition de la cohérence spatiale pour une particule libre

Partant de la fonction de Wigner  $W(q, p)$  relative à l'état quelconque (pur ou mixte)  $\rho(q, q')$  (voir (II-21.180)), on définit sa transformée de Fourier,  $C(X, P, t)$  par :

$$C(X, P, t) \stackrel{\text{def}}{=} \int_{\mathbb{R}^2} e^{-\frac{i}{\hbar}(pX+qP)} W(q, p, t) dq dp ; \quad (21.14)$$

ce que l'on peut traduire par les relations symboliques :

$$W(q, p, t) \xrightarrow{\mathcal{F}} C(X, P, t) \iff C(X, P, t) \xrightarrow{\mathcal{F}^{-1}} W(q, p, t) ; \quad (21.15)$$

1. Établir les correspondances suivantes :

$$pW \xrightarrow{\mathcal{F}} i\hbar \frac{\partial C}{\partial X} , \quad \frac{\partial W}{\partial q} \xrightarrow{\mathcal{F}} i\hbar^{-1} PC , \quad \frac{\partial W}{\partial p} \xrightarrow{\mathcal{F}} i\hbar^{-1} XC . \quad (21.16)$$

2. En déduire que, pour une particule libre de masse  $M$ , la fonction  $C(X, P, t)$  satisfait l'équation suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{P}{M} \frac{\partial C}{\partial X} - \gamma X \frac{\partial C}{\partial X} - \hbar^{-2} DX^2 C . \quad (21.17)$$

3. On définit la *cohérence globale à la distance  $X$*  [33] comme la fonction  $\mathcal{C}(X)$  :

$$\mathcal{C}(X, t) \stackrel{\text{def}}{=} \int_{\mathbb{R}} \rho\left(q - \frac{X}{2}, q + \frac{X}{2}, t\right) dq ; \quad (21.18)$$

justifier brièvement cette appellation et relier  $\mathcal{C}(X, t)$  à  $C(X, P, t)$

4. Soit  $\psi(q)$  une fonction bien localisée autour de  $q = 0$ , de largeur typique  $\Delta q$  ; on définit les deux fonctions translatées  $\psi_{\pm}(q) \stackrel{\text{def}}{=} \psi\left(q \mp \frac{l}{2}\right)$ , avec  $\Delta q \ll l$ . Discuter qualitativement l'allure de  $\mathcal{C}(X, t)$  dans les deux cas suivants :

(a) cas pur construit avec la fonction<sup>5</sup>  $\Psi(q) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_+(q) + \psi_-(q)]$  ;

(b) cas mixte  $\frac{1}{2} \sum_{\sigma=\pm} \psi_{\sigma}(q) \psi_{\sigma}^*(q')$ .

5. Soit maintenant à résoudre l'équation pour la fonction  $\mathcal{C}(X, t)$ , dont l'expression initiale est désignée par  $\mathcal{C}_0(X)$ . Montrer que l'on peut écrire la solution sous la forme :

$$\mathcal{C}(X, t) = \mathcal{C}_0(X \lambda(t)) e^{-\hbar^{-2} DX^2 \mu(t)} . \quad (21.19)$$

Écrire les équations différentielles pour les fonctions  $\lambda(t)$  et  $\mu(t)$ , et les résoudre.

<sup>5</sup>On négligera le produit scalaire  $\langle \psi_+ | \psi_- \rangle$ .



qui montre que :

$$\frac{\partial W}{\partial q} \xrightarrow{\mathcal{F}} i\hbar^{-1} PC \iff PC \xrightarrow{\mathcal{F}^{-1}} -i\hbar \frac{\partial W}{\partial q}$$

La même procédure sur la variable  $p$  donne :

$$\frac{\partial W}{\partial p} \xrightarrow{\mathcal{F}} i\hbar^{-1} XC \iff XC \xrightarrow{\mathcal{F}^{-1}} -i\hbar \frac{\partial W}{\partial p}$$

2. Pour une particule libre de masse  $M$ , la fonction  $W(q, p, t)$  satisfait l'équation (II-21.186) avec  $V \equiv 0$ , soit :

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + \frac{p}{M} \frac{\partial}{\partial q} - \gamma \frac{\partial}{\partial p} p - D \frac{\partial^2}{\partial p^2} \right] W(q, p, t) = 0 ; \quad (21.21)$$

par transformation de Fourier, cette équation devient :

$$\frac{\partial}{\partial t} C + \frac{1}{M} (i\hbar) \frac{\partial}{\partial X} \frac{i}{\hbar} PC - \gamma \frac{i}{\hbar} X (i\hbar) \frac{\partial}{\partial X} C - D \left( \frac{i}{\hbar} \right)^2 X^2 C = 0 ,$$

soit :

$$\boxed{\left( \frac{\partial}{\partial t} - \frac{P}{M} \frac{\partial}{\partial X} + \gamma X \frac{\partial}{\partial X} + \hbar^{-2} D X^2 \right) C(X, P, t) = 0} \quad (21.22)$$

3. La *cohérence globale à la distance*  $X$ ,  $C(X)$ , est définie comme :

$$C(X, t) \stackrel{\text{def}}{=} \int_{\mathbb{R}} \rho\left(q - \frac{X}{2}, q + \frac{X}{2}, t\right) dq ;$$

c'est une sorte de moyenne spatiale de la cohérence entre deux points quelconques séparés de la distance  $X$  fixée.

Reportant la définition de la fonction de Wigner, on a :

$$C(X, P, t) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{\mathbb{R}^2} dq dp \int_{\mathbb{R}} d\xi e^{\frac{i}{\hbar} p \xi} e^{-\frac{i}{\hbar} (pX + qP)} \rho\left(q - \frac{\xi}{2}, q + \frac{\xi}{2}, t\right) ;$$

l'intégration sur  $p$  donne  $2\pi\hbar\delta(\xi - X)$ , et celle sur  $\xi$  conduit à :

$$C(X, P, t) = \int_{\mathbb{R}} dq e^{-\frac{i}{\hbar} qP} \rho\left(q - \frac{X}{2}, q + \frac{X}{2}, t\right) ,$$

d'où :

$$\boxed{C(X, t) = C(X, 0, t)}$$

4. (a) Pour le cas pur construit avec la fonction  $\Psi(q) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_+(q) + \psi_-(q)]$ , l'expression de  $C(X)$  est :

$$C(X) = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}} \left[ \psi_+\left(q - \frac{X}{2}\right) + \psi_-\left(q - \frac{X}{2}\right) \right] \left[ \psi_+\left(q + \frac{X}{2}\right) + \psi_-\left(q + \frac{X}{2}\right) \right] dq ;$$

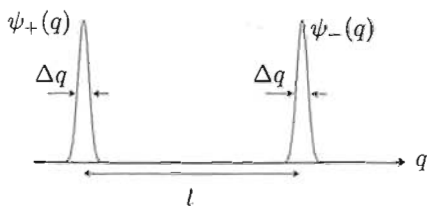


Figure 21.2: Deux fonctions jumelles bien localisées et décalées :  $\Delta q \ll l$ .

L'intégrale sur  $\psi_+(q - \frac{l-X}{2})\psi_+(q + \frac{l+X}{2})$  est le produit scalaire de  $\psi(q - \frac{l+X}{2})$  avec  $\psi(q - \frac{l-X}{2})$ , qui n'est notablement différent de zéro que si  $|l+X - (l-X)| \lesssim \Delta q$  : c'est donc une courbe en cloche de largeur  $\Delta q$ , centrée en  $X = 0$ . L'intégrale sur  $\psi_+(q - \frac{l-X}{2})\psi_-(q + \frac{l+X}{2})$  est le produit scalaire de  $\psi(q - \frac{l+X}{2})$  avec  $\psi(q + \frac{l+X}{2})$ , sensiblement non nul seulement si  $|l+X| \lesssim \Delta q$ , soit  $X \sim -l$ , et ainsi de suite. au total, la variation de  $C(X)$  a l'allure représentée sur la figure 21.3, à gauche.

(b) Pour le cas mixte  $\frac{1}{2} \sum_{\sigma=\pm} \psi_{\sigma}(q)\psi_{\sigma}^*(q')$ , on a :

$$C(X) = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}} \left[ \psi\left(q - \frac{l+X}{2}\right)\psi^*\left(q - \frac{l-X}{2}\right) + \psi\left(q + \frac{l-X}{2}\right)\psi^*\left(q + \frac{l+X}{2}\right) \right] dq ;$$

chacune des intégrales n'est sensiblement différente de zéro que si  $|X| \lesssim \Delta q$  : dans ce cas  $C(X)$  présente un seul pic central en  $X = 0$ , de largeur  $\Delta q$  (fig. 21.3, à droite).

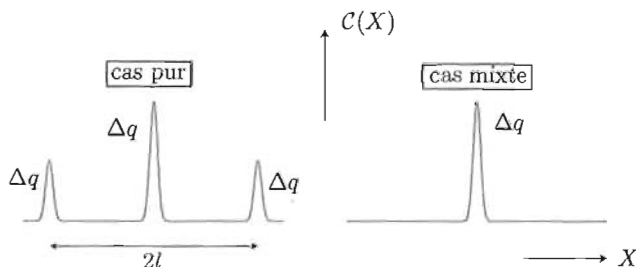


Figure 21.3: Variation de la cohérence globale  $C(X)$  pour un cas pur et un cas mixte construits tous deux sur les deux fonctions bien localisées  $\psi_{\pm}(q)$ .

5. On cherche la solution sous la forme<sup>6</sup>  $C(X, t) = C_0(X\lambda(t)) e^{-\hbar^{-2}DX^2\mu(t)}$  où, visiblement,  $\lambda(0) = 1$ ,  $\mu(0) = 0$ . Ce choix fait, on a :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \dot{\lambda}(t)X \frac{\partial C_0}{\partial X} e^{-\hbar^{-2}DX^2\mu(t)} - \dot{\mu} \frac{DX^2}{\hbar^2} C(X, t) ,$$

$$\frac{\partial C}{\partial X} = \lambda \frac{\partial C_0}{\partial X} e^{-\hbar^{-2}DX^2\mu(t)} - 2\mu \frac{DX}{\hbar^2} C(X, t) ;$$

<sup>6</sup>D'une façon générale, une équation aux dérivées partielles (EDP) comme (21.22) peut se résoudre sans devinette par la méthode dite *des caractéristiques*.

reportant cette forme dans (21.22) avec  $P = 0$ , il vient :

$$\dot{\lambda}(t)X \frac{\partial C_0}{\partial X} - \dot{\mu} \frac{DX^2}{\hbar^2} C_0 + \gamma \lambda(t)X \frac{\partial C_0}{\partial X} - 2\mu(t) \frac{\gamma D}{\hbar^2} X^2 C_0 + \hbar^{-2} D X^2 C_0 = 0.$$

On peut faire disparaître les termes  $\frac{\partial C_0}{\partial X}$  en prenant  $\dot{\lambda} + \gamma \lambda = 0$ , soit  $\lambda(t) = e^{-\gamma t}$ . Cela étant, il faut prendre  $\dot{\mu} + 2\gamma \mu = 1$ , soit  $\mu(t) = \frac{1}{2\gamma}(1 - e^{-2\gamma t})$ . En définitive, l'expression de  $C(X, t)$  est :

$$C(X, t) = C_0(X e^{-\gamma t}) e^{-\frac{DX^2}{2\hbar^2\gamma}(1 - e^{-2\gamma t})} \quad (21.23)$$

Ceci correspond à un processus très classique, dit de Ornstein - Uhlenbeck (voir [24] par exemple).

6. (a) Pour  $t \ll \gamma^{-1}$ , l'expression approchée de  $C(X, t)$  est  $C(X, t) \simeq C_0(X) e^{-\frac{DX^2}{\hbar^2} t}$  ; aux temps courts, la cohérence globale est le simple produit de la cohérence initiale par un facteur gaussien d'amortissement l'annulant sur une distance  $\sim \frac{\hbar}{\sqrt{Dt}}$ . Si la distance  $l$  est suffisamment grande pour que l'on ait à la fois  $\gamma t \ll 1$  et  $\frac{Dl^2}{\hbar^2} t \gg 1$ , les deux pics latéraux caractéristiques du cas pur (associé à la superposition cohérente) défini en 4a sont effacés rapidement.
- (b) Aux grands temps  $t \gg \gamma^{-1}$ , on a :

$$C(X, t) \simeq C_0(0) e^{-\frac{DX^2}{2\hbar^2\gamma}}$$

La cohérence globale relaxe donc vers une gaussienne statique de largeur  $\frac{\hbar^2\gamma}{D}$ . Pour l'état d'équilibre  $W_{\text{eq}}(q, p)$ , l'équation (21.21) donne :

$$\frac{p}{M} \frac{\partial W_{\text{eq}}}{\partial q} - \gamma \frac{\partial}{\partial p} (p W_{\text{eq}}) = D \frac{\partial^2 W_{\text{eq}}}{\partial p^2}.$$

On multiplie membre par  $p^2$  et on effectue l'intégration  $\int_{\mathbb{R}^2} dpdq$  :

$$\frac{1}{M} \int_{\mathbb{R}^2} dpdq p^3 \frac{\partial W_{\text{eq}}}{\partial q} - \gamma \int_{\mathbb{R}^2} dpdq p^2 \frac{\partial}{\partial p} (p W_{\text{eq}}) = D \int_{\mathbb{R}^2} dpdq p^2 \frac{\partial^2 W_{\text{eq}}}{\partial p^2} ;$$

la première intégrale double est nulle, du seul fait de l'intégration sur  $q$  ; une intégration par parties en  $p$  transforme le second terme en  $\gamma \int_{\mathbb{R}^2} dpdq 2p p W_{\text{eq}}$ , qui est égal à  $2\gamma \langle p^2 \rangle_{\text{eq}}$ . Quant au second membre, deux intégrations par parties successives donnent  $2D \int_{\mathbb{R}^2} dpdq W_{\text{eq}} = 2D$ , d'où  $2\gamma \langle p^2 \rangle_{\text{eq}} = 2D$ , soit :

$$\langle p^2 \rangle_{\text{eq}} = \frac{D}{\gamma}$$

- (c) Supposant le bain à l'équilibre thermodynamique à la température  $T$ , la valeur moyenne du carré de l'impulsion  $\langle p^2 \rangle_{\text{eq}}$  est telle que  $\langle \frac{p^2}{2m} \rangle_{\text{eq}} = \frac{1}{2} k_B T$ , soit  $\langle p^2 \rangle_{\text{eq}} = M k_B T$ , d'où une relation d'Einstein :

$$\frac{D}{\gamma} = M k_B T$$

qui relie la diffusion et le frottement. C'est une relation de *fluctuation-dissipation*, cas particulier du théorème universel du même nom exprimant la solidarité indéfectible entre les fluctuations, la dissipation d'énergie et la stabilité de l'équilibre thermodynamique.

- (d) L'expression de  $C_{\text{eq}}(X) \stackrel{\text{déf}}{=} C(X, +\infty)$  se déduit immédiatement des résultats précédents :

$$C_{\text{eq}}(X) = C_0(0) e^{-\frac{\langle p^2 \rangle_{\text{eq}}}{2\hbar^2} X^2} \equiv C_0(0) e^{-\frac{X^2}{2\lambda_T^2}}$$

C'est une gaussienne d'écart-type égal à la longueur d'onde thermique de de Broglie,  $\lambda_T \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\hbar}{\sqrt{M k_B T}}$ , qui diverge à température nulle : on retrouve le fait coutumier de la prévalence des effets quantiques à *basse* température. Toutefois, sauf à très haute densité et très basse température, un gaz parfait se comporte essentiellement, de ce point de vue, comme un gaz classique : pour l'hydrogène, l'atome le plus léger,  $\lambda_{T=300\text{K}} \simeq 0,4 \text{ \AA}$ , alors que dans les conditions normales, la distance (moyenne) entre les atomes du gaz est de l'ordre de  $n^{-1/3}$ ,  $n$  étant la densité du gaz, soit environ  $30 \text{ \AA}$ .

## 21.5 Évolution de la cohérence quantique d'un atome lors de l'émission spontanée

### 1. Retour sur l'opérateur densité

L'opérateur densité  $\rho$  fournit une description complète d'un système quantique généralisant celle que pourvoit le vecteur d'état normalisé  $|\Psi\rangle$ .

- (a) Dans un premier temps (cas dit *pur*), on définit  $\rho$  comme :

$$\rho \stackrel{\text{déf}}{=} |\Psi\rangle\langle\Psi| \quad (21.24)$$

- i. Combien vaut  $\rho^2$  ? Un tel opérateur est dit *idempotent*.
- ii. À quoi est égale la trace de  $\rho$ ,  $\text{Tr} \rho$  ?
- iii. Soit une observable  $A$  ; comment s'exprime à l'aide de  $\rho$  la valeur moyenne  $A = \langle\Psi|A|\Psi\rangle$  ?
- iv. Soit  $\{|a_n\rangle\}_n$  la base complète des vecteurs propres de l'observable  $A$ , sur laquelle  $|\Psi\rangle$  admet la décomposition  $|\Psi\rangle = \sum_n c_n |a_n\rangle$ . Exprimer les éléments de matrice  $\langle a_n|\rho|a_{n'}\rangle$  à l'aide des coefficients  $\{c_n\}_n$ .

- (b) La généralisation (cas *mixte*) consiste à définir  $\rho$  sans passer par l'intermédiaire d'un vecteur d'état, tout en maintenant pour toute valeur moyenne l'expression obtenue en 1(a)iii. Ainsi, sur la base propre d'une observable  $A$  commutant avec  $\rho$ , le développement de  $\rho$  a maintenant la forme<sup>7</sup> :

$$\rho \stackrel{\text{def}}{=} \sum_n |a_n\rangle p_n \langle a_n| \quad (p_n \geq 0, \sum_n p_n = 1) . \quad (21.25)$$

- i. Quelle est la signification des  $p_n$  ? La préciser quand on raisonne avec un ensemble statistique de systèmes identiques (mais discernables).
- ii. Dans quel cas a-t-on encore  $\rho^2 = \rho$  ?

Dans tous les cas, les éléments diagonaux de  $\rho$  sur une base donnée sont appelés *populations*, les éléments non-diagonaux sont appelés *cohérences*.

## 2. Exemple de distinction cas pur/cas mixte : deux paquets d'ondes spatialement séparés<sup>8</sup>

Il s'agit ici d'illustrer la différence fondamentale en termes de cohérences entre un cas pur et un cas mixte. Dans la suite,  $\psi(x)$  désigne une fonction bien localisée autour de l'origine et ayant une largeur typique  $\Delta x$  ; on note  $\hat{p}$  l'opérateur associé à l'impulsion.

À partir de  $\psi(x)$ , on forme les deux fonctions translatées  $\psi_{\pm}(x) \stackrel{\text{def}}{=} \psi(x \pm a)$ .

- (a) Soit  $\mathcal{T}(\pm a) = e^{\pm \frac{i}{\hbar} \hat{p} a}$  l'opérateur de translation de  $\pm a$ , et  $\phi(p)$  la représentation- $p$  de  $\psi(x)$  :

$$\phi(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{i}{\hbar} p x} \psi(x) dx . \quad (21.26)$$

Quel est l'ordre de grandeur de la largeur  $\Delta p$  de  $\phi(p)$  ?

- (b) À quoi est égal  $\hat{p}\phi(p)$  ? Et  $\mathcal{T}(\pm a)\phi(p)$  ?
- (c) En déduire que les représentations- $p$  des états translatés  $\phi_{\pm}(p)$  sont de la forme  $\phi_{\pm}(p) = f_{\pm}(p) \phi(p)$  où  $f_{\pm}(p)$  est un facteur de phase à préciser.
- (d) On forme maintenant la combinaison linéaire  $\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_+(x) + \psi_-(x)]$ , dont la représentation- $p$  est notée  $\Phi(p)$ . Exprimer  $\Phi(p)$  à l'aide de  $\phi(p)$ .
- (e) On suppose les deux paquets d'ondes  $\psi_{\pm}(x)$  bien séparés dans l'espace à l'échelle  $a$  ( $\Delta x \ll a$ ). En déduire l'allure de la distribution de probabilité de l'impulsion associée à  $\Phi(p)$ .
- (f) Soit  $\rho_{\text{pur}} = |\Psi\rangle\langle\Psi|$  ; préciser les valeurs typiques de  $x$  et de  $x'$  pour lesquelles les cohérences spatiales  $\langle x|\rho_{\text{pur}}|x'\rangle$  sont sensiblement différentes de zéro.
- (g) On considère maintenant le mélange statistique à poids égaux des deux états translatés dont la représentation- $q$  est  $\psi_{\pm}(x)$  ; dans cette représentation, on a :

$$\langle x|\rho_{\text{m},q}|x'\rangle = \frac{1}{2}[\psi_+(x)\psi_+^*(x') + \psi_-(x)\psi_-^*(x')] , \quad (21.27)$$

Que peut-on dire des cohérences spatiales  $\langle x|\rho_{\text{m},q}|x'\rangle$  ?

<sup>7</sup>On suppose qu'il n'y a pas de dégénérescence.

<sup>8</sup>Pour plus de détails, voir [33], cours II et III.

(h) En représentation- $p$ , le même mélange est décrit par :

$$\langle p|\rho_{m,p}|p'\rangle = \frac{1}{2}[\phi_+(p)\phi_+^*(p') + \phi_-(p)\phi_-^*(p')] , \quad (21.28)$$

dont les éléments diagonaux en représentation- $p$   $\langle p|\rho_{m,p}|p\rangle$  donnent la densité de probabilité de l'impulsion. Tracer le graphe de  $\langle p|\rho_{m,p}|p\rangle$ . Comparer à celui obtenu en 2e pour l'état pur alors considéré.

3. *Ce que fait une mesure d'observable*

On effectue une mesure de l'observable  $A$  sur un système dans l'état  $|\Psi\rangle$ , et on trouve la valeur  $a_{n_0}$  ; selon l'interprétation orthodoxe, la réduction du paquet d'ondes se traduit par l'évolution non unitaire  $|\Psi\rangle \longrightarrow |a_{n_0}\rangle$ .

(a) Soit un ensemble statistique de systèmes identiques discernables tous décrits par le même vecteur  $|\Psi\rangle$  ; on effectue simultanément la mesure de  $A$  sur chacun des systèmes de l'ensemble. Reprenant les mêmes notations qu'en 1(a)iv, préciser :

- i. l'opérateur densité juste avant la mesure,  $\rho_{\text{juste avant}}$ .
- ii. l'opérateur densité juste après la mesure,  $\rho_{\text{juste après}}$ .
- iii. la valeur moyenne des valeurs obtenues pour l'observable  $A$ .

(b) D'une phrase, résumer l'effet d'une mesure idéale sur les cohérences quantiques.

4. *Opérateur densité réduit*

Pour un système donné, considérons deux sortes de degrés de liberté, notés respectivement  $\{a\}$  et  $\{\alpha\}$ , associés à deux catégories d'observables ayant les vecteurs propres  $|a_n\rangle \otimes |\alpha_\nu\rangle \equiv |a_n, \alpha_\nu\rangle$ .

Très souvent, on ne s'intéresse qu'à une partie des degrés de liberté d'un système, ceux ici notés  $\{a\}$ . La trace partielle sur les autres degrés de liberté  $\{\alpha\}$  permet de définir un opérateur densité *réduit*  $\tilde{\rho}$ , défini comme :

$$\tilde{\rho} \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{\nu} |a_n, \alpha_\nu\rangle \langle a_n, \alpha_\nu| \rho |a_{n'}, \alpha_\nu\rangle \langle a_{n'}, \alpha_\nu| . \quad (21.29)$$

Même si l'opérateur relatif à tous les degrés de liberté est idempotent, en général l'opérateur réduit ne l'est pas, comme le montre l'exemple suivant.

(a) Soit deux particules *discernables* de spin  $1/2$ , notées 1 et 2 si nécessaire. On désigne par  $|\uparrow\rangle$  et  $|\downarrow\rangle$  les états propres de  $\vec{S}^2$  et  $S_z$  de chaque spin.

Donner l'expression de l'état singulet, et celle de l'opérateur densité  $\rho$  associé.

(b) On mesure le spin de la particule 1, et on trouve  $+\hbar/2$ . Que peut-on en déduire sur le spin de la particule 2 ? Qu'en pensez-vous ?

(c) Déduire de 4a la matrice de l'opérateur densité réduit  $\tilde{\rho}$  sur la base où ne figurent plus que les degrés de liberté de la particule 1 (le donner par sa matrice sur la base  $(|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle)$ ). Est-ce un cas pur ?

(d) Quelle est la signification physique précise des éléments diagonaux de  $\tilde{\rho}$  ?

5. *Évolution d'un état discret couplé à un continuum*

Pour un système isolé de Hamiltonien  $H$ , l'opérateur d'évolution est  $U(t) = e^{\frac{i}{\hbar}Ht}$ . Si  $\{|E_n\rangle\}_n$  est l'ensemble des vecteurs propres de  $H$ ,  $U(t)$  s'écrit :

$$U(t) = \sum_n |E_n\rangle e^{i\hbar^{-1}E_n t} \langle E_n| . \quad (21.30)$$

(a) On définit la *résolvante*  $G(z)$  par la relation :

$$G(z) \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{1}{z\mathbf{1} - H} . \quad (21.31)$$

Soit l'opérateur  $U_+(t)$  :

$$U_+(t) = \frac{1}{2i\pi} \int_{C_+} e^{i\hbar^{-1}zt} G(z) dz , \quad (21.32)$$

où  $C_+$  est la droite située juste au-dessus de l'axe réel parcourue de  $+\infty + i\varepsilon$  à  $-\infty + i\varepsilon$ , où  $\varepsilon \in \mathbb{R}_+$ . À l'aide du théorème des résidus<sup>9</sup>, montrer que  $U_+(t)$  est égal à  $U(t)$  si  $t > 0$ , et à 0 si  $t < 0$ .

(b) Dans le cas où  $H$  se décompose en  $H_0 + V$ , on peut aussi définir :

$$G_0(z) \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{1}{z\mathbf{1} - H_0} ; \quad (21.33)$$

en prenant garde à la non-commutation de  $H_0$  et  $V$ , établir l'équation de Dyson  $G(z) = G_0(z) + G_0(z)V G(z)$ .

(c)  $H_0$  est supposé avoir des états propres de deux sortes :

- i. un état  $|r\rangle$ , d'énergie  $E_r > 0$  ;
- ii. des états  $|E\rangle$  dont l'énergie  $E$  varie continûment de 0 à  $+\infty$ .

Sur cette base,  $V$  est purement non-diagonal ( $\langle E|V|E'\rangle = \langle r|V|r\rangle = 0$ ) ; posant  $\langle E|V|r\rangle = v(E)$ , itérer une fois l'équation de Dyson pour montrer que l'élément de matrice  $\langle r|G(z)|r\rangle$  peut se mettre sous la forme :

$$\langle r|G(z)|r\rangle = \frac{1}{z - E_r - \Sigma(z)} \stackrel{\text{déf}}{=} \mathcal{G}(z) . \quad (21.34)$$

où la *self-energy*  $\Sigma(z)$  a pour expression :

$$\Sigma(z) = \int_0^{+\infty} \frac{|v(E)|^2}{z - E} dE . \quad (21.35)$$

(d) Le système étant préparé à  $t = 0$  dans l'état  $|r\rangle$ , soit  $|\Psi(t)\rangle$  l'état à l'instant  $t > 0$  ; posant  $z = E + i\varepsilon$  ( $E \in \mathbb{R}$ ,  $\varepsilon > 0$ ) et  $\Sigma_+(E) \stackrel{\text{déf}}{=} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \Sigma(E + i\varepsilon)$ , écrire l'amplitude  $A(t) \stackrel{\text{déf}}{=} \langle r|\Psi(t)\rangle$  sous la forme d'une intégrale réelle.

<sup>9</sup>On supposera la convergence à l'infini assez rapide pour que le lemme de Jordan soit applicable.

- (e) Dans l'hypothèse d'un couplage faible ("V petit"), on remplace désormais la fonction  $\mathcal{G}(E + i0)$  par la résolvente approchée  $\mathcal{G}_{\text{ap}}(E)$  :

$$\mathcal{G}(E + i0) \mapsto \mathcal{G}_{\text{ap}}(E) = \frac{1}{E - E_r - \Sigma_+(E_r)} . \quad (21.36)$$

Exprimer  $\Sigma_+(E_r)$  en fonction de<sup>10</sup> :

$$\Delta \stackrel{\text{def}}{=} \hbar^{-1} \mathcal{P} \int_0^{+\infty} \frac{|v(E)|^2}{E_r - E} dE , \quad \Gamma \stackrel{\text{def}}{=} \frac{2\pi}{\hbar} |v(E_r)|^2 . \quad (21.37)$$

- (f) Des résultats précédents, déduire l'expression (approchée) de l'amplitude  $A(t)$ .

- (g) L'état  $|\Psi(t)\rangle$  peut ainsi s'écrire :

$$|\Psi(t)\rangle = A(t)|r\rangle + \int dE c_E(t) e^{\frac{i}{\hbar}Et} |E\rangle . \quad (21.38)$$

Écrire l'équation différentielle satisfaite par les coefficients  $c_E(t)$ , et en donner la solution.

- (h) En déduire l'expression approchée de  $|\Psi(t)\rangle$  pour  $t \gg \Gamma^{-1}$ .

### 6. Évolution de la cohérence d'un atome lors de l'émission spontanée

Dans cette section, on considère un atome de masse  $M$  à deux états internes :  $|g\rangle$  (fondamental, énergie prise comme zéro des énergies) et  $|e\rangle$  (état excité, d'énergie  $E_e \equiv \hbar\omega_e$ ). On désigne par  $|\vec{K}\rangle$  les états propres de  $\vec{P}$ , impulsion du centre de masse de l'atome.

Cet atome est couplé au champ de rayonnement dont on n'introduit que deux types d'états : l'état fondamental  $|\text{vide}\rangle$  (zéro photon) et les états<sup>11</sup>  $|\vec{k}\rangle$  à un photon d'impulsion  $\vec{k}$  et d'énergie  $\hbar\omega$ . Cela fait, on introduit la base d'états :

$$|\vec{K}\rangle \stackrel{\text{def}}{=} |e\rangle \otimes |\vec{K}\rangle \otimes |\text{vide}\rangle , \quad |\vec{k}, \vec{K}'\rangle \stackrel{\text{def}}{=} |g\rangle \otimes |\vec{K}'\rangle \otimes |\vec{k}\rangle . \quad (21.39)$$

Soit  $H \stackrel{\text{def}}{=} H_0 + V$  le Hamiltonien du système atome + champ ; on note :

$$w(\vec{k}, \vec{K}) \stackrel{\text{def}}{=} \langle \vec{k}, \vec{K} - \vec{k} | V | \vec{K} \rangle . \quad (21.40)$$

- (a) Quelles sont les expressions des énergies (à l'ordre zéro en  $V$ ) des états  $|\vec{K}\rangle$  et  $|\vec{k}, \vec{K}'\rangle$  ?
- (b) Quelle est la relation entre  $\vec{k}, \vec{K}$  et  $\vec{K}'$  pour deux états  $|\vec{K}\rangle$  et  $|\vec{k}, \vec{K}'\rangle$  effectivement couplés par  $V$  ?
- (c) Par référence avec la partie 5, préciser les états qui vont ici jouer les rôles respectifs de  $|r\rangle$  et  $|E\rangle$ .

<sup>10</sup>On rappelle que  $\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{x + i\epsilon} = \mathcal{P} \frac{1}{x} - i\pi\delta(x)$  ;  $\mathcal{P}$  désigne la partie principale de Cauchy.

<sup>11</sup>Pour simplifier, on délaisse la polarisation du photon.

- (d) On introduit à nouveau des quantités  $\Gamma$  et  $\Delta$  comme en (21.37), et on suppose qu'à  $t = 0$ , le système est dans l'état  $|\vec{K}_0\rangle$ . En utilisant le résultat obtenu en 5h, montrer que pour  $t \gg \Gamma^{-1}$  l'expression approchée du vecteur d'état  $|\Psi(t)\rangle$  est de la forme :

$$|\Psi(t)\rangle \simeq \sum_{\vec{k}} \gamma(\vec{k}, \vec{K}_0) e^{-i[\omega + \frac{\hbar(\vec{k} - \vec{K}_0)^2}{2M}]t} |\vec{K}_0 - \vec{k}, \vec{k}\rangle, \quad (21.41)$$

avec :

$$\gamma(\vec{k}, \vec{K}_0) = \frac{w(\vec{k}, \vec{K}_0)}{\hbar(\omega - \omega_0 + \frac{1}{2}\Gamma) - \frac{\hbar^2}{M} \vec{k} \cdot \vec{K}_0}, \quad (21.42)$$

où  $\omega_0$  est une pulsation à préciser. Comment s'appelle l'effet associé au terme  $\vec{k} \cdot \vec{K}_0$  ?

- (e) Quand on ne s'intéresse qu'au mouvement du centre de masse de l'atome (mouvement *externe*), il suffit de connaître l'opérateur densité réduit correspondant, noté  $\rho_{\text{ext}}$ . En normalisant toute onde plane suivant  $\langle \vec{r} | \vec{K} \rangle \stackrel{\text{def}}{=} L^{-3/2} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}$ , calculer la cohérence spatiale  $\langle \vec{r} | \rho_{\text{ext}}(t = 0) | \vec{r}' \rangle$  avant émission d'un photon. Commenter.
- (f) En raisonnant dans le repère du centre de masse de l'atome avant émission, écrire l'expression formelle de l'opérateur densité réduit  $\rho_{\text{ext}}(t)$  à  $t \gg \Gamma^{-1}$ , après émission d'un photon  $\hbar\vec{k}$ . Est-ce un cas pur ou un cas mixte ?
- (g) Dédire du résultat précédent l'expression de  $\langle \vec{r} | \rho_{\text{ext}}(t \gg \Gamma^{-1}) | \vec{r}' \rangle$  en fonction des coefficients  $\gamma(\vec{k}, \vec{0})$ .
- (h) Il s'agit maintenant de calculer effectivement la cohérence  $\langle \vec{r} | \rho_{\text{ext}}(t) | \vec{r}' \rangle$  pour  $t \gg \Gamma^{-1}$ . En raison de la variation résonnante de  $\gamma$  pour  $\omega \sim \omega_0$ , on ignore désormais toute variation en  $\vec{k}$  de l'élément de matrice  $w(\vec{k}, \vec{0})$ , notant simplement  $w$  la valeur constante retenue.

i. Montrer que, après intégration sur les angles,  $\langle \vec{r} | \rho_{\text{ext}} | \vec{r}' \rangle$  est proportionnelle à l'intégrale  $I$  :

$$I \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^{+\infty} \frac{k \sin kl}{(k - k_0)^2 c^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} dk \quad (l \stackrel{\text{def}}{=} \|\vec{r} - \vec{r}'\|, k_0 = \frac{\omega_0}{c}). \quad (21.43)$$

ii. En estimant l'ordre de grandeur de  $\frac{\Gamma}{c}$  pour une transition optique typique, justifier rapidement que l'on rejette la borne inférieure de l'intégrale à  $-\infty$  ; en déduire l'expression de  $\langle \vec{r} | \rho_{\text{ext}} | \vec{r}' \rangle \equiv \langle \vec{r} | \rho_{\text{ext}} | \vec{r} \rangle C(l)$ .

iii. Tracer l'allure de la variation de  $C(l)$  en fonction de  $l$ , et commenter.

iv.  $C(l)$  est essentiellement le produit de deux facteurs :

- le premier est la transformée de Fourier d'une fonction-porte. Expliquer pourquoi on peut le comprendre comme une conséquence du caractère aléatoire de la direction d'émission du photon ;
- le second est une exponentielle. Estimer l'ordre de grandeur de la longueur caractéristique d'extinction.

(i) On en revient à l'état dont l'expression est donnée en (21.41), avec toujours  $\vec{K}_0 = \vec{0}$ . En utilisant la relation de fermeture  $\sum_{\vec{r}} |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}|$ , montrer que l'état du système atome + champ se met sous la forme :

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{\vec{r}} |\vec{r}\rangle \otimes |\chi_{\vec{r}}(t)\rangle , \quad (21.44)$$

et donner l'expression de  $|\chi_{\vec{r}}(t)\rangle$ .

(j) Expliquer en quoi il existe, après émission, une corrélation entre la position de l'atome et l'état du champ, de même nature que celle obtenue dans le point 4b. Quel est l'état du champ issu d'une mesure de la position de l'atome à l'instant  $t$  ayant trouvé l'atome au point  $\vec{r}_0$  ?

(k) Inversement, on peut considérer l'état du champ  $|\chi_{\vec{r}}\rangle$  comme un *pointeur* ("l'aiguille de l'ampèremètre") donnant la position de l'atome. Si la résolution de ce pointeur était parfaite, on aurait  $\langle \chi_{\vec{r}'} | \chi_{\vec{r}''} \rangle = 0$  si  $\vec{r}' \neq \vec{r}''$  puisque les deux états  $|\vec{r}'\rangle$  et  $|\vec{r}''\rangle$  sont orthogonaux.

Qu'en est-il ? Montrer que le champ "mesure" la position de l'atome avec une résolution de l'ordre de la longueur d'onde  $\lambda_0 = \frac{c}{2\pi\omega_0}$ .

On rencontrera l'intégrale  $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k e^{ikt}}{(k-k_0)^2 + \alpha^2} dk$ , qui se calcule aisément par résidus.

===== ? i ? =====

### 1. Rappels sur l'opérateur densité

Il s'agit ici de passer en revue les résultats de cours utiles dans la suite de ce problème.

(a) Pour un cas pur, on définit  $\rho \stackrel{def}{=} |\Psi\rangle \langle \Psi|$ .

i. On a  $\rho^2 = |\Psi\rangle \langle \Psi| \Psi\rangle \langle \Psi|$ . Le produit scalaire central valant 1, il vient  $\rho^2 = |\Psi\rangle \langle \Psi| = \rho$  :  $\rho$  est idempotent.

ii.  $\{|m\rangle\}_m$  étant une base complète quelconque,  $|\Psi\rangle = \sum_m C_m |m\rangle$ , la trace de  $\rho$  est  $\text{Tr} \rho = \text{Tr} \sum_{mm'} C_m C_m^* |m\rangle \langle m'|$  ; comme  $\text{Tr} |m\rangle \langle m'| = \delta_{mm'}$ , il vient  $\text{Tr} \rho = \sum_m |C_m|^2 = 1$ .

iii. En injectant deux fois la relation de fermeture  $\sum_m |m\rangle \langle m| = 1$ , la valeur moyenne  $\langle \Psi | A | \Psi \rangle$  de  $A$  est :

$$\begin{aligned} \sum_{mm'} \langle \Psi | m \rangle \langle m | A | m' \rangle \langle m' | \Psi \rangle &= \sum_{mm'} \langle m' | \Psi \rangle \langle \Psi | m \rangle \langle m | A | m' \rangle \equiv \\ &\sum_{mm'} \langle m' | \rho | m \rangle \langle m | A | m' \rangle = \sum_{m'} \langle m' | \rho A | m' \rangle \equiv \text{Tr}(\rho A) = \text{Tr}(A\rho) . \end{aligned}$$

iv.  $\langle a_n | \rho | a_{n'} \rangle = \langle a_n | \Psi \rangle \langle \Psi | a_{n'} \rangle = c_n c_{n'}^*$ .

(b) Pour un cas *mixte*, et sur la base propre d'une observable  $A$  commutant avec  $\rho$ , le développement spectral de  $\rho$  est<sup>12</sup> est  $\rho \stackrel{\text{déf}}{=} \sum_n |a_n\rangle p_n \langle a_n|$ , avec  $p_n \geq 0$  et  $\sum_n p_n = 1$ .

i. La signification des  $p_n$  est claire : c'est la probabilité, lors d'une mesure de l'observable  $A$ , d'obtenir le résultat  $a_n$ . Si on raisonne avec un ensemble statistique de  $\mathcal{N} \gg 1$  systèmes identiques mais discernables, c'est la fraction de systèmes qui, à l'issue de la mesure, se trouvent dans l'état  $|a_n\rangle$ .

ii. On a encore  $\rho^2 = \rho$  dans le cas où  $\exists n_0, p_n = \delta_{nn_0}$ .

Il est rappelé que, dans tous les cas, les éléments diagonaux de  $\rho$  sur une base donnée sont appelés *populations*, les éléments non-diagonaux sont appelés *cohérences*, suivant la terminologie introduite par Cohen-Tannoudji.

## 2. Exemple de distinction cas pur/cas mixte : deux paquets d'ondes spatialement séparés

$\psi(x)$  désigne une fonction bien localisée autour de l'origine et ayant une largeur typique  $\Delta x$  ; les deux fonctions  $\psi_{\pm}(x) \stackrel{\text{déf}}{=} \psi(x \pm a)$  sont les translatées de  $\pm a$ .

(a) L'opérateur de translation de  $\pm a$  est  $\mathcal{T}(\pm a) = e^{\pm \frac{i}{\hbar} \hat{p} a}$  ; si  $\phi(p)$  est la représentation- $p$  de  $\psi(x)$ , l'ordre de grandeur de la largeur  $\Delta p$  de  $\phi(p)$  est  $\frac{\hbar}{\Delta x}$ .

(b) En représentation- $p$ ,  $\hat{p}$  est la simple multiplication par  $p$ , d'où  $\hat{p}\phi(p) = p\phi(p)$ , et  $\mathcal{T}(\pm a) = e^{\pm \frac{i}{\hbar} p a}$ .

(c) Les représentations- $p$  des états translatés  $\phi_{\pm}(p)$  sont donc  $e^{\pm \frac{i}{\hbar} p a} \phi(p)$ , d'où l'identification  $f_{\pm}(p) = e^{\pm \frac{i}{\hbar} p a}$ .

(d) Pour la combinaison linéaire  $\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_+(x) + \psi_-(x)]$ , dont la représentation- $p$  est  $\Phi(p)$ , on a  $\Phi(p) = \frac{1}{\sqrt{2}}(e^{i \frac{p a}{\hbar}} + e^{-i \frac{p a}{\hbar}})\phi(p)$ , soit :

$$\Phi(p) = \sqrt{2} \cos \frac{p a}{\hbar} \phi(p)$$

$\phi(p)$  étant normalisée,  $\Phi(p)$  l'est tout autant puisque le carré du cosinus introduit un facteur  $\frac{1}{2}$ .

(e) Dans l'hypothèse où les deux paquets d'ondes  $\psi_{\pm}(x)$  sont bien séparés dans l'espace à l'échelle  $a$ ,  $\Delta x \ll a$ , on a  $\Delta p \gg \frac{\hbar}{a}$  : l'enveloppe de  $|\phi(p)|^2$  contient donc un très grand nombre d'oscillations du cosinus (fig. 21.4).

(f) Avec  $\rho_{\text{pur}} = |\Psi\rangle\langle\Psi|$ , les cohérences spatiales  $\langle x|\rho_{\text{pur}}|x'\rangle$  sont, par définition, égales à  $\Psi(x)\Psi^*(x')$ , soit :

$$\langle x|\rho_{\text{pur}}|x'\rangle = \frac{1}{2} \sum_{\varepsilon, \varepsilon' = \pm 1} \psi(x - \varepsilon a)\psi(x' - \varepsilon' a) ;$$

<sup>12</sup>On suppose qu'il n'y a pas de dégénérescence.

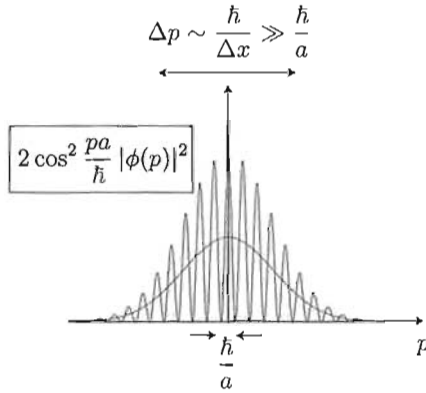


Figure 21.4: Allure du module carré de  $\Phi(p)$  dans le cas où les deux paquets gaussiens sont bien séparés dans l'espace. La courbe en cloche est  $|\phi(p)|^2$ .

elles sont sensiblement différentes de zéro si  $|x \pm x'| \lesssim \Delta x$  et  $|x|, |x'| \sim a$ , d'où les quatre pics dans le plan  $(x, x')$  (fig. 21.5, à gauche). Les deux pics centrés sur la première diagonale représentent en réalité une cohérence très locale puisqu'alors  $x \sim x'$ . La véritable cohérence à distance se tient en fait dans les deux autres pics  $x \sim -x'$ , situés sur l'autre diagonale.

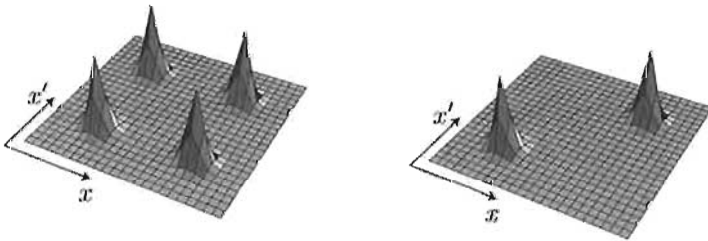


Figure 21.5: À gauche : allure de  $\langle x | \rho_{\text{pur}} | x' \rangle$  dans le cas où les deux paquets gaussiens sont bien séparés dans l'espace. À droite : allure de  $\langle x | \rho_{\text{m},q} | x' \rangle$  pour le cas mixte (21.45) construit avec les mêmes fonctions. L'origine est au centre du plan.

- (g) Pour le mélange statistique à poids égaux des deux états translatés dont la représentation- $q$  est  $\psi_{\pm}(x)$ , on a :

$$\langle x | \rho_{\text{m},q} | x' \rangle = \frac{1}{2} [\psi_+(x) \psi_+^*(x') + \psi_-(x) \psi_-^*(x')] ; \quad (21.45)$$

maintenant, les cohérences spatiales  $\langle x | \rho_{\text{m},q} | x' \rangle$  ne sont sensiblement différentes de zéro que si  $x \sim x' \sim \pm a$ , d'où les deux pics sur la figure 21.5, à droite : seule subsiste la cohérence très locale, la cohérence authentique à distance a disparu. Les deux pics survivants sont les répliques de ceux du cas

pur ; dans tous les cas, la trace de l'opérateur densité vaut bien 1, puisqu'elle est une sommation le long de la seule diagonale  $x = x'$ .

- (h) Le même mélange a pour noyau  $\langle p | \rho_{m,p} | p' \rangle = \frac{1}{2} [\phi_+(p) \phi_+^*(p') + \phi_-(p) \phi_-^*(p')]$  en représentation- $p$ . Ses éléments diagonaux donnent la densité de probabilité de l'impulsion ; ils valent  $\frac{1}{2} [|\phi_+(p)|^2 + |\phi_-(p)|^2] = |\phi(p)|^2$  : c'est la courbe en cloche sur la figure 21.4, qui ne présente aucune oscillation, par contraste avec le cas pur.

### 3. Ce que fait une mesure d'observable

- (a) Soit un ensemble statistique de systèmes identiques discernables tous décrits par le même vecteur  $|\Psi\rangle$  ; on effectue simultanément la mesure de  $A$  sur chacun des systèmes de l'ensemble. Dans ces conditions :
- i. l'opérateur densité juste avant la mesure,  $\rho_{\text{juste avant}}$ , est  $|\Psi\rangle\langle\Psi|$  soit :

$$\rho_{\text{juste avant}} = \sum_{nn'} c_n c_{n'}^* |a_n\rangle\langle a_{n'}|$$

- ii. Les mesures projettent les systèmes dans l'un des états propres de  $A$  (réduction du paquet d'ondes). Juste après la mesure, l'opérateur densité est une somme directe construite sur les sous-ensembles de systèmes correspondants à une valeur donnée  $a_{n_0}$ . L'opérateur densité juste après la mesure,  $\rho_{\text{juste après}}$ , est :

$$\rho_{\text{juste après}} = \sum_n |c_n|^2 |a_n\rangle\langle a_n|$$

- iii. La valeur moyenne (au sens statistique comme au sens d'espérance mathématique) des valeurs obtenues pour l'observable  $A$  est  $\sum_n |c_n|^2 a_n$ .
- (b) L'effet d'une mesure idéale est d'annuler les cohérences quantiques, rendant l'opérateur densité diagonal sur la base de l'observable mesurée.

### 4. Opérateur densité réduit

- (a) Pour deux particules *discernables* ayant chacune un spin  $1/2$ , notées 1 et 2 si nécessaire, on désigne par  $|\uparrow\rangle$  et  $|\downarrow\rangle$  les états propres de  $\hat{S}^2$  et  $S_z$  de chaque spin. L'état singulet de la paire est  $|S=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$  ; l'opérateur densité associé est  $\rho = |S=0\rangle\langle S=0|$ , soit  $\frac{1}{2} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)(\langle\uparrow\downarrow| - \langle\downarrow\uparrow|)$ , dont le développement donne :

$$\rho = \frac{1}{2} (|\uparrow\downarrow\rangle\langle\uparrow\downarrow| - |\uparrow\downarrow\rangle\langle\downarrow\uparrow| - |\downarrow\uparrow\rangle\langle\uparrow\downarrow| + |\downarrow\uparrow\rangle\langle\downarrow\uparrow|) \quad (21.46)$$

- (b) Juste après la mesure du spin de la particule 1 ayant donné  $+\hbar/2$ , l'état issu de la réduction du paquet d'ondes est  $|\uparrow\downarrow\rangle$ . C'est encore un cas pur, où la particule 2 a un spin  $-\hbar/2$  avec probabilité 1. Ceci est vrai quelle que soit la séparation spatiale des deux particules au moment où la mesure a été faite (EPR).

- (c) La matrice de l'opérateur densité réduit  $\tilde{\rho}$  pour la particule 1 s'obtient en prenant la trace partielle sur tous les degrés de liberté de la particule 2 ; formellement :

$$\tilde{\rho} = \frac{1}{2} \text{Tr}_2 (|\uparrow\downarrow\rangle\langle\uparrow\downarrow| - |\uparrow\downarrow\rangle\langle\downarrow\uparrow| - |\downarrow\uparrow\rangle\langle\uparrow\downarrow| + |\downarrow\uparrow\rangle\langle\downarrow\uparrow|)$$

Les deuxième et troisième terme sont non-diagonaux vis-à-vis de 2, et ont donc une trace nulle ; ainsi :

$$\tilde{\rho} = \frac{1}{2} (|\uparrow\downarrow\rangle\langle\uparrow\downarrow| + |\downarrow\uparrow\rangle\langle\downarrow\uparrow|)$$

Il s'agit visiblement d'un cas mixte équilibré.

- (d) Les éléments diagonaux de  $\tilde{\rho}$  donnent les probabilités de trouver l'une ou l'autre des deux valeurs  $\pm \frac{\hbar}{2}$  lors d'une mesure du spin de la particule 1 ; ici, elles sont égales.

### 5. Évolution d'un état discret couplé à un continuum

- (a) Compte tenu des définitions rappelées dans le texte, et en introduisant la base propre de  $H$ , l'opérateur  $U_+(t)$  se décompose comme :

$$U_+(t) = \frac{1}{2i\pi} \sum_n \int_{C_+} e^{i\frac{1}{\hbar}zt} \frac{1}{z - E_n} |E_n\rangle\langle E_n| dz ;$$

tous les pôles (simples) sont sur l'axe réel. Pour pouvoir appliquer le théorème des résidus, il faut construire un contour fermé, en ajoutant à la droite d'intégration des morceaux dont la contribution se trouve facilement – l'idéal étant qu'elles soient nulles. Compte tenu de la présence de l'exponentielle, c'est le cas sur un demi-cercle à l'infini, si la fonction à intégrer tend vers zéro en module uniformément par rapport à l'angle (l'un des lemmes de Jordan), ce que l'on suppose ici. Le choix du demi-cercle dépend visiblement du signe de  $t$ , d'où le choix à faire illustré sur la figure 21.6.

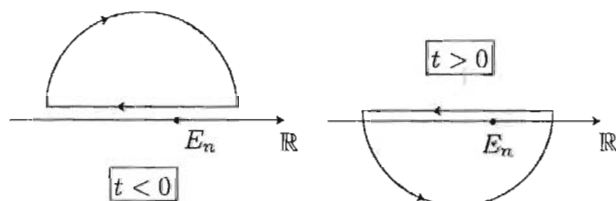


Figure 21.6: Fermeture du contour par un arc donnant une contribution nulle dans la limite d'un rayon infini.

Dans le cas  $t < 0$ , le contour ne contient aucun pôle : l'intégrale est nulle. Quand  $t > 0$ , les  $E_n$  se trouvent dans le contour, et le théorème des résidus

donne :

$$t > 0 : \int_{C_+} e^{\frac{1}{i\hbar}zt} \frac{1}{z - E_n} dz = 2i\pi \left[ \text{Résidu de } e^{\frac{1}{i\hbar}zt} \frac{1}{z - E_n} \text{ en } z = E_n \right] ;$$

chaque résidu au pôle simple  $E_n$  s'obtient par  $\lim_{z \rightarrow E_n} (z - E_n) \times e^{\frac{1}{i\hbar}zt} \frac{1}{z - E_n}$ , soit  $e^{\frac{1}{i\hbar}E_n t}$ . En définitive :

$$U_+(t) = Y(t) \sum_n e^{\frac{1}{i\hbar}E_n t} |E_n\rangle \langle E_n|$$

où  $Y(t) = 1$  si  $t > 0$ ,  $Y(t) = 0$  si  $t < 0$ .  $U_+(t)$  est le propagateur *avancé*.

- (b) Avec  $H = H_0 + V$ , on a  $(z1 - H)G(z) = 1$ , soit  $(z1 - H_0 - V)G(z) = 1$ , ou encore  $(G_0^{-1}(z) - V)G(z) = 1$ , d'où l'on déduit  $G_0^{-1}(z)G(z) = 1 + VG(z)$  ; par multiplication à gauche par  $G_0(z)$ , il vient :

$$G(z) = G_0(z) + G_0(z)VG(z)$$

qui est l'équation de Dyson.

- (c)  $H_0$  est supposé avoir des états propres de deux sortes :

- i. un état  $|r\rangle$ , d'énergie  $E_r > 0$  ;
- ii. des états  $|E\rangle$  dont l'énergie  $E$  varie continûment de 0 à  $+\infty$ .

En itérant une fois l'équation de Dyson, on peut écrire :

$$G = G_0 + G_0V(G_0 + G_0VG) = G_0 + G_0VG_0 + G_0VG_0VG ;$$

prenant maintenant l'élément de matrice diagonal avec  $|r\rangle$ , il vient :

$$\langle r|G|r\rangle = \langle r|G_0|r\rangle + \langle r|G_0VG_0|r\rangle + \langle r|G_0VG_0VG|r\rangle .$$

Tenant compte du fait que  $|r\rangle$  est propre de  $H_0$ , donc de  $G_0$ , ceci se réécrit comme suit :

$$\langle r|G|r\rangle = \langle r|G_0|r\rangle + \langle r|G_0|r\rangle \langle r|V|r\rangle \langle r|G_0|r\rangle + \langle r|G_0|r\rangle \langle r|VG_0VG|r\rangle ,$$

expression qui, compte tenu de  $\langle r|V|r\rangle = 0$  se simplifie en :

$$\langle r|G|r\rangle = \langle r|G_0|r\rangle + \langle r|G_0|r\rangle \langle r|VG_0VG|r\rangle = \frac{1}{z - E_r} + \frac{1}{z - E_r} \langle r|VG_0VG|r\rangle .$$

Comme  $V$  est purement non-diagonal, et avec  $\langle E|V|r\rangle = v(E)$ , l'élément de matrice à droite est :

$$\langle r|VG_0VG|r\rangle = \int_E \langle r|V|E\rangle \langle E|G_0VG|r\rangle dE = \int_E v^*(E) \frac{1}{z - E} \langle E|VG|r\rangle dE ;$$

enfin,  $\langle E|VG|r\rangle = \langle E|V|r\rangle \langle r|G|r\rangle = v(E) \langle r|G|r\rangle$  ; il vient ainsi :

$$\langle r|G|r\rangle = \frac{1}{z - E_r} + \frac{1}{z - E_r} \int_E v^*(E) \frac{1}{z - E} v(E) dE \langle r|G|r\rangle ,$$

d'où l'on tire l'élément de matrice  $\langle r|G(z)|r \rangle$  :

$$G(z) \stackrel{\text{d'f}}{=} \langle r|G(z)|r \rangle = \frac{1}{z - E_r - \int \frac{|v(E')|^2}{z - E'} dE'}$$

ce que l'on peut écrire comme :

$$G(z) = \frac{1}{z - E_r - \Sigma(z)} \quad \Sigma(z) \stackrel{\text{d'f}}{=} \int_0^{+\infty} \frac{|v(E')|^2}{z - E'} dE'$$

où  $\Sigma(z)$  est la *self energy*, par définition. La forme algébrique de  $\Sigma(z)$  montre que sa partie imaginaire est opposée à celle de  $z$ . Par ailleurs, si  $z$  est un réel négatif,  $\Sigma(z)$  est bien définie. Au contraire, quand  $\Re z > 0$ , on ne trouve pas le même résultat quand on tend vers le demi-axe  $\mathbb{R}_+$ , selon que l'on vient de  $\Im z > 0$  ou de  $\Im z < 0$ , révélant que, comme attendu,  $\Sigma(z)$  a une coupure le long de  $\mathbb{R}_+$  ; en utilisant :

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{x + i\epsilon} = \mathcal{P} \frac{1}{x} - i\pi\delta(x) ,$$

où  $\mathcal{P}$  désigne la partie principale de Cauchy, il vient :

$$\begin{aligned} \Sigma_{\pm}(E) \stackrel{\text{d'f}}{=} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \Sigma(E \pm i0) &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^{+\infty} \frac{|v(E')|^2}{E \pm i\epsilon - E'} dE' = \\ \mathcal{P} \int_0^{+\infty} \frac{|v(E')|^2}{E - E'} dE' \mp i\pi|v(E)|^2 &\stackrel{\text{d'f}}{=} \hbar\Delta(E) \mp i\frac{\hbar}{2}\Gamma(E) . \end{aligned}$$

Cette expression est de fait valide quel que soit  $E \in \mathbb{R}$  ; quand  $E < 0$ , la partie imaginaire est nulle et la partie principale de Cauchy est superfétatoire. Au total, quel que soit  $E \in \mathbb{R}$  :

$$G(E \pm i0) = \frac{1}{E - E_r - \mathcal{P} \int_0^{+\infty} \frac{|v(E')|^2}{E - E'} dE' \pm i\pi|v(E)|^2}$$

- (d) On suppose le système préparé dans l'état  $|r\rangle$ , et soit  $|\Psi(t)\rangle$  l'état à l'instant  $t > 0$  ; l'amplitude est  $A(t) \stackrel{\text{d'f}}{=} \langle r|\Psi(t)\rangle = \langle r|U_+(t)|\Psi(0)\rangle = \langle r|U_+(t)|r\rangle$  :

$$A(t) = \langle r|U_+(t)|r\rangle = \frac{1}{2i\pi} \int_{C_+} e^{\frac{1}{\hbar}zt} \langle r|G(z)|r\rangle dz \equiv \frac{1}{2i\pi} \int_{C_+} e^{\frac{1}{\hbar}zt} G(z) dz .$$

Par le simple changement de variable  $z = E + i\epsilon$ , elle s'écrit :

$$A(t) = \frac{e^{\frac{\epsilon t}{\hbar}}}{2i\pi} \int_{+\infty}^{-\infty} e^{\frac{1}{\hbar}Et} G(E + i\epsilon) dE .$$

Le paramètre  $\epsilon$  peut être pris quelconque, en particulier infiniment petit positif ; le facteur  $e^{\frac{\epsilon t}{\hbar}}$  donne 1 à la limite. Il reste à élucider :

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{+\infty}^{-\infty} e^{\frac{1}{\hbar}Et} \frac{1}{E + i\epsilon - E_r - \int_0^{+\infty} \frac{|v(E')|^2}{E + i\epsilon - E'} dE'} dE .$$

Quel que soit  $\varepsilon$ , l'intégrale au dénominateur apporte une partie imaginaire finie : le  $i\varepsilon$  du dénominateur est donc non pertinent. Une fois prise la limite  $\varepsilon \rightarrow 0$ , il vient :

$$A(t) = \frac{1}{2i\pi} \int_{+\infty}^{-\infty} e^{i\frac{1}{\hbar}Et} \frac{1}{E - E_r - \hbar\Delta(E) + i\frac{1}{2}\Gamma(E)} dE$$



Figure 21.7: Déformation du contour initial en un lacet contournant la coupure de  $\mathcal{G}(z)$ .

- (e) En toute rigueur, l'intégrale de Fourier doit être effectuée en prenant en compte la coupure le long de  $\mathbb{R}_+$ , par exemple en déformant le contour comme indiqué sur la figure 21.7 ; on peut aussi prolonger analytiquement  $\mathcal{G}(z)$  dans le deuxième feuillet de Riemann afin de ramasser les pôles de son prolongement analytique.

Un procédé expéditif plus élémentaire est justifiable dans le cas d'un couplage faible (voir Tome II, section 25.3), qui autorise à remplacer  $\Delta(E)$  et  $\Gamma(E)$  par leurs valeurs en  $E = E_r$ . Ceci revient à utiliser la résolvente approchée  $\mathcal{G}_{\text{ap}}(E)$  :

$$\mathcal{G}(E + i0) \mapsto \mathcal{G}_{\text{ap}}(E) = \frac{1}{E - E_r - \Sigma_+(E_r)} \quad (21.47)$$

Notant simplement  $\Delta \stackrel{\text{déf}}{=} \Delta(E_r)$ ,  $\Gamma \stackrel{\text{déf}}{=} \Gamma(E_r)$ , on a  $\Sigma_+(E_r) = \hbar\Delta - i\frac{\hbar}{2}\Gamma$ , d'où :

$$\mathcal{G}_{\text{ap}}(E) = \frac{1}{E - E_r - \hbar\Delta + i\frac{\hbar}{2}\Gamma}$$

- (f) Une fois faite la substitution  $\mathcal{G}(E + i0) \rightarrow \mathcal{G}_{\text{ap}}(E)$ , l'inversion de Fourier est :

$$A(t) = \frac{1}{2i\pi} \int_{+\infty}^{-\infty} e^{i\frac{1}{\hbar}Et} \frac{1}{E - E_r - \hbar\Delta + i\frac{\hbar}{2}\Gamma} dE ;$$

l'intégration est triviale par résidus et donne :

$$A(t) = e^{-\frac{\Gamma}{2}t} e^{i\frac{1}{\hbar}(E_r + \hbar\Delta)t}$$

- (g) L'état  $|\Psi(t)\rangle$  étant écrit  $|\Psi(t)\rangle = A(t)|r\rangle + \int dE c_E(t) e^{i\frac{1}{\hbar}Et} |E\rangle$ , l'équation de Schrödinger est :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left( A(t)|r\rangle + \int c_E(t) e^{i\frac{1}{\hbar}Et} |E\rangle dE \right) = (H_0 + V) \left( A(t)|r\rangle + \int c_E(t) e^{i\frac{1}{\hbar}Et} |E\rangle dE \right) ;$$

multipliant à gauche par  $\langle E|$  et utilisant la définition des éléments de matrice de  $H_0$  et  $V$ , on obtient :

$$i\hbar \dot{c}_E e^{i\hbar Et} = A(t)\langle E|V|r\rangle \equiv A(t)v(E) ,$$

d'où, prenant en compte  $c_E(0) = 0 \forall E$  puisque l'atome part de l'état résonnant discret :

$$c_E(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t v(E) e^{-\frac{i}{\hbar} Et'} e^{\frac{i}{\hbar}(E_r + \hbar\Delta)t'} e^{-\frac{\Gamma}{2}t'} dt' ,$$

soit :

$$c_E(t) = \frac{v(E)}{i\hbar} \frac{1 - e^{-\frac{i}{\hbar}(E - E_r - \hbar\Delta)t} e^{-\frac{\Gamma}{2}t}}{\frac{\Gamma}{2} + \frac{i}{\hbar}(E - E_r - \hbar\Delta)}$$

- (h) Pour  $t \gg \Gamma^{-1}$ , on a à peu près  $A(t) \simeq 0$  et  $c_E(t) \simeq \frac{v(E)}{i\hbar} \frac{1}{\frac{\Gamma}{2} + \frac{i}{\hbar}(E - E_r - \hbar\Delta)}$ , d'où l'expression de l'état global aux temps longs, une fois l'émission produite avec une probabilité exponentiellement voisine de 1 :

$$|\Psi(t \gg \Gamma^{-1})\rangle \simeq \int_0^{+\infty} \frac{v(E)}{E - E_r - \hbar\Delta + i\hbar\frac{\Gamma}{2}} dE$$

### 6. Évolution de la cohérence d'un atome lors de l'émission spontanée

On considère maintenant un atome de masse  $M$  à deux états internes :  $|g\rangle$  (fondamental, énergie prise comme zéro des énergies) et  $|e\rangle$  (état excité, d'énergie  $E_e \equiv \hbar\omega_e$ ). Afin de tenir compte du recul de l'atome par émission, il faut aussi introduire les états propres de  $\vec{P}$ , impulsion du centre de masse de l'atome, désignés par  $|\vec{K}\rangle$  :  $\vec{P}|\vec{K}\rangle = \hbar\vec{K}|\vec{K}\rangle$ .

L'atome est couplé au champ de rayonnement dont on n'introduit que deux types d'états : l'état fondamental  $|\text{vide}\rangle$  (zéro photon) et les états  $|\vec{k}\rangle$  à un photon d'impulsion  $\vec{k}$  et d'énergie  $\hbar\omega$  (pour simplifier les écritures, on laisse de côté la polarisation du photon). Cela admis, une base d'états pour le modèle ainsi défini est :

$$|\vec{K}\rangle \stackrel{\text{def}}{=} |e\rangle \otimes |\vec{K}\rangle \otimes |\text{vide}\rangle , \quad |\vec{k}, \vec{K}'\rangle \stackrel{\text{def}}{=} |g\rangle \otimes |\vec{K}'\rangle \otimes |\vec{k}\rangle . \quad (21.48)$$

Soit  $H \equiv H_0 + V$  le Hamiltonien du système atome + champ,  $H_0$  étant relatif au système sans interaction, et on note  $w(\vec{k}, \vec{K}) \stackrel{\text{def}}{=} \langle \vec{k}, \vec{K} - \vec{k} | V | \vec{K} \rangle$ .

- (a) Les énergies à l'ordre zéro en  $V$  des états  $|\vec{K}\rangle$  et  $|\vec{k}, \vec{K}'\rangle$  sont respectivement  $\hbar\omega_e + \frac{\hbar^2 K^2}{2M}$  et  $\hbar kc + \frac{\hbar^2 K'^2}{2M}$ .
- (b) La conservation de l'impulsion exige  $\vec{K} = \vec{k} + \vec{K}'$ .
- (c) Par référence avec la section 5, l'état  $|\vec{K}\rangle$  joue le rôle de  $|r\rangle$  et les états  $|\vec{k}, \vec{K} - \vec{k}\rangle$  sont les analogues des états  $|E\rangle$  :

$$E_r \rightarrow \hbar\omega_e + \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2M} , \quad E \rightarrow \hbar\omega + \frac{\hbar^2 (\vec{K}_0 - \vec{k})^2}{2M} \quad (\omega = kc) .$$

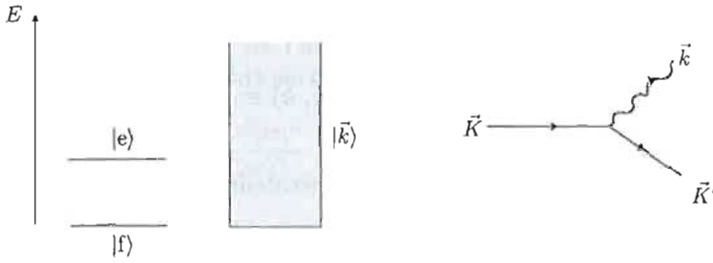


Figure 21.8: À gauche : schéma des niveaux d'énergie de  $H_0$  ; le continuum représente les états d'un photon libre. À droite, schéma du processus élémentaire conservant l'impulsion totale ; le trait ondulé représente un photon émis d'impulsion  $\hbar\vec{k}$ .

- (d) Avec les mêmes définitions pour  $\Gamma$  et  $\Delta$ , en utilisant le résultat obtenu en 5h, et notant que la somme sur  $E$  devient une somme sur  $\vec{k}$ , l'expression approchée du vecteur d'état  $|\Psi(t)\rangle$  pour  $t \gg \Gamma^{-1}$  est :

$$|\Psi(t)\rangle \simeq \sum_{\vec{k}} \frac{w(\vec{k}, \vec{K}_0) e^{i\frac{1}{\hbar}[\hbar\omega + \frac{\hbar(\vec{k}-\vec{K}_0)^2}{2M}]t}}{\hbar\omega + \frac{\hbar^2(\vec{K}_0-\vec{k})^2}{2M} - \hbar\omega_e - \frac{\hbar^2\vec{K}_0^2}{2M} - \hbar\Delta + i\frac{\hbar\Gamma}{2}} |\vec{K}_0 - \vec{k}, \vec{k}\rangle ,$$

soit :

$$|\Psi(t)\rangle \simeq \sum_{\vec{k}} \frac{w(\vec{k}, \vec{K}_0)}{\hbar(\omega - \omega_0 + \frac{1}{2}\Gamma) - \frac{\hbar^2}{M}\vec{k}\cdot\vec{K}_0} e^{-i[\omega + \frac{\hbar(\vec{k}-\vec{K}_0)^2}{2M}]t} |\vec{K}_0 - \vec{k}, \vec{k}\rangle \quad (21.49)$$

avec  $\hbar\omega_0 = \hbar\omega_e + \hbar\Delta - \frac{\hbar^2\vec{K}_0^2}{2M}$  ;  $\hbar\Delta$  est le déplacement radiatif de l'état atomique (*Lamb shift*), le dernier terme étant l'énergie de recul de l'atome sous l'effet de l'émission d'un photon d'impulsion  $\hbar\vec{k}$  – ces deux termes sont très petits comparés à  $\hbar\omega_0$ . Le terme  $\vec{k}\cdot\vec{K}_0$  représente visiblement l'effet Doppler.

- (e) Ne s'intéressant qu'au mouvement du centre de masse de l'atome (mouvement *externe*), il suffit de connaître l'opérateur densité réduit  $\rho_{\text{ext}}$  obtenu en prenant la trace sur tous les degrés de liberté internes. Avant l'émission, le système atome + champ est dans l'état  $|\vec{K}_0\rangle \stackrel{\text{déf}}{=} |e\rangle \otimes |\vec{K}_0\rangle \otimes |\text{vide}\rangle$  ; la trace sur les autres degrés de liberté est immédiate, et on obtient  $\rho_{\text{ext}} = |\vec{K}_0\rangle\langle\vec{K}_0|$ . En normalisant l'onde plane comme indiqué, on a ainsi  $\langle\vec{r}'|\rho_{\text{ext}}|\vec{r}'\rangle = \langle\vec{r}'|\vec{K}_0\rangle\langle\vec{K}_0|\vec{r}'\rangle$ , soit :

$$\langle\vec{r}'|\rho_{\text{ext}}|\vec{r}'\rangle = \frac{1}{L^3} e^{i\vec{K}_0(\vec{r}-\vec{r}')}$$

La cohérence spatiale est ainsi à portée infinie.

- (f) On se place maintenant dans le repère du centre de masse de l'atome avant émission, où  $\vec{K}_0 = 0$ . L'expression formelle de l'opérateur densité réduit  $\rho_{\text{ext}}(t)$

à  $t \gg \Gamma^{-1}$  se déduit de l'expression (21.49) adaptée à cette situation :

$$|\Psi(t)\rangle \simeq \sum_{\vec{k}} \frac{w(\vec{k}, \vec{0}) e^{-i(\omega + \frac{\hbar \vec{k}^2}{2M})t}}{\hbar(\omega - \omega_0 + \frac{i}{2}\Gamma)} |-\vec{k}, \vec{k}\rangle \equiv \sum_{\vec{k}} \gamma(\vec{k}, \vec{0}) e^{-i(\omega + \frac{\hbar \vec{k}^2}{2M})t} |-\vec{k}, \vec{k}\rangle,$$

où  $|-\vec{k}, \vec{k}\rangle \equiv |g\rangle \otimes |-\vec{k}\rangle \otimes |\vec{k}\rangle$ . L'opérateur densité total étant  $|\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)|$ , l'opérateur densité réduit est :

$$\rho_{\text{ext}}(t \gg \Gamma^{-1}) \simeq \text{Tr} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \gamma(\vec{k}, \vec{0}) \gamma^*(\vec{k}', \vec{0}) e^{-i(kc + \frac{\hbar \vec{k}^2}{2M})t} e^{+i(k'c + \frac{\hbar \vec{k}'^2}{2M})t} \times \\ |-\vec{k}, \vec{k}\rangle\langle-\vec{k}', \vec{k}'|.$$

La trace sur les degrés de liberté du champ donne un facteur de Kronecker  $\delta_{\vec{k}\vec{k}'}$ , d'où l'opérateur densité réduit après émission d'un photon de vecteur d'onde quelconque :

$$\rho_{\text{ext}}(t \gg \Gamma^{-1}) \simeq \sum_{\vec{k}} |\gamma(\vec{k}, \vec{0})|^2 |-\vec{k}\rangle\langle-\vec{k}|$$

qui décrit manifestement un cas *mixte*, l'atome pouvant être trouvé avec l'impulsion  $-\vec{k}$  avec la probabilité  $|\gamma(\vec{k}, \vec{0})|^2$ . Noter qu'à ces temps très tardifs,  $\rho_{\text{ext}}(t)$  a atteint sa limite et est devenu indépendant du temps.

(g) L'expression de  $\langle\vec{r}|\rho_{\text{ext}}|\vec{r}'\rangle$  est :

$$\langle\vec{r}|\rho_{\text{ext}}|\vec{r}'\rangle \simeq \sum_{\vec{k}} |\gamma(\vec{k}, \vec{0})|^2 \langle\vec{r} | -\vec{k}\rangle\langle-\vec{k}|\vec{r}'\rangle;$$

avec  $\langle\vec{r}|\vec{k}\rangle = L^{-3/2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ , on a :

$$\langle\vec{r}|\rho_{\text{ext}}(t \gg \Gamma^{-1})|\vec{r}'\rangle \simeq L^{-3} \sum_{\vec{k}} |\gamma(\vec{k}, \vec{0})|^2 e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}' - \vec{r})}$$

(h) S'agissant de calculer simplement la cohérence  $\langle\vec{r}|\rho_{\text{ext}}(t)|\vec{r}'\rangle$  pour  $t \gg \Gamma^{-1}$ , on tire parti de la variation résonnante de  $\gamma$  pour  $\omega \sim \omega_0$ ; ignorant toute variation (inessentielle) en  $\vec{k}$  de l'élément de matrice  $w(\vec{k}, \vec{0})$  et notant simplement  $w$  la valeur constante retenue, il vient :

$$\langle\vec{r}|\rho_{\text{ext}}(t \gg \Gamma^{-1})|\vec{r}'\rangle \simeq L^{-3} \sum_{\vec{k}} \left| \frac{w}{\hbar(kc - k_0c + \frac{i}{2}\Gamma)} \right|^2 e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}' - \vec{r})};$$

en passant à la limite continue pour  $\vec{k}$  (ce qui revient à rendre une boîte de confinement infiniment grande) :

$$\langle\vec{r}|\rho_{\text{ext}}|\vec{r}'\rangle \simeq \lim_{L \rightarrow +\infty} \hbar^{-2} L^{-3} \int_{\mathbb{R}^3} \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 d^3k \frac{|w|^2}{c^2(k - k_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{l}},$$

avec  $\vec{l} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{r}' - \vec{r}$ .

- i. Pour effectuer l'intégration sur les angles dans l'espace  $\vec{k}$ , on peut toujours prendre  $\vec{l}$  le long de l'axe Oz de cet espace ; passant en coordonnées polaires,  $d^3k = k^2 dk \sin \theta d\theta d\phi$ , il vient :

$$\langle \vec{r} | \rho_{\text{ext}} | \vec{r}' \rangle \simeq \frac{\hbar^{-2} |w|^2}{(2\pi)^3} \int_0^{+\infty} \frac{k^2 dk}{c^2 (k - k_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} \int_0^\pi 2\pi \sin \theta d\theta e^{ikl \cos \theta} ;$$

l'intégrale de droite vaut  $\frac{4\pi}{kl} \sin kl$ , d'où :

$$\langle \vec{r} | \rho_{\text{ext}} | \vec{r}' \rangle \simeq \frac{|w|^2}{2(\pi\hbar)^2 l} \int_0^{+\infty} \frac{k \sin kl}{c^2 (k - k_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} dk \equiv \frac{|w|^2}{2(\pi\hbar)^2 l} I$$

- ii. Pour une transition optique typique, la longueur d'onde  $\lambda_0$  est de l'ordre de  $0,6 \mu$ , d'où  $k_0 c = \frac{2\pi c}{\lambda_0} \sim \frac{2\pi \times 3 \times 10^8}{6000 \times 10^{-10}} \sim 3 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ . L'inverse de la durée de vie,  $\Gamma$ , vaut typiquement  $10^{12} \text{ s}^{-1} \ll k_0 c$  ; l'intégrand est donc très résonnant autour de  $k_0 c$  avec une largeur très petite devant  $k_0 c$ , ce qui justifie le rejet de la borne inférieure à  $-\infty$  :

$$\langle \vec{r} | \rho_{\text{ext}} | \vec{r}' \rangle \simeq \frac{|w|^2}{2(\pi\hbar c)^2 l} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k \sin kl}{(k - k_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4c^2}} dk .$$

L'intégrale est égale à  $\Im \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k e^{ikl}}{(k - k_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4c^2}} dk$  et se calcule immédiatement par résidus : le lemme de Jordan est applicable, on ferme par un grand demi-cercle dans le demi-plan supérieur. Il y a un pôle simple en  $k_0 + i\frac{\Gamma}{2c}$ , de sorte que l'intégrale est égale à  $\Im \left( 2i\pi \frac{k_0 + i\frac{\Gamma}{2c}}{2i\frac{\Gamma}{2c}} e^{i(k_0 + i\frac{\Gamma}{2c})l} \right)$ . Au total, on trouve pour l'intégrale :

$$\frac{2\pi c}{\Gamma} e^{-\frac{\Gamma l}{2c}} \left( k_0 \sin k_0 l + \frac{\Gamma}{2c} \cos k_0 l \right) ;$$

de plus, comme  $\Gamma \ll k_0 c$ , on ne commet pas d'erreur grave en laissant tomber le terme en  $\cos k_0 l$ , de sorte que l'on peut finalement retenir :

$$\langle \vec{r} | \rho_{\text{ext}} | \vec{r}' \rangle \simeq \frac{|w|^2 k_0}{\pi \hbar^2 c \Gamma l} \sin k_0 l e^{-\frac{\Gamma l}{2c}} \equiv \langle \vec{r} | \rho_{\text{ext}} | \vec{r}' \rangle C(l) ;$$

notant que  $\langle \vec{r} | \rho_{\text{ext}} | \vec{r}' \rangle \simeq \frac{|w|^2 k_0^2}{\pi \hbar^2 c \Gamma l}$ , cette expression s'écrit aussi :

$$\langle \vec{r} | \rho_{\text{ext}} | \vec{r}' \rangle = \langle \vec{r} | \rho_{\text{ext}} | \vec{r}' \rangle C(l) \quad C(l) \stackrel{\text{d'ef}}{=} \frac{\sin k_0 l}{k_0 l} e^{-\frac{\Gamma l}{2c}} \quad (l = \|\vec{r} - \vec{r}'\|)$$

- iii. La variation de  $C(l)$  en fonction de  $l$  est reportée sur la figure 21.9 ; les oscillations ont lieu sur une échelle de l'ordre de la longueur d'onde de la transition ; elles s'amortissent exponentiellement sur une autre échelle de longueur, correspondant au temps de vol d'un photon durant la durée de vie moyenne de l'état atomique excité.

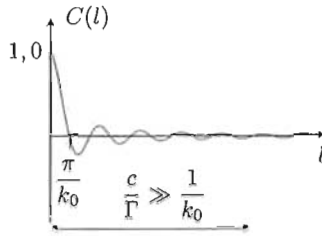


Figure 21.9: Allure de la cohérence spatiale dans le repère du centre de masse de l'atome après émission d'un photon.

iv. Il ressort bien que  $C(l)$  est le produit de deux facteurs :

A. le premier,  $\frac{\sin k_0 l}{k_0 l}$ , est (à des constantes près), la transformée de Fourier d'une fonction-porte ; il survient en résultat de l'intégration sur les angles entre la direction de  $\vec{k}$  (direction d'émission du photon) et la direction  $\vec{r} - \vec{r}'$  ; comme cette intégration est faite avec un poids indépendant de l'angle, ce facteur traduit bien le caractère aléatoire de la direction d'émission, aucune direction n'étant privilégiée. Pour une direction fixée, l'impulsion de recul de l'atome peut varier essentiellement entre  $\pm \hbar k_0$ , correspondant au module de l'impulsion de résonance (optique). Cette incertitude sur l'impulsion de l'atome se répercute sur la portée spatiale de la cohérence.

B. Le second facteur est  $e^{-\frac{\Gamma l}{c}}$  ; sa longueur caractéristique d'extinction est  $\frac{2c}{\Gamma}$ , pilotée par l'incertitude sur l'instant d'émission du photon.

(i) Il s'agit maintenant, revenant à l'expression donnée en (21.49), d'analyser plus précisément la corrélation forte entre l'état externe de l'atome et l'état du champ (en se plaçant toujours dans le centre de masse de l'atome avant émission, soit en ayant toujours  $\vec{K}_0 = \vec{0}$ ) ; injectant la relation de fermeture  $\sum_{\vec{r}} |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}|$ , il vient :

$$|\Psi(t \gg \Gamma^{-1})\rangle = \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{r}} |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| \frac{w(\vec{k}, \vec{0})}{\hbar(\omega - \omega_0 + \frac{1}{2}\Gamma)} e^{-i(\omega + \frac{\hbar\vec{k}^2}{2M})t} |-\vec{k}, \vec{k}\rangle ;$$

avec les notations déjà introduites, le vecteur  $|-\vec{k}, \vec{k}\rangle$  de droite est un produit tensoriel du type |atome>  $\otimes$  |champ>, l'atome ayant ici l'impulsion  $-\hbar\vec{k}$ . Utilisant à nouveau  $\langle \vec{r} | \vec{k} \rangle = L^{-3/2} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$  :

$$|\Psi(t)\rangle \simeq \sum_{\vec{r}} |\vec{r}\rangle \otimes L^{-3/2} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \frac{w(\vec{k}, \vec{0})}{\hbar(\omega - \omega_0 + \frac{1}{2}\Gamma)} e^{-i(\omega + \frac{\hbar\vec{k}^2}{2M})t} |\vec{k}\rangle ,$$

où le symbole  $\otimes$  a été rétabli pour la clarté. De façon plus concise, l'état du système couplé atome + champ est bien de la forme :

$$\sum_{\vec{r}} |\vec{r}\rangle \otimes |\chi_{\vec{r}}(t)\rangle , \quad (21.50)$$

avec :

$$|\chi_{\vec{r}}(t)\rangle = L^{-3/2} \sum_{\vec{k}} \frac{\omega(\vec{k}, \vec{0}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{\hbar(\omega - \omega_0 + \frac{i}{2}\Gamma)} e^{-i(\omega + \frac{\hbar\vec{k}^2}{2M})t} |\vec{k}\rangle$$

(j) L'état (21.50) est clairement un état *intriqué*, de même nature que pour deux spins  $\frac{1}{2}$  ayant interagi ; il en résulte que d'une mesure sur l'atome seul on peut inférer l'état du champ après réduction de paquet d'ondes définissant l'état global. En particulier, si une mesure de position de l'atome révèle que ce dernier est au point  $\vec{r}_0$ , l'état du champ juste après cette mesure est le vecteur  $|\chi_{\vec{r}_0}\rangle$ , totalement corrélé au résultat de la mesure effectuée sur l'atome. Il s'agit d'un nouvel exemple de non-séparabilité.

(k) Inversement, on peut évidemment considérer que l'état du champ  $|\chi_{\vec{r}}\rangle$  joue le rôle d'un *pointeur* ("l'aiguille de l'ampèremètre") donnant la position de l'atome. Si la résolution de ce pointeur était parfaite, on aurait  $\langle \chi_{\vec{r}'} | \chi_{\vec{r}''} \rangle = 0$  si  $\vec{r}' \neq \vec{r}''$  puisque les deux états  $|\vec{r}'\rangle$  et  $|\vec{r}''\rangle$  sont orthogonaux.

En fait, on voit que la cohérence du champ  $\langle \vec{r}' | \chi \rangle \langle \chi | \vec{r}'' \rangle$  est donnée par une intégrale proportionnelle à celle conduisant à  $\langle \vec{r}' | \rho_{\text{ext}} | \vec{r}'' \rangle$ , de sorte que  $\langle \vec{r}' | \chi \rangle \langle \chi | \vec{r}'' \rangle \propto \frac{\sin k_0 l}{k_0 l} e^{-\frac{\Gamma l}{2c}}$ , avec ici  $l = \|\vec{r}' - \vec{r}''\|$ . La résolution est donc *finie*, de l'ordre de la largeur du sinus cardinal  $\frac{\sin k_0 l}{k_0 l}$  soit typiquement  $\frac{2\pi}{k_0} = \lambda_0$  : certes, le photon sert d'instrument de mesure, mais la résolution de celui-ci est limitée fondamentalement par la longueur d'onde d'émission. On retrouve ce fait bien connu qu'une source lumineuse ne saurait être localisée avec une précision arbitrairement grande.



# Particules identiques

## 22.1 Retour sur le trou de Fermi

Soit deux fermions de spin 1/2 dont  $\vec{S}$  désigne le spin total.

1. A partir de deux orbitales orthonormées,  $\phi_1$  et  $\phi_2$ , former toutes les fonctions d'onde possibles, propres de  $(\vec{S}^2, S_z)$ . On notera  $\alpha(m_s)$  et  $\beta(m_s)$  les deux fonctions définies en (II-20.36). Que se passe-t-il si  $\phi_1 = \phi_2$  ?
2. Pour tous les états obtenus, déterminer :
  - (a) la densité de probabilité  $\rho_2(\vec{r}, \vec{r}')$  de trouver une particule près de  $\vec{r}$  et l'autre près de  $\vec{r}'$ , quels que soient les spins ;
  - (b) la densité de probabilité  $\rho_1(\vec{r})$  de trouver une particule près de  $\vec{r}$ .

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

Pour deux fermions de spin 1/2, le spin total  $\vec{S}$  peut prendre les valeurs  $S = 0$  (singulet) et  $S = 1$  (triplet).

1. Pour trouver les états du spin total, on procède comme d'habitude en commençant par l'état de plus haute multiplicité, ici  $S = 1$ . Sa composante  $M_S = 1$  s'obtient immédiatement puisqu'il existe une seule fonction donnant  $m_{s1} + m_{s2} = 1$ , c'est  $\alpha(1)\alpha(2)$  :

$$|S = 1, M_S = +1\rangle \rightarrow \alpha(1)\alpha(2) .$$

En appliquant  $S_- = S_{1-} + S_{2-}$  aux deux membres, on en déduit la composante  $|S = 1, M_S = 0\rangle$ , qui ressort d'emblée normalisée :

$$|S = 1, M_S = 0\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] .$$

Enfin, la composante  $|S = 1, M_S = -1\rangle$  est de toute évidence  $\beta(1)\beta(2)$ .

Il reste à trouver la seule et unique composante de l'état singulet,  $|S = 0, M_S = 0\rangle$  ; propre de  $(\vec{S}^2, S_z)$  avec une valeur propre différente pour  $\vec{S}^2$ , elle est orthogonale à tous les vecteurs précédents, en particulier à  $|S = 1, M_S = 0\rangle$ , d'où (à une phase près) :

$$|S = 0, M_S = 0\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] .$$

Disposant de deux orbitales orthonormées,  $\phi_1$  et  $\phi_2$ , et les fonctions de spin ci-dessus étant déjà symétrique ou antisymétrique vis-à-vis du groupe de permutations  $S_2$ , il faut associer les fonctions triplet à une fonction d'espace antisymétrique, et la fonction singulet à une fonction symétrique. Au total, les fonctions d'onde de l'état triplet sont :

$$\Psi_{\text{Triplet}} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1)] \times \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) & (M_S = +1) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] & (M_S = 0) \\ \beta(1)\beta(2) & (M_S = -1) \end{cases} \quad (22.1)$$

La fonction d'onde de l'état singulet est :

$$\Psi_{\text{Singulet}} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_1(2)\phi_2(1)] \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] . \quad (22.2)$$

Si  $\phi_1 = \phi_2$  (une seule orbitale disponible), l'état triplet n'existe pas (la fonction d'onde complète est identiquement nulle).

2. Il s'agit de trouver les densités de probabilité, quelle que soit la valeur des spins, ce qui revient à sommer sur ces derniers ; les fonctions de spin étant normalisées à part, cette sommation est immédiate (elle donne 1) et les densités cherchées s'obtiennent directement en considérant la seule partie d'espace.

(a) La densité de probabilité  $\rho_2(\vec{r}, \vec{r}')$  de trouver une particule près de  $\vec{r}$  et l'autre près de  $\vec{r}'$  est égale à  $\left| \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(\vec{r})\phi_2(\vec{r}') \pm \phi_2(\vec{r})\phi_1(\vec{r}')] \right|^2$ , soit :

$$\text{Triplet} : \frac{1}{2} [ |\phi_1(\vec{r})\phi_2(\vec{r}')|^2 + |\phi_1(\vec{r}')\phi_2(\vec{r})|^2 - 2\Re\phi_1^*(\vec{r})\phi_1(\vec{r}')\phi_2(\vec{r})\phi_2^*(\vec{r}') ] ,$$

$$\text{Singulet} : \frac{1}{2} [ |\phi_1(\vec{r})\phi_2(\vec{r}')|^2 + |\phi_1(\vec{r}')\phi_2(\vec{r})|^2 + 2\Re\phi_1^*(\vec{r})\phi_1(\vec{r}')\phi_2(\vec{r})\phi_2^*(\vec{r}') ] .$$

Pour l'état triplet, on obtient ainsi :

$$\boxed{\rho_{2 \text{ Triplet}}(\vec{r}, \vec{r}' = \vec{r}) = 0}$$



2. L'état de plus haute multiplicité est le quadruplet ; sa composante  $M_S = +\frac{3}{2}$  est une fonction dont la somme des trois  $m_{s_i}$  vaut  $\frac{3}{2}$  ; il n'y a qu'une seule fonction ayant cette propriété, c'est  $|\alpha\alpha\alpha\rangle \equiv |S = \frac{3}{2}, M_S = +\frac{3}{2}\rangle$ .

Notant  $|S, M_S\rangle$  les états de spin, on a d'une part :

$$S_-|\frac{3}{2}, +\frac{3}{2}\rangle = \hbar\sqrt{\frac{3}{2}(\frac{3}{2}+1) - \frac{3}{2}(\frac{3}{2}-1)}|\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$$

soit  $S_-|\frac{3}{2}, +\frac{3}{2}\rangle = \hbar\sqrt{3}|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ . Par ailleurs  $S_-|\alpha\alpha\alpha\rangle = (S_{1-} + S_{2-} + S_{3-})|\alpha\alpha\alpha\rangle$  ; pour chaque  $S_{i-}$ , on a  $S_{i-}|\alpha\rangle = \hbar|\beta\rangle$ , d'où :

$$\hbar\sqrt{3}|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle = |\beta\alpha\alpha\rangle + |\alpha\beta\alpha\rangle + |\alpha\alpha\beta\rangle$$

et par conséquent :

$$\boxed{|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|\beta\alpha\alpha\rangle + |\alpha\beta\alpha\rangle + |\alpha\alpha\beta\rangle)}$$

Comme toujours, la composante cherchée apparaît automatiquement normalisée (un moyen de signaler une éventuelle erreur de calcul). Pour avoir les deux autres composantes du quadruplet, il suffit d'échanger partout  $\alpha$  et  $\beta$ . On note déjà que la partie de spin conserve une symétrie simple vis-à-vis du groupe de permutations  $S_3 \stackrel{\text{def}}{=} \{P_\lambda\}_{1 \leq \lambda \leq 6}$ , à savoir est totalement symétrique dans les six permutations (les trois termes de la combinaison linéaire s'échangent les uns les autres). Ce point sera repris dans l'application à trois électrons proposée à la fin du problème 22.3 p. 630.

En ce qui concerne les composantes  $M_S = +\frac{1}{2}$  des deux doublets, elles sont des combinaisons linéaires des trois vecteurs  $|\beta\alpha\alpha\rangle$ ,  $|\alpha\beta\alpha\rangle$  et  $|\alpha\alpha\beta\rangle$ , et sont orthogonaux à  $|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$  ; la forme générale de la composante  $M_S = +\frac{1}{2}$  est donc :

$$\boxed{|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = c_1|\beta\alpha\alpha\rangle + c_2|\alpha\beta\alpha\rangle + c_3|\alpha\alpha\beta\rangle, \quad c_1 + c_2 + c_3 = 0} \quad (22.3)$$

et  $|c_1|^2 + |c_2|^2 + |c_3|^2 = 1$  pour la normalisation. Il n'y a à ce stade aucune prescription imposant un choix ou un autre des coefficients. Une possibilité est :

$$\frac{1}{\sqrt{6}}(|\beta\alpha\alpha\rangle + |\alpha\beta\alpha\rangle - 2|\alpha\alpha\beta\rangle), \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(|\beta\alpha\alpha\rangle - |\alpha\beta\alpha\rangle);$$

on peut aussi prendre des combinaisons plus symétriques, par exemple celles fabriquées avec les racines cubiques de l'unité :

$$\frac{1}{\sqrt{3}}(|\beta\alpha\alpha\rangle + j|\alpha\beta\alpha\rangle + j^2|\alpha\alpha\beta\rangle), \quad \frac{1}{\sqrt{3}}(|\beta\alpha\alpha\rangle + j^2|\alpha\beta\alpha\rangle + j|\alpha\alpha\beta\rangle). \quad (22.4)$$

Seule une autre considération (de symétrie, par exemple), intervenant dans le problème précis analysé, pourra éventuellement imposer deux combinaisons linéaires spécifiques.

3. Pour construire les fonctions d'onde, il faut maintenant associer judicieusement les états de spin ci-dessus avec les trois orbitales  $\phi_1, \phi_2, \phi_3$ , en conformité avec le postulat de symétrisation.

En ce qui concerne l'état quadruplet, état de spin maximum  $S = N/2$  avec  $N = 3$  ("ferromagnétique"), c'est très facile puisque la partie de spin est complètement symétrique, comme toujours, et ce quel que soit  $M_S$ , bien évidemment ( $S_-$  commute avec toute permutation). Il faut donc simplement la multiplier par la fonction d'espace antisymétrique  $\Phi_A$ , proportionnelle à  $Y_A \phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)$ ; supposant toujours les orbitales orthonormalisées, la fonction  $\Phi_A$  normalisée est :

$$\Phi_A = \frac{1}{\sqrt{6}} [\phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3) - \phi_1(2)\phi_2(1)\phi_3(3) - \phi_1(3)\phi_2(2)\phi_3(1) - \phi_1(1)\phi_2(3)\phi_3(2) + \phi_1(2)\phi_2(3)\phi_3(1) + \phi_1(3)\phi_2(1)\phi_3(2)] .$$

Cette fonction n'est autre que le déterminant (dit de Slater)  $\text{Dét}[\phi_1\phi_2\phi_3]$ , normalisé, que l'on note simplement  $[\phi_1\phi_2\phi_3]$  dans toute la suite; la fonction d'onde du quadruplet est donc :

$$\Psi_{M_S}^{\text{Quadruplet}} = [\phi_1\phi_2\phi_3] \otimes \left| \frac{3}{2}, M_S \right\rangle$$

où les  $\left| \frac{3}{2}, M_S \right\rangle$ ,  $M_S = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$ , ont été trouvés plus haut. Compte tenu du fait que le déterminant est une fonction multilinéaire, les différentes composantes peuvent s'écrire :

$$\Psi_{3/2}^{\text{Quadruplet}} = [\phi_1\alpha\phi_2\alpha\phi_3\alpha] ,$$

$$\Psi_{1/2}^{\text{Quadruplet}} = \frac{1}{\sqrt{3}} ([\phi_1\beta\phi_2\alpha\phi_3\alpha] + [\phi_1\alpha\phi_2\beta\phi_3\alpha] + [\phi_1\alpha\phi_2\alpha\phi_3\beta]) . \quad (22.5)$$

Ceci se voit aussi en notant que  $S_- = \sum_{i=1}^3 S_i$  et qu'un tel opérateur additif produit une somme de déterminants obtenus en faisant agir  $S_i$  sur la spin-orbitale située à la position  $i$  dans l'écriture  $[\psi_1\psi_2\psi_3]$ . Comme précédemment, les composantes  $M_S = -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$  s'obtiennent en échangeant  $\alpha$  et  $\beta$ .

Bien sûr, si deux orbitales sont égales entre elles, le quadruplet n'existe pas (la fonction d'onde est identiquement nulle), en conséquence du Principe d'exclusion de Pauli.

Pour former les composantes des doublets  $S = \frac{1}{2}$ , il faut appliquer l'antisymétriseur  $Y_A$  comme suit :

$$\Psi_{M_S}^{\text{Doublet}} = \sqrt{3!} Y_A (\phi_1\phi_2\phi_3 \otimes \left| \frac{1}{2}, M_S \right\rangle) ,$$

aucun des deux facteurs du produit tensoriel n'ayant cette fois la symétrie A ou S.

On peut aussi les écrire directement à vue, par orthogonalité, au regard de (22.5); ainsi, pour  $M_S = +\frac{1}{2}$  :

$$\Psi_{1/2}^{\text{Doublet}} = c_1 [\phi_1\beta\phi_2\alpha\phi_3\alpha] + c_2 [\phi_1\alpha\phi_2\beta\phi_3\alpha] + c_3 [\phi_1\alpha\phi_2\alpha\phi_3\beta]$$

avec  $c_1 + c_2 + c_3 = 0$  et  $|c_1|^2 + |c_2|^2 + |c_3|^2 = 1$ . Par exemple :

$$\Psi_{1/2}^{\text{Doublet}, 1} = \frac{1}{\sqrt{2}} ([\phi_1\beta \phi_2\alpha \phi_3\alpha] - [\phi_1\alpha \phi_2\beta \phi_3\alpha]) ,$$

$$\Psi_{1/2}^{\text{Doublet}, 2} = \frac{1}{\sqrt{6}} ([\phi_1\beta \phi_2\alpha \phi_3\alpha] + [\phi_1\alpha \phi_2\beta \phi_3\alpha] - 2[\phi_1\alpha \phi_2\alpha \phi_3\beta]) .$$

Si deux orbitales coïncident, par exemple  $\phi_1 = \phi_2$ , le déterminant de droite ci-dessus est nul, et les deux premiers sont proportionnels entre eux. Il n'y a plus dès lors qu'un seul doublet :

$$\Psi_{1/2}^{\text{Doublet}} = [\phi_1\alpha \phi_1\beta \phi_3\alpha] .$$

C'est bien le seul état possible : avec  $\phi_1 = \phi_2$  et  $\phi_3 \neq \phi_1, 2$ , la seule latitude est le choix  $\alpha$  ou  $\beta$  pour  $\phi_3$ , de sorte que l'espace des états est de dimension 2, pas plus.

4. Comme relevé au passage ci-dessus, seul l'état de spin maximum reste factorisé en espace  $\otimes$  spin après antisymétrisation.
5. Il s'agit ici d'étudier rapidement l'intrication entre les degrés de liberté d'espace et ceux de spin, c'est-à-dire d'analyser l'opérateur densité réduit obtenu en prenant la trace sur les spins ou, de façon équivalente, en sommant sur les variables d'espace. De toute évidence, en raison de sa séparation des variables de spin et d'espace, le quadruplet n'est pas intriqué spin - espace ; la trace sur les spins produit :

$$\begin{aligned} \text{Tr}_{\text{spins}} |\Psi_{M_S}^{\text{Quadruplet}}\rangle \langle \Psi_{M_S}^{\text{Quadruplet}}| &= |[\phi_1\phi_2\phi_3]\rangle \langle [\phi_1\phi_2\phi_3]| \text{Tr}_{\text{spins}} \left| \frac{3}{2}, M_S \right\rangle \left\langle \frac{3}{2}, M_S \right| = \\ &= |[\phi_1\phi_2\phi_3]\rangle \langle [\phi_1\phi_2\phi_3]| . \end{aligned}$$

La trace sur les variables d'espace donne :

$$\begin{aligned} \text{Tr}_{\text{espace}} |\Psi_{M_S}^{\text{Quadruplet}}\rangle \langle \Psi_{M_S}^{\text{Quadruplet}}| &= \left| \frac{3}{2}, M_S \right\rangle \left\langle \frac{3}{2}, M_S \right| \text{Tr}_{\text{espace}} |[\phi_1\phi_2\phi_3]\rangle \langle [\phi_1\phi_2\phi_3]| = \\ &= \left| \frac{3}{2}, M_S \right\rangle \left\langle \frac{3}{2}, M_S \right| . \end{aligned}$$

D'une façon ou d'une autre, la trace partielle donne évidemment un opérateur densité réduit idempotent.

Il en va tout autrement pour les états doublets ; la trace sur les variables spatiales de  $|\Psi_{1/2}^{\text{Doublet}}\rangle \langle \Psi_{1/2}^{\text{Doublet}}|$  donne :

$$\begin{aligned} \text{Tr}_{\text{espace}} |\Psi_{M_S}^{\text{Doublet}}\rangle \langle \Psi_{M_S}^{\text{Doublet}}| &= (\sqrt{3!})^2 \text{Tr}_{\text{espace}} (Y_A |\phi_1\phi_2\phi_3\rangle \otimes \left| \frac{1}{2}, M_S \right\rangle \times \\ &= \langle \phi_1\phi_2\phi_3 | \otimes \left\langle \frac{1}{2}, M_S | Y_A \right\rangle \end{aligned}$$

où l'hermiticité de  $Y_A$  a été utilisée. Chacune des permutations introduite par  $Y_A$  agit simultanément sur la partie d'espace et celle de spin. En vertu de l'orthonormalisation des orbitales, parmi les  $3!^2 = 36$  termes venant du développement du

produit des deux projecteurs, seuls les 6 termes “carrés”, impliquant la même permutation, donnent une trace d’espace non-nulle. Cette trace étant effectuée<sup>1</sup>, il reste donc<sup>2</sup> :

$$\rho_{\text{spins}}^{\text{Doublet}, M_S} \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \text{Tr}_{\text{espace}} |\Psi_{M_S}^{\text{Doublet}}\rangle \langle \Psi_{M_S}^{\text{Doublet}}| = \frac{1}{3!} \sum_{\lambda=1}^6 P_{\lambda} |\frac{1}{2}, M_S\rangle \langle \frac{1}{2}, M_S| P_{\lambda}^{\dagger} . \quad (22.6)$$

L’action de chaque permutation sur  $|\frac{1}{2}, M_S\rangle = c_1|\beta\alpha\alpha\rangle + c_2|\alpha\beta\alpha\rangle + c_3|\alpha\alpha\beta\rangle$  se calcule ais\u00e9ment ; notant simplement  $|1\rangle \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} |\beta\alpha\alpha\rangle$ ,  $|2\rangle \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} |\alpha\beta\alpha\rangle$ ,  $|3\rangle \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} |\alpha\alpha\beta\rangle$  :

$$P_1(c_1|1\rangle + c_2|2\rangle + c_3|3\rangle) = c_1|1\rangle + c_2|2\rangle + c_3|3\rangle ,$$

$$P_2(c_1|1\rangle + c_2|2\rangle + c_3|3\rangle) = c_1|2\rangle + c_2|1\rangle + c_3|3\rangle ,$$

$$P_3(c_1|1\rangle + c_2|2\rangle + c_3|3\rangle) = c_1|3\rangle + c_2|2\rangle + c_3|1\rangle ,$$

$$P_4(c_1|1\rangle + c_2|2\rangle + c_3|3\rangle) = c_1|1\rangle + c_2|3\rangle + c_3|2\rangle ,$$

$$P_5(c_1|1\rangle + c_2|2\rangle + c_3|3\rangle) = c_1|3\rangle + c_2|1\rangle + c_3|2\rangle ,$$

$$P_6(c_1|1\rangle + c_2|2\rangle + c_3|3\rangle) = c_1|2\rangle + c_2|3\rangle + c_3|1\rangle .$$

Cela \u00e9tant, le calcul explicite de la somme sur les permutations de (22.6) se fait rapidement en d\u00e9pit des apparences (on a vite fait de voir comment cela marche), et on obtient :

$$\rho_{\text{spins}}^{\text{Doublet}, M_S} = \frac{1}{3} \left( \sum_{i=1}^3 |i\rangle \langle i| + \Gamma \sum_{i \neq j, 1}^3 |i\rangle \langle j| \right)$$

o\u00f9  $\Gamma = \Re(c_1c_2^* + c_1c_3^* + c_2c_3^*)$ , aussi \u00e9gal \u00e0  $-(|c_1|^2 + |c_2|^2 + \Re(c_1^*c_2))$  puisque  $\sum_i c_i = 0$  ; sur cette base,  $\rho_{\text{spins}}^{\text{Doublet}, M_S}$  est donc repr\u00e9sent\u00e9 par la matrice :

$$\rho_{\text{spins}}^{\text{Doublet}, M_S} \rightarrow \frac{1}{3} \begin{bmatrix} 1 & \Gamma & \Gamma \\ \Gamma & 1 & \Gamma \\ \Gamma & \Gamma & 1 \end{bmatrix} \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \mathbf{R}$$

qui n’est visiblement pas idempotente en g\u00e9n\u00e9ral :

$$(\rho_{\text{spins}}^{\text{Doublet}, M_S})^2 \rightarrow \frac{1}{9} \begin{bmatrix} 1 + 2\Gamma^2 & \Gamma(2 + \Gamma) & \Gamma(2 + \Gamma) \\ \Gamma(2 + \Gamma) & 1 + 2\Gamma^2 & \Gamma(2 + \Gamma) \\ \Gamma(2 + \Gamma) & \Gamma & 1 + 2\Gamma^2 \end{bmatrix}$$

En comparant  $\mathbf{R}$  et  $\mathbf{R}^2$ , on voit que l’idempotence n’est r\u00e9alis\u00e9e que si<sup>3</sup>  $\Gamma = 1$ , mais cette valeur est inaccessible. En effet, on peut param\u00e9trer les coefficients comme

<sup>1</sup>Les signatures des permutations s’effacent en raison du caract\u00e8re quadratique du produit  $|\bullet\rangle \langle \bullet|$ .

<sup>2</sup>La trace sur les spins de l’expression suivante donne bien 1, en conformit\u00e9 avec le fait que la fonction d’onde totale est normalis\u00e9e \u00e0 l’unit\u00e9.

<sup>3</sup>Une autre fa\u00e7on de voir que l’idempotence est obtenue pour  $\Gamma = 1$  consiste \u00e0 trouver le spectre de la matrice  $\mathbf{R}$ . Celle-ci s’\u00e9crit  $\frac{1}{3}(1 - \Gamma)\mathbf{1}_3 + \Gamma\mathbf{M}$ , o\u00f9  $\mathbf{M}$  a des  $\frac{1}{3}$  partout : c’est donc un projecteur dont une valeur propre vaut 1, les deux autres \u00e9tant nulles. Le spectre de  $\mathbf{R}$  est donc  $\frac{1}{3}(1 - \Gamma)$  (deux fois) et  $\frac{1}{3}(1 - \Gamma) + \Gamma = \frac{1}{3}(1 + 2\Gamma)$  :  $\mathbf{R}$  n’est un projecteur que si  $\Gamma = 1$ .

suit, à une phase globale près :  $c_1 = \cos \phi \sin \theta$ ,  $c_2 = \sin \phi \sin \theta e^{iu}$  ( $\theta$  et  $u$  réels), de sorte que  $\Gamma = -\sin^2 \theta (1 + \sin \phi \cos \phi \cos u)$  ; la quantité entre parenthèses est encadrée par 0 et 2, entraînant que  $-2 \leq \Gamma \leq 0$ .

La trace d'espace fait donc perdre l'idempotence, perte qui est la signature habituelle<sup>4</sup> de l'intrication, ici spin - espace. Ce phénomène ne saurait se produire avec deux fermions, puisque dans ce cas, les variables d'espace et de spin sont séparées, quelle que soit la valeur 0 ou 1 du spin total.

Par ailleurs, et en dehors de toute considération des variables spatiales, il est clair que les spins sont eux-mêmes mutuellement intriqués, mais ceci vaudrait tout autant pour  $N = 2$  (le "paradoxe" EPR surgit dès deux spins, pourvu que l'on considère la composante  $M_S = 0$  du spin total, qu'il s'agisse d'un singulet ou d'un triplet).

### 22.3 Étude détaillée du groupe des permutations $S_3$

Soit  $\{P_\lambda\}_\lambda$  l'ensemble des permutations de trois objets, muni de la loi de composition interne (II-22.27) le dotant de la structure de groupe<sup>5</sup> ;  $P_1$  note l'élément neutre (la permutation identité).

1. Dresser la table  $6 \times 6$  de cette loi de composition.
2. La loi de composition définit une application  $f$  de  $[1, 6] \times [1, 6]$  dans  $[1, 6]$  :

$$P_\nu = P_\lambda P_\mu \iff (\lambda, \mu) \xrightarrow{f} \nu = f(\lambda, \mu) ; \tag{22.7}$$

sachant que  $\nu = f(\lambda, \mu)$ , montrer que  $f(\nu, \sigma) = f(\lambda, f(\mu, \sigma))$ .

3. On définit une relation d'équivalence  $\mathcal{R}$  par :

$$\forall P_\lambda \in S_3, \forall P_\mu \in S_3 : P_\lambda \mathcal{R} P_\mu \iff \exists P_\sigma \in S_3, P_\lambda = P_\sigma P_\mu P_\sigma^{-1} , \tag{22.8}$$

Former les classes d'équivalence.

4. Soit l'espace vectoriel sur  $\mathbb{C}$ .  $\mathcal{A}(S_3) \stackrel{\text{dét}}{=} \{X\}$ , dont les  $P_\lambda$  constituent une base :  $X = \sum_\lambda x_\lambda P_\lambda$ ,  $x_\lambda \in \mathbb{C}$ . Grâce à la loi de groupe de  $S_3$ , on peut définir une deuxième loi de composition interne dans  $\mathcal{A}(S_3)$  :

$$X = \sum_\mu x_\mu P_\mu , Y = \sum_\nu y_\nu P_\nu , Z \stackrel{\text{dét}}{=} XY = \sum_\mu \sum_\nu x_\mu y_\nu P_{f(\mu, \nu)} . \tag{22.9}$$

Montrer que  $(X + Y)Z = XZ + YZ$ ,  $Z(X + Y) = ZX + ZY$ ,  $(XY)Z = X(YZ)$ ,  $\forall \alpha \in \mathbb{C}, X(\alpha Y) = \alpha XY$ .  $\mathcal{A}(S_3)$  est alors par définition une *algèbre associative* : c'est l'algèbre du groupe  $S_3$ .

<sup>4</sup>Sans entrer dans le détail, mentionnons toutefois que la définition non-ambiguë d'une mesure quantitative de l'intrication fait encore l'objet de recherches.

<sup>5</sup>Ce problème fait appel, très intuitivement, à quelques notions de la Théorie de la représentation linéaire des groupes, et constitue une incitation à en savoir plus sur cette question. On pourra consulter à ce sujet l'ouvrage de Bacry [15].

5. La deuxième loi interne de l'algèbre étant linéaire, on peut écrire :

$$\forall P_\lambda \in \mathcal{S}_3, \forall X \in \mathcal{A}(\mathcal{S}_3), X = \sum_{\mu} x_{\mu} P_{\mu}, P_{\lambda} X = \sum_{\mu} x_{\mu} P_{f(\lambda, \mu)}. \quad (22.10)$$

À chaque  $P_\lambda$ , on peut donc associer une matrice  $6 \times 6$  notée  $M(P_\lambda)$ . Montrer que cet ensemble de matrices a une structure de groupe quand on choisit comme loi de composition interne la multiplication habituelle des matrices.

6. Montrer que ce groupe de matrices constitue une représentation (linéaire) du groupe  $\mathcal{S}_3$ . La représentation ainsi définie s'appelle la *représentation régulière*, notée  $\Gamma^{\text{reg}}$  : c'est celle dont l'espace support est l'algèbre du groupe.
7. Déterminer les valeurs et vecteurs propres des  $M(P_\lambda)$ . Montrer que ces matrices ont en commun deux vecteurs propres ; en déduire l'existence de deux représentations irréductibles à une dimension  $\Gamma^S$  et  $\Gamma^A$  ; en donner les caractères,  $\chi^I(P_\lambda)$  ( $I = A$  et  $S$ ).
8. À un facteur près, les deux vecteurs propres trouvés en 7 sont de la forme :

$$Y_S = \frac{1}{6!} \sum_{\lambda} \chi^S(P_\lambda) P_\lambda, \quad Y_A = \frac{1}{6!} \sum_{\lambda} \chi^A(P_\lambda) P_\lambda. \quad (22.11)$$

Calculer  $P_\lambda Y_I$ . En déduire les propriétés de permutation de  $Y_I \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3)$  où  $\psi$  est une fonction quelconque.

9. Les *idempotents primitifs* d'une algèbre,  $\{e_\lambda\}_\lambda$ , sont définis par les relations :

$$e_\lambda e_\mu = 0 \quad \forall \lambda \neq \mu, \quad e_\lambda^2 = e_\lambda.$$

Trouver les idempotents primitifs associés aux  $Y_I$ .

10. Soit :

$$X_{11} = P_1 + j^2 P_5 + j P_6, \quad X_{12} = P_2 + j P_3 + j^2 P_4, \quad (22.12)$$

$$X_{22} = P_1 + j P_5 + j^2 P_6, \quad X_{21} = P_2 + j^2 P_3 + j P_4, \quad (22.13)$$

où  $1, j, j^2$  sont les racines cubiques de l'unité. Montrer que  $X_{11}$  et  $X_{12}$  d'une part,  $X_{21}$  et  $X_{22}$  d'autre part, engendrent un espace invariant irréductible. Montrer que les deux représentations correspondantes sont équivalentes.

Compte tenu de la forme des matrices des  $P_\lambda$  exprimées sur la base  $Y_S, Y_A, X_{11}, X_{12}, X_{22}$  et  $X_{21}$ , on peut écrire :

$$\Gamma^{\text{reg}} = \Gamma^S \oplus \Gamma^A \oplus 2\Gamma. \quad (22.14)$$

Ce résultat est général : dans la décomposition de la représentation régulière d'un groupe fini, chaque représentation irréductible apparaît un nombre de fois égal à sa dimension.

11. Trouver les idempotents primitifs  $e_{ii}$  associés aux  $X_{ii}$  ; montrer que

$$P_1 = e_S + e_A + e_{11} + e_{22}.$$



Table 22.1: Table de multiplication de  $S_3$ .

$P_\lambda \times P_\mu^{-1}$	$P_1$	$P_2$	$P_3$	$P_4$	$P_5$	$P_6$
$P_1$	$P_1$	$P_2$	$P_3$	$P_4$	$P_5$	$P_6$
$P_2$	$P_2$	$P_1$	$P_6$	$P_5$	$P_4$	$P_3$
$P_3$	$P_3$	$P_5$	$P_1$	$P_6$	$P_2$	$P_4$
$P_4$	$P_4$	$P_6$	$P_5$	$P_1$	$P_3$	$P_2$
$P_5$	$P_5$	$P_3$	$P_4$	$P_2$	$P_6$	$P_1$
$P_6$	$P_6$	$P_4$	$P_2$	$P_3$	$P_1$	$P_5$

3. La relation d'équivalence  $\mathcal{R}$  est définie par :

$$\forall P_\lambda \in S_3, \forall P_\mu \in S_3 : P_\lambda \mathcal{R} P_\mu \iff \exists P_\sigma \in S_3, P_\lambda = P_\sigma P_\mu P_\sigma^{-1} ;$$

Les classes d'équivalence se forment aisément en jouant avec la table de multiplication. Par exemple, on choisit  $P_2$  et on forme les différents produits  $P_\lambda P_2 P_\lambda^{-1}$  : on voit ainsi rapidement que l'on obtient toujours  $P_2, P_3$  ou  $P_4$  : c'est la classe des transpositions. Faisant la même suite d'opérations avec  $P_5$ , on obtient soit  $P_5$ , soit  $P_6$  : c'est la classe des **permutations circulaires**. Sans surprise, les permutations d'une même classe se **ressemblent**. L'élément neutre ( $P_1$ ) forme toujours visiblement une classe à lui tout seul ; il y a donc trois classes au total :

$$C_1 = \{P_1\} , \quad C_2 = \{P_2, P_3, P_4\} , \quad C_3 = \{P_5, P_6\}$$

4. Il est visible que l'ensemble des combinaisons linéaires à coefficients complexes des permutations  $P_\lambda$ ,  $\mathcal{A}(S_3) \stackrel{\text{def}}{=} \{X : X = \sum_\lambda x_\lambda P_\lambda, x_\lambda \in \mathbb{C}\}$  a une structure d'espace vectoriel sur  $\mathbb{C}$ . La loi de composition interne de  $S_3$  induit une *deuxième* loi de composition interne dans  $\mathcal{A}(S_3)$  selon :

$$X = \sum_\lambda x_\lambda P_\lambda, \quad Y = \sum_\mu y_\mu P_\mu, \quad Z \stackrel{\text{def}}{=} XY = \sum_\lambda \sum_\mu x_\lambda y_\mu P_{f(\lambda, \mu)},$$

d'où la structure d'*algèbre*. La distributivité se vérifie trivialement :

$$(X + Y)Z = \left( \sum_\lambda (x_\lambda + y_\lambda) P_\lambda \right) \sum_\mu z_\mu P_\mu = \sum_{\lambda, \mu} x_\lambda z_\mu P_\lambda P_\mu + \sum_{\lambda, \mu} y_\lambda z_\mu P_\lambda P_\mu,$$

les deux sommes à droite étant  $XZ$  et  $YZ$  respectivement. Par ailleurs :

$$(XY)Z = \left( \sum_{\lambda, \mu} x_\lambda y_\mu P_\lambda P_\mu \right) \sum_\nu z_\nu P_\nu = \sum_{\lambda, \mu, \nu} x_\lambda y_\mu z_\nu P_{f(f(\lambda, \mu), \nu)},$$

d'une part. D'autre part :

$$X(YZ) = \left( \sum_{\lambda, \mu} x_\lambda P_\lambda \right) \sum_{\mu, \nu} y_\mu z_\nu P_\mu P_\nu = \sum_{\lambda, \mu, \nu} x_\lambda y_\mu z_\nu P_{f(\lambda, f(\mu, \nu))} ;$$

la loi étant associative, on a  $f(f(\lambda, \mu), \nu) = f(\lambda, f(\mu, \nu))$ , d'où l'associativité du produit dans l'algèbre  $\mathcal{A}(\mathcal{S}_3)$ , qui est alors par définition une *algèbre associative*, ici c'est l'algèbre du groupe  $\mathcal{S}_3$ .

5. La deuxième loi interne de l'algèbre étant linéaire, l'action de  $P_\lambda$  sur  $X = \sum_\mu x_\mu P_\mu$  s'écrit :

$$P_\lambda \left( \sum_\mu x_\mu P_\mu \right) = \sum_\mu x_\mu P_\lambda P_\mu = \sum_\mu x_\mu P_{f(\lambda, \mu)}$$

À chaque  $P_\lambda$ , on associe la matrice  $6 \times 6$  notée  $M(P_\lambda)$ , dont les éléments satisfont par définition :

$$P_\lambda P_\mu = \sum_\sigma (M(P_\lambda))_{\sigma\mu} P_\sigma \iff P_{f(\lambda, \mu)} = \sum_\sigma (M(P_\lambda))_{\sigma\mu} P_\sigma$$

d'où les éléments de matrice :

$$\boxed{(M(P_\lambda))_{\sigma\mu} = \delta_{\sigma, f(\lambda, \mu)}}$$

Le produit de deux matrices a pour éléments :

$$(M(P_\lambda)M(P_{\lambda'}))_{\sigma\mu} = \sum_\nu (M(P_\lambda))_{\sigma\nu} (M(P_{\lambda'}))_{\nu\mu} = \sum_\nu \delta_{\sigma, f(\lambda, \nu)} \delta_{\nu, f(\lambda', \mu)}$$

d'où  $(M(P_\lambda)M(P_{\lambda'}))_{\sigma\mu} = \delta_{\sigma, f(\lambda, f(\lambda', \mu))}$ . Établir l'homomorphisme entre les matrices et  $\mathcal{S}_3$ , c'est montrer que le produit des matrices  $M(P_\lambda)M(P_{\lambda'})$  est égal à  $M(P_\nu)$  si  $P_\lambda P_{\lambda'} = P_\nu$ , soit quand  $\nu = f(\lambda, \lambda')$ . Comme  $(M(P_\nu))_{\sigma\mu} = \delta_{\sigma, f(\nu, \mu)}$ , il faut établir l'égalité :

$$\delta_{\sigma, f(\lambda, f(\lambda', \mu))} \stackrel{?}{=} \delta_{\sigma, f(f(\lambda, \lambda'), \mu)} \iff f(\lambda, f(\lambda', \mu)) \stackrel{?}{=} f(f(\lambda, \lambda'), \mu)$$

or c'est justement l'égalité (22.16). L'application  $P_\lambda \rightarrow M(P_\lambda)$  est donc un homomorphisme. En fait, comme elle est bijective, les deux groupes sont même isomorphes.

6. Le groupe de matrices constitue de facto une représentation (linéaire) du groupe  $\mathcal{S}_3$ , appelée *représentation régulière*, notée  $\Gamma^{\text{reg}}$  ; son espace support est  $\mathcal{A}(\mathcal{S}_3)$ , algèbre du groupe.
7. Les matrices d'une même classe du groupe sont équivalentes et ont donc le même spectre de valeurs propres.

**Classe des transpositions** Il suffit de considérer l'une d'entre elles,  $P_2$  par exemple ; la matrice  $M(P_2)$  s'obtient en faisant agir  $P_2$  sur tous les  $P_\lambda$ , soit en calculant  $P_2 P_\lambda$ , et en portant en colonne les composantes du résultat (seule l'une

d'entre elles est non-nulle, et elle vaut 1). On obtient ainsi :

$$M(P_2) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} .$$

L'équation donnant les valeurs propres se trouve suivant le procédé habituel et s'écrit  $(X^2 - 1)^3 = 0$  : les valeurs propres sont donc  $\pm 1$ , chacune étant dégénérée trois fois. La forme générale des vecteurs propres est la suivante :

$$+1 : \lambda(P_1 + P_2) + \mu(P_6 + P_3) + \nu(P_5 + P_4) ; -1 : \lambda(P_1 - P_2) + \mu(P_6 - P_3) + \nu(P_5 - P_4) .$$

Par les mêmes moyens, on trouve les vecteurs propres des autres matrices ; pour  $M(P_3)$  :

$$+1 : \lambda(P_6 + P_4) + \mu(P_5 + P_2) + \nu(P_1 + P_3) ; -1 : \lambda(P_6 - P_4) + \mu(P_5 - P_2) + \nu(P_1 - P_3) .$$

Enfin, pour  $M(P_4)$  :

$$+1 : \lambda(P_5 + P_3) + \mu(P_1 + P_4) + \nu(P_6 + P_2) ; -1 : \lambda(P_5 - P_3) + \mu(P_1 - P_4) + \nu(P_6 - P_2) .$$

À chaque fois, les coefficients  $\lambda$ ,  $\mu$  et  $\nu$  sont quelconques, cet arbitraire traduisant la dégénérescence des valeurs propres. L'écriture résulte aussi d'un parti pris légitime, pour la clarté : faire apparaître  $P_1$ ,  $P_5$  et  $P_6$  toujours avec le signe +,  $P_2$ ,  $P_3$  et  $P_4$  avec un signe  $\pm$ .

**Classe des permutations circulaires** La matrice associée à  $P_5$  est :

$$M(P_5) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} .$$

Les valeurs propres sont données par  $(X^3 - 1)^2 = 0$ , et sont donc égales aux trois racines cubiques de l'unité, 1,  $j$  et  $j^2$ , chacune dégénérée deux fois. La forme générale des vecteurs propres est :

$$\begin{aligned} +1 & : \lambda(P_1 + P_5 + P_6) + \mu(P_2 + P_3 + P_4) , \\ j & : \lambda(P_1 + j^2 P_5 + j P_6) + \mu(P_2 + j^2 P_3 + j P_4) , \\ j^2 & : \lambda(P_1 + j P_5 + j^2 P_6) + \mu(P_2 + j P_3 + j^2 P_4) . \end{aligned}$$

De même, les valeurs et vecteurs propres de  $M(P_6)$  sont :

$$+1 : \lambda(P_1 + P_5 + P_6) + \mu(P_2 + P_3 + P_4) ,$$

$$j : \lambda(P_1 + jP_5 + j^2P_6) + \mu(P_2 + jP_3 + j^2P_4) ,$$

$$j^2 : \lambda(P_1 + j^2P_5 + jP_6) + \mu(P_2 + j^2P_3 + jP_4) .$$

Ces deux dernières matrices ont tous leurs vecteurs propres en commun ; ce n'est pas surprenant puisqu'elles s'expriment l'une en fonction de l'autre, comme on le voit en notant que  $P_6 = P_5^2$  et  $P_5 = P_6^2$  (voir la table de multiplication).

La comparaison attentive de ces vecteurs propres avec ceux de la classe des transpositions montre que toutes les matrices ont les deux vecteurs propres communs suivants :

$$\mathcal{P}_S \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} P_1 + P_2 + P_3 + P_4 + P_5 + P_6 , \quad \mathcal{P}_A \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} P_1 - P_2 - P_3 - P_4 + P_5 + P_6 .$$

On a tr\u00e8s pr\u00e9cis\u00e9ment :

$$M(P_\lambda)\mathcal{P}_S = +\mathcal{P}_S \quad \forall \lambda ,$$

$$M(P_\lambda)\mathcal{P}_A = +\mathcal{P}_A , \quad \lambda = 1, 5, 6 ; \quad M(P_\lambda)\mathcal{P}_A = -\mathcal{P}_A , \quad \lambda = 2, 3, 4 .$$

Par d\u00e9finition,  $\mathcal{P}_S$  se transforme suivant la repr\u00e9sentation irr\u00e9ductible  $\Gamma^S$ ,  $\mathcal{P}_A$  suivant la repr\u00e9sentation irr\u00e9ductible  $\Gamma^A$ . Les caract\u00e8res,  $\chi^I(P_\lambda)$ , sont les coefficients des combinaisons lin\u00e9aires, d'o\u00f9 la table de caract\u00e8res, voir table 22.2.

Table 22.2: Table des caract\u00e8res pour les repr\u00e9sentations sym\u00e9trique et antisym\u00e9trique du groupe  $\mathcal{S}_3$ .

Repr\u00e9sentation	$P_1$	$P_2$	$P_3$	$P_4$	$P_5$	$P_6$
$\Gamma^S$	1	1	1	1	1	1
$\Gamma^A$	1	-1	-1	-1	1	1

8. Les deux vecteurs propres trouv\u00e9s en 7 sont tels que  $P_\lambda\mathcal{P}_S = +\mathcal{P}_S$  quel que soit  $\lambda$ , et  $P_\lambda\mathcal{P}_A = +\mathcal{P}_A$  si  $\lambda = 1, 5, 6$ ,  $P_\lambda\mathcal{P}_A = -\mathcal{P}_A$  si  $\lambda = 2, 3, 4$ . On a donc en g\u00e9n\u00e9ral :

$$P_\lambda\mathcal{P}_I = \chi^I(P_\lambda)\mathcal{P}_I$$

On en d\u00e9duit imm\u00e9diatement que  $P_\lambda\mathcal{P}_S\psi = +\mathcal{P}_S\psi \quad \forall \lambda$ , et que  $P_\lambda\mathcal{P}_A\psi = +\mathcal{P}_A\psi$ , si  $P_\lambda$  effectue un nombre pair de transpositions,  $P_\lambda\mathcal{P}_A\psi = -\mathcal{P}_A\psi$  si  $P_\lambda$  effectue un nombre impair de transpositions. Il s'agit donc bien d'op\u00e9rateurs aptes \u00e0 fournir les bonnes fonctions suivant qu'il s'agit de bosons,  $\mathcal{P}_S \propto Y_S$ , ou de fermions,  $\mathcal{P}_A \propto Y_A$ .

9. \u00c0 l'aide (par exemple) de la table de multiplication<sup>6</sup>, on voit imm\u00e9diatement que  $\mathcal{P}_A\mathcal{P}_S = \mathcal{P}_S\mathcal{P}_A = 0$ , ce qui \u00e9lit, \u00e0 un facteur pr\u00e8s, ces deux \u00e9l\u00e9ments comme idempotents primitifs. Il suffit juste de les normaliser convenablement ; par le lemme

<sup>6</sup>ou en reprenant l'argument g\u00e9n\u00e9ral permettant de d\u00e9montrer l'\u00e9quation (II-22.45).

de réarrangement, on voit de suite que  $\mathcal{P}_1^2 = 6\mathcal{P}_1$  de sorte  $(\frac{1}{6}\mathcal{P}_1)^2 = \frac{1}{6}\mathcal{P}_1$ . Les deux idempotents primitifs associés aux  $\mathcal{P}_1$  sont donc :

$$e_S = \frac{1}{3!}\mathcal{P}_S \equiv Y_S \quad e_A = \frac{1}{3!}\mathcal{P}_A \equiv Y_A$$

et on remarque que :

$$e_S + e_A = \frac{1}{3}(P_1 + P_5 + P_6) \quad (22.17)$$

10. Soit :

$$X_{11} = P_1 + j^2 P_5 + j P_6, \quad X_{12} = P_2 + j P_3 + j^2 P_4,$$

$$X_{22} = P_1 + j P_5 + j^2 P_6, \quad X_{21} = P_2 + j^2 P_3 + j P_4,$$

où  $1, j, j^2$  sont les racines cubiques de l'unité ; noter les égalités  $X_{11}^* = X_{22}$  et  $X_{12}^* = X_{21}$ . Pour montrer que  $X_{11}$  et  $X_{12}$  d'une part,  $X_{21}$  et  $X_{22}$  d'autre part, engendrent un espace invariant irréductible, il suffit d'appliquer toutes les permutations à chacun de ces éléments et d'observer que le résultat est toujours une combinaison des mêmes deux éléments de l'algèbre. De fait, en utilisant la table du groupe, on trouve les résultats reportés dans la table 22.3.

Table 22.3: Résultats de l'action des  $P_\lambda$  sur les  $X_{\lambda\mu}$ .

${}_1 P_\lambda \times X_{\lambda\mu} \rightarrow$	$X_{11}$	$X_{12}$	$X_{21}$	$X_{22}$
$P_1$	$X_{11}$	$X_{12}$	$X_{21}$	$X_{22}$
$P_2$	$X_{12}$	$X_{11}$	$X_{22}$	$X_{21}$
$P_3$	$j^2 X_{12}$	$j X_{11}$	$j^2 X_{22}$	$j X_{21}$
$P_4$	$j X_{12}$	$j^2 X_{11}$	$j X_{22}$	$j^2 X_{21}$
$P_5$	$j X_{11}$	$j^2 X_{12}$	$j X_{21}$	$j^2 X_{22}$
$P_6$	$j^2 X_{11}$	$j X_{12}$	$j^2 X_{21}$	$j X_{22}$

Chacun des deux sous-espaces est bien invariant (et irréductible : on le décrit tout entier par l'action des  $P_\lambda$ ), ce que montrent aussi les matrices des permutations sur la base ordonnée  $\{X_{11}, X_{12}, X_{21}, X_{22}\}$  de leur somme directe :

$$\mathcal{M}(P_1) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \mathcal{M}(P_2) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \mathcal{M}(P_3) = \begin{bmatrix} 0 & j & 0 & 0 \\ j^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & j^2 \\ 0 & 0 & j & 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathcal{M}(P_4) = \begin{bmatrix} 0 & j^2 & 0 & 0 \\ j & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & j^2 \\ 0 & 0 & j^2 & 0 \end{bmatrix}, \quad \mathcal{M}(P_5) = \begin{bmatrix} j & 0 & 0 & 0 \\ 0 & j^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & j^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & j \end{bmatrix}, \quad \mathcal{M}(P_6) = \begin{bmatrix} j^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & j & 0 & 0 \\ 0 & 0 & j & 0 \\ 0 & 0 & 0 & j^2 \end{bmatrix}$$

L'aspect bloc - diagonal de toutes ces matrices saute aux yeux. Par ailleurs, il est manifeste que pour chaque matrice  $4 \times 4$ , les deux blocs  $2 \times 2$  sont équivalents (ils ont le même spectre) ce qui montre que l'ensemble des blocs  $2 \times 2$  d'un même sous-espace constitue une représentation *équivalente* à celle pourvoyée par leurs homologues de l'autre sous-espace.

Les caractères des opérations d'un groupe dans une représentation se doivent d'être des *invariants*. Quand la représentation est à plus d'une dimension, l'invariant naturel est la *trace* des matrices représentant les opérations du groupe. Ici, les deux représentations équivalentes, toutes deux notées  $\Gamma$  pour cette raison, sont de dimension 2 ; les traces des matrices donnent ainsi les caractères  $\chi^\Gamma(P_\lambda)$  (table 22.4) – se souvenir que  $1 + j + j^2 = 0$ .

Table 22.4: Table des caractères pour la représentation bidimensionnelle  $\Gamma$  du groupe  $S_3$ .

Représentation	$P_1$	$P_2$	$P_3$	$P_4$	$P_5$	$P_6$
$\Gamma$	2	0	0	0	-1	-1

Ceci permet de compléter la table des caractères, afin d'obtenir la table complète de *toutes* les représentations irréductibles (table 22.5).

Table 22.5: Table des caractères de toutes les représentations irréductibles du groupe  $S_3$ .

Représentation	$P_1$	$P_2$	$P_3$	$P_4$	$P_5$	$P_6$
$\Gamma^S$	1	1	1	1	1	1
$\Gamma^A$	1	-1	-1	-1	1	1
$\Gamma$	2	0	0	0	-1	-1

Compte tenu de la forme des matrices des  $P_\lambda$  exprimées sur la base  $Y_S, Y_A, X_{11}, X_{12}, X_{22}$  et  $X_{21}$ , on peut écrire

$$\Gamma^{\text{reg}} = \Gamma^S \oplus \Gamma^A \oplus 2\Gamma$$

Il s'agit d'un résultat général : dans la décomposition de la représentation régulière d'un groupe fini, chaque représentation irréductible apparaît un nombre de fois égal à sa dimension (et le nombre de représentations irréductibles est égal au nombre de classes du groupe).

11. Pour trouver les idempotents primitifs  $e_{\lambda\lambda}$  associés aux  $X_{\lambda\lambda}$ , il suffit, tout comme avec les  $P_1$ , de calculer  $X_{\lambda\lambda}^2$  :

$$X_{11}^2 = (P_1 + j^2 P_5 + j P_6)^2 = P_1^2 + j P_5^2 + j^2 P_6^2 + j^2 \{P_1, P_5\} + j \{P_1, P_6\} + \{P_5, P_6\}$$

où  $\{P_\lambda, P_\mu\}$  est l'anticommutateur  $P_\lambda P_\mu + P_\mu P_\lambda$ . D'où :

$$X_{11}^2 = P_1 + jP_6 + j^2P_5 + 2j^2P_5 + 2jP_6 + 2P_1 = 3(P_1 + j^2P_5 + jP_6) \equiv 3X_{11} .$$

Comme  $X_{22} = X_{11}^*$ , on a tout autant  $X_{22}^2 = 3X_{22}$  ; dès lors, en posant  $e_{\lambda\lambda} \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{1}{3}X_{\lambda\lambda}$ , on obtient  $e_{\lambda\lambda}^2 = e_{\lambda\lambda}$ . Par ailleurs, on a :

$$\begin{aligned} X_{11}X_{22} &= (P_1 + j^2P_5 + jP_6)(P_1 + jP_5 + j^2P_6) = P_1 + jP_5 + j^2P_6 + \\ &\quad j^2(P_5 + jP_6 + j^2P_1) + j(P_6 + jP_1 + j^2P_5) = \\ &\quad (1 + j + j^2)(P_1 + P_5 + P_6) = 0 ; \end{aligned}$$

on a ainsi  $e_{\lambda\lambda}e_{\mu\mu} = \delta_{\lambda\mu}e_{\lambda\lambda}$  ; ce sont bien les idempotents primitifs associés aux  $X_{\lambda\lambda}$  :

$$\boxed{e_{11} = \frac{1}{3}X_{11} \quad e_{22} = \frac{1}{3}X_{22}}$$

Comme  $X_{11} + X_{22} = 2P_1 - P_5 - P_6$ , il vient  $e_{11} + e_{22} = \frac{2}{3}P_1 - \frac{1}{3}P_5 - \frac{1}{3}P_6$  ; avec l'égalité (22.17), on en déduit :

$$\boxed{e_S + e_A + e_{11} + e_{22} = P_1}$$

La somme des idempotents primitifs est égal à l'élément neutre.

12. Une fois défini le *vecteur-caractère* d'une représentation, la table 22.5 montre que les vecteurs-caractère sont deux à deux orthogonaux. Ce résultat est général, et permet d'ailleurs souvent de reconstruire sans difficulté, par essai et erreur, la table des caractères d'un groupe de petit cardinal.

13. Pour un système de trois électrons, soit  $\sigma_{SM}$  une fonction propre du spin total. Toutes les observables, en particulier le spin, commutent avec toutes les permutations :

$$[\vec{S}^2, P_\lambda] = 0 = [S_z, P_\lambda] \quad \forall \lambda .$$

Il en résulte en particulier :

$$[\vec{S}^2, P_\lambda]\sigma_{SM} = 0 , \quad [S_z, P_\lambda]\sigma_{SM} = 0 ;$$

la première égalité s'écrit  $\vec{S}^2(P_\lambda\sigma_{SM}) = P_\lambda\vec{S}^2\sigma_{SM} = P_\lambda\hbar^2S(S+1)\sigma_{SM}$ , d'où :

$$\vec{S}^2(P_\lambda\sigma_{SM}) = \hbar^2S(S+1)(P_\lambda\sigma_{SM}) ,$$

montrant que, quelle que soit la permutation  $P_\lambda$ ,  $P_\lambda\sigma_{SM}$  est propre de  $\vec{S}^2$ , avec la même valeur propre ; l'argument est le même avec  $S_z$ .

Comme  $P_5P_6 = P_6P_5 = P_1$ , les cinq opérateurs ( $\vec{S}^2, S_z, P_1, P_5, P_6$ ) ont des vecteurs propres communs<sup>7</sup> ; cet ensemble est *complet* au sens où on ne peut ajouter

<sup>7</sup>Il ne s'agit pas d'un EOCOC puisque  $P_5$  et  $P_6$  ne sont pas hermitiques ( $P_5^\dagger = P_6$ ) ; toutefois, on peut définir  $q \stackrel{\text{déf}}{=} P_5 + P_6$  et  $p \stackrel{\text{déf}}{=} i(P_5 - P_6)$ , qui peuvent prendre la place de  $P_5$  et  $P_6$ , et qui sont hermitiques.

les autres permutations, puisqu'elles ne commutent pas avec les opérateurs déjà regroupés.

Toutes les fonctions de spin ont été obtenues dans le problème 22.2 ; on y a vu que les composantes du quadruplet  $S = \frac{3}{2}$  sont totalement symétriques par  $S_3$ , et se transforment donc suivant la représentation  $\Gamma^S$ . La forme générale de la composante  $M = +\frac{1}{2}$  est donnée en (22.3) ; en particulier, considérons les combinaisons symétriques définies en (22.4), qui apparaissent maintenant comme le résultat, à une phase près, de l'action des  $X_{\lambda\lambda}$  sur l'un quelconque des vecteurs ayant  $M = \frac{1}{2}$  ; par exemple :

$$|\beta\alpha\alpha\rangle + j|\alpha\beta\alpha\rangle + j^2|\alpha\alpha\beta\rangle \equiv X_{22}|\beta\alpha\alpha\rangle .$$

Ceci permet de comprendre que les  $X_{\lambda\lambda}$  (ou les idempotents primitifs  $e_{\lambda\lambda}$ ) jouent un rôle analogue aux projecteurs  $Y_I$ , et engendrent automatiquement des fonctions de symétrie voulue.

Comme  $P_5 \frac{1}{\sqrt{3}}(|\beta\alpha\alpha\rangle + j|\alpha\beta\alpha\rangle + j^2|\alpha\alpha\beta\rangle) = \frac{1}{\sqrt{3}}(|\alpha\alpha\beta\rangle + j|\beta\alpha\alpha\rangle + j^2|\alpha\beta\alpha\rangle)$ , ce vecteur est propre de  $P_5$  avec la valeur propre  $j$ . De même :

$$P_6 \frac{1}{\sqrt{3}}(|\beta\alpha\alpha\rangle + j|\alpha\beta\alpha\rangle + j^2|\alpha\alpha\beta\rangle) = \frac{1}{\sqrt{3}}(|\alpha\beta\alpha\rangle + j|\alpha\alpha\beta\rangle + j^2|\beta\alpha\alpha\rangle) ,$$

montrant qu'il est aussi vecteur propre de  $P_6$ , avec la valeur propre  $j^2$ . Le rapprochement avec les matrices  $\mathcal{M}(P_5)$  et  $\mathcal{M}(P_6)$  révèle que ce doublet se transforme suivant  $\Gamma$  ; il en va de même pour l'autre combinaison symétrique orthogonale  $\frac{1}{\sqrt{3}}(|\beta\alpha\alpha\rangle + j^2|\alpha\beta\alpha\rangle + j|\alpha\alpha\beta\rangle)$ , propre de  $P_5$  et  $P_6$  avec respectivement les valeurs propres  $j^2$  et  $j$ .

Le produit de deux idempotents primitifs étant nul, deux vecteurs obtenus par l'action de deux de ceux-ci sont forcément orthogonaux, donc linéairement indépendants. Notamment,  $X_{11}\sigma_{\frac{1}{2}M}$  et  $X_{22}\sigma_{\frac{1}{2}M}$  sont deux états doublets indépendants.

## 22.4 N fermions

Soit  $\{\psi_k\}_k$  un ensemble de spin-orbitales orthonormées et  $Y_A$  le projecteur antisymétriseur. Un état pour  $N$  fermions sans interactions peut être écrit :

$$\Psi = C_A Y_A \prod_{k=1}^N \psi_k \equiv C_A \frac{1}{N!} \text{Det}[\psi_1\psi_2\dots\psi_N] , \quad (22.18)$$

1. Calculer la constante de normalisation  $C_A$ .
2. Montrer que deux tels états  $\Psi$  sont orthogonaux s'ils diffèrent par au moins une spin-orbitale.

3. Dans la suite, on suppose que  $N$  est pair et que les électrons sont appariés deux par deux ; le déterminant de Slater est donc construit avec  $N/2$  orbitales  $\phi_k(\vec{r})$ . La densité  $D(\vec{r})$  de particules au point  $\vec{r}$  dans l'état  $\Psi$  est la valeur moyenne de l'opérateur :

$$\Delta(\vec{r}) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{k=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_k) . \quad (22.19)$$

Calculer  $D(\vec{r}) = \langle \Psi | \Delta | \Psi \rangle$ . Combien vaut  $\int_{\mathbb{R}^3} D(\vec{r}) \, d^3r$  ?

4. On note  $\vec{x}_k \equiv (\vec{r}_k, \sigma_k)$  l'ensemble des degrés de liberté d'un électron,  $\sigma = \pm 1$  désignant la projection de son spin. Soit  $\rho(\{\vec{x}_k\}, \{\vec{x}'_k\})$  le noyau de l'opérateur densité construit avec le cas pur  $|\Psi\rangle$ , et soit les deux opérateurs densité réduits à une et deux particules :

$$\gamma(\vec{x}_1, \vec{x}'_1) \stackrel{\text{def}}{=} N \sum_{\vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N} \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi^*(\vec{x}'_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) . \quad (22.20)$$

$$\Gamma(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}'_1, \vec{x}'_2) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{N(N-1)}{2} \sum_{\vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N} \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N) \Psi^*(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N) . \quad (22.21)$$

(a) Quelles sont les traces de  $\gamma$  et  $\Gamma$  ?

(b) Soit  $\rho_e(\vec{r}, \vec{r}') \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{N} \sum_{\sigma} \gamma(\vec{r}, \sigma, \vec{r}', \sigma)$ . Si l'on interprète  $\rho_e$  comme la matrice densité d'un électron dans le bain des  $N-1$  autres, s'agit-il d'un cas pur ou d'un cas mixte ?

(c) Quelle est l'entropie de Shannon - Wiener<sup>8</sup> de  $\rho_e$  ?

5. Le Hamiltonien des fermions sans interaction est de la forme :

$$H(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \sum_{k=1}^N H_1(\vec{x}_k) ; \quad (22.22)$$

les états propres de  $H_1$  sont supposés connus,  $H_1 \psi_n = E_n \psi_n$  ; calculer  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ .

6. Soit l'interaction à  $N$ -corps :

$$V(1, 2, \dots, N) = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{k-1} v(\vec{x}_k, \vec{x}_l) \quad (22.23)$$

où  $v$  est un terme d'interaction à deux particules. Montrer que  $\langle \Psi | V | \Psi \rangle$  s'exprime comme une somme de termes directs et d'échange.

7. Expliquer comment toutes les valeurs moyennes d'observables du type  $H$  et  $V$  peuvent être calculées à partir des seuls opérateurs réduits définis en 4.

===== ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? =====

Notant  $\{\psi_k\}_k$  un ensemble de spin-orbitales orthonormées et  $Y_A$  le projecteur antisymétriseur, l'état pour  $N$  fermions sans interactions s'obtient par le produit antisymétrisé  $\Psi = C_A Y_A \prod_{k=1}^N \psi_k$ .

<sup>8</sup>Voir Tome II, note 10 p. 923.

1. On pose  $\Phi \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \prod_{k=1}^N \psi_k$  pour simplifier l'écriture. Le calcul de la constante de normalisation  $C_A$  part de  $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ , soit  $|C_A|^2 \langle Y_A \Phi | Y_A \Phi \rangle = 1$  ; le produit scalaire s'écrit successivement :

$$\langle Y_A \Phi | Y_A \Phi \rangle = \langle \Phi | Y_A^\dagger Y_A | \Phi \rangle = \langle \Phi | Y_A^2 | \Phi \rangle = \langle \Phi | Y_A | \Phi \rangle \equiv \langle \Phi | Y_A \Phi \rangle$$

où on a utilisé successivement l'hermiticité et l'idempotence de  $Y_A$ . Dans le développement du *ket*, seule la permutation identité contribuera au produit scalaire : toute permutation implique au moins deux variables et les spin-orbitales sont supposées orthogonales (et normalisées). Il reste donc  $1 = |C_A|^2 \frac{1}{N!} \langle \Phi | \Phi \rangle = |C_A|^2 \frac{1}{N!}$ , d'où :

$$\boxed{|C_A| = \sqrt{N!}}$$

2. Soit deux tels états  $\Psi_1$  et  $\Psi_2$  différant par au moins une spin-orbitale. On a :

$$\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = |C_A|^2 \langle \Phi_1 | Y_A | \Phi_2 \rangle ;$$

alors, même le terme associé à l'identité donne zéro, d'où  $\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = 0$ .

3. Pour une seule particule, la densité au point  $\vec{r}$  est égale à la valeur moyenne de l'opérateur  $\delta(\vec{r}_1 - \vec{r})$ , soit  $\langle \Psi | \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}) | \Psi \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \Psi^*(\vec{r}) \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}) \Psi(\vec{r}) d^3r_1 = |\Psi(\vec{r})|^2$  ; pour  $N$  particules, l'opérateur dont il faut prendre la moyenne est :

$$\Delta(\vec{r}; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \sum_{k=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_k) .$$

La densité  $D(\vec{r})$  de particules au point  $\vec{r}$  dans l'état  $\Psi$  est ainsi donnée par<sup>9</sup> :

$$D(\vec{r}) = \langle \Psi | \sum_{k=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_k) | \Psi \rangle = |C_A|^2 \langle Y_A \Phi | \sum_{k=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_k) Y_A | \Phi \rangle .$$

L'opérateur  $\Delta(\vec{r}; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  est symétrique, et commute avec toutes les permutations, donc aussi avec  $Y_A$ . En faisant passer le projecteur à droite, et en utilisant à nouveau son idempotence, il vient :

$$D(\vec{r}) = |C_A|^2 \langle \Phi | \sum_{k=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_k) Y_A | \Phi \rangle = N! \frac{1}{N!} \sum_{\lambda=1}^N \sum_{k=1}^N \langle \Phi | \delta(\vec{r} - \vec{r}_k) P_\lambda | \Phi \rangle .$$

L'opérateur n'agit que sur une variable à la fois ; comme la plus "petite" permutation implique au moins deux variables, l'orthogonalité des spin-orbitales assure que tous les termes sont nuls, sauf celui venant de la permutation identité, d'où simplement  $D(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N \langle \Phi | \delta(\vec{r} - \vec{r}_k) | \Phi \rangle$ . Chaque terme de la somme donne le module carré d'une spin-orbitale (celle de rang  $k$ ), cependant que toutes les autres

<sup>9</sup>La première égalité de la ligne suivante montre que  $\int_{\mathbb{R}^3} D(\vec{r}) d^3r = N$ , puisque la fonction d'onde est normalisée et que son module carré est invariant dans toute permutation.

donnent un simple facteur 1 par carré scalaire avec elles-mêmes. Avec un nombre pair d'électrons et  $N/2$  orbitales  $\phi_k$  appariées deux à deux, il vient finalement :

$$D(\vec{r}) = 2 \sum_{k=1}^{N/2} |\phi_k(\vec{r})|^2$$

L'intégration dans  $\mathbb{R}^3$  donne 1 pour chacun des  $\frac{N}{2}$  termes, d'où au total :

$$\int_{\mathbb{R}^3} D(\vec{r}) d^3\tau = N$$

comme il se doit.

4. On note  $\vec{x}_k \equiv (\vec{r}_k, \sigma_k)$  l'ensemble des degrés de liberté d'un électron,  $\sigma = \pm 1$  désignant la projection de son spin. Soit  $\rho(\{\vec{x}_k\}, \{\vec{x}'_k\})$  le noyau de l'opérateur densité construit avec le cas pur  $|\Psi\rangle$ , et soit les deux opérateurs densité réduits à une et deux particules définis en (22.20) et (22.21).

(a) La trace de  $\gamma$  est :

$$\sum_{\vec{x}_1} \gamma(\vec{x}_1, \vec{x}_1) = N \sum_{\vec{x}_1} \sum_{\vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N} \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = N$$

Celle de  $\Gamma$  est aussi égale à  $\frac{1}{2}N(N-1)$ , par le même argument.

(b) Si la fonction d'onde  $\Psi$  est construite avec  $N$  spin-orbitales, supposées ortho-normées, on a :

$$\Psi = \sqrt{N!} Y_A \Phi \equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\lambda=1}^{N!} P_\lambda \Phi, \quad \Phi \stackrel{\text{d'éf}}{=} \prod_{k=1}^N \psi_{n_k}(\vec{x}_k).$$

Quand on forme le produit  $\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi^*(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2, \dots, \vec{x}'_N)$ , il apparaît  $N!^2$  termes impliquant deux permutations  $P_\lambda$  et  $P_\mu$ . La somme sur tous les  $\vec{x}_{k>1}$  annule tous les termes  $\lambda \neq \mu$ , en raison de l'orthogonalité des spin-orbitales. Par ailleurs, les  $(N-1)!$  termes venant des permutations ne modifiant pas l'indice 1 donnent tous le même résultat ; au total, on trouve :

$$\gamma(\vec{x}_1, \vec{x}'_1) = \sum_{k=1}^N \psi_{n_k}(\vec{x}_1) \psi_{n_k}^*(\vec{x}'_1)$$

Soit  $\rho_e(\vec{r}, \vec{r}') \stackrel{\text{d'éf}}{=} \frac{1}{N} \sum_{\sigma} \gamma(\vec{r}, \sigma, \vec{r}', \sigma)$  la densité à une particule sommée sur les spins :

$$\rho_e(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{N} \sum_{\sigma} \sum_{k=1}^N \psi_{n_k}(\vec{r}, \sigma) \psi_{n_k}^*(\vec{r}', \sigma);$$

chaque spin-orbitale est de la forme  $\phi(\vec{r})\chi(\sigma)$  où  $\chi = \alpha$  ou  $\beta$  ; pour chaque terme, la trace sur  $\sigma$  donne 1, d'où :

$$\rho_e(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \phi_{n_k}(\vec{r}) \phi_{n_k}^*(\vec{r}')$$

(c)  $\rho_e(\vec{r}, \vec{r}')$  est une densité de probabilité construite avec équiprobabilité sur la densité de chaque orbitale ; son entropie de Shannon - Wiener est donc  $-\sum \frac{1}{N} \log_2 \frac{1}{N} = \log_2 N$ , égale à la valeur maximale. Ceci est clairement une conséquence de la symétrisation requise pour des particules identiques, chacune d'entre elles jouant exactement le même rôle que n'importe laquelle de toutes les autres, d'où une "entropie" maximale.

5. Le Hamiltonien commute avec toutes les permutations, on a donc :

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = |C_A|^2 \langle Y_A \Phi | H | Y_A \Phi \rangle = |C_A|^2 \langle \Phi | H | Y_A \Phi \rangle = \sum_{\lambda} (-1)^{\sigma_{\lambda}} \langle \Phi | H | P_{\lambda} \Phi \rangle .$$

Comme  $H$  est une somme d'opérateurs n'agissant chacun que sur un seul fermion, qu'une permutation implique au moins deux variables et que les spin-orbitales sont orthonormalisées, seul le terme venant de la permutation identité donne une contribution non-nulle :

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Phi | H | \Phi \rangle = \sum_{k=1}^N \langle \Phi | H_1(\vec{x}_k) | \Phi \rangle .$$

$\Phi$  étant le produit des spin-orbitales  $\psi_n$  propres de  $H_1$ , l'élément de matrice est  $E_{n_k}$ , si  $\psi_{n_k}$  est la spin-orbitale de rang  $k$  dans  $\Phi$ . L'énergie moyenne est donc la simple somme :

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{k=1}^N \langle \psi_{n_k} | H_1 | \psi_{n_k} \rangle \quad (22.24)$$

Si les spin-orbitales sont des fonctions propres de  $H_1$ ,  $H_1|\psi_{n_k}\rangle = E_{n_k}|\psi_{n_k}\rangle$ , on a :

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{k=1}^N E_{n_k} .$$

6. Toujours pour les mêmes raisons, la valeur moyenne de  $V$  est :

$$\langle \Psi | V | \Psi \rangle = |C_A|^2 \langle \Phi | V | Y_A \Phi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{k \neq l, 1}^N \sum_{\lambda=1}^{N!} \langle \Phi | v(\vec{x}_k, \vec{x}_l) | P_{\lambda} \Phi \rangle$$

l'opérateur  $v(k, l)$  agit sur deux variables, donc toute permutation affectant plus de deux variables donne un terme nul par orthogonalité : seules comptent la permutation identité  $\mathbf{1}$  et les transpositions  $T_{rs}$  :

$$\langle \Psi | V | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{k \neq l, 1}^N \langle \Phi | v(\vec{x}_k, \vec{x}_l) | (\mathbf{1} - \sum_{r,s} T_{rs}) \Phi \rangle .$$

Le terme venant de l'identité donne :

$$\sum_{k,l} \langle \prod_i \psi_{n_i} | v(\vec{x}_k, \vec{x}_l) | \prod_j \psi_{n_j} \rangle = \sum_{k,l} \langle \psi_{n_k} \psi_{n_l} | v | \psi_{n_k} \psi_{n_l} \rangle ;$$

celui venant des transpositions est :

$$\sum_{k,l} \langle \prod_i \psi_{n_i} v(\vec{x}_k, \vec{x}_l) | \prod_j \psi_{n_j} \rangle = \sum_{k,l} \langle \psi_{n_k} \psi_{n_l} | v | \psi_{n_l} \psi_{n_k} \rangle .$$

Au total, on obtient :

$$\langle \Psi | V | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{k,l} (\langle \psi_{n_k} \psi_{n_l} | v | \psi_{n_k} \psi_{n_l} \rangle - \langle \psi_{n_k} \psi_{n_l} | v | \psi_{n_l} \psi_{n_k} \rangle)$$

La valeur moyenne  $\langle \Psi | V | \Psi \rangle$  s'exprime bien comme une somme de termes directs et d'échange.

7. Soit  $\Omega_1$  une observable s'écrivant comme une somme de termes  $\omega_1$  n'agissant chacun que sur *une* particule :  $\Omega_1(1, 2, \dots, N) = \sum_{k=1}^N \omega_1(\vec{x}_k)$ . Sa valeur moyenne est :

$$\langle \Psi | \Omega_1 | \Psi \rangle = \sum_{k=1}^N \sum_{\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N} \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \omega_1(\vec{x}_k) \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) .$$

$\Psi$  est antisymétrique vis-à-vis des permutations, mais comme la moyenne est quadratique en  $\Psi$  (et que  $Y_A$  est une combinaison linéaire à coefficients réels), toute permutation ne change pas  $\Psi^* \Psi$  : les  $N$  termes de la somme sur  $k$  donnent donc la même contribution, de sorte que l'on peut écrire :

$$\langle \Psi | \Omega_1 | \Psi \rangle = N \sum_{\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N} \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \omega_1(\vec{x}_1) \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) .$$

On peut effectuer toutes les sommations  $\sum_{\vec{x}_l}, l \neq 1$ , ce qui fait presque apparaître l'opérateur densité réduit à une particule ; pour qu'il en soit vraiment ainsi, on distingue provisoirement la variable  $\vec{x}_1$  dans  $\Psi^*$  avant action de  $\omega(\vec{x}_1)$  ; on fait ensuite  $\vec{x}'_1 = \vec{x}_1$  :

$$\langle \Psi | \Omega_1 | \Psi \rangle = N \sum_{\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N} \{ \omega_1(\vec{x}_1) \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi^*(\vec{x}'_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \}_{\vec{x}'_1 = \vec{x}_1} ,$$

ou encore :

$$\langle \Psi | \Omega_1 | \Psi \rangle = N \sum_{\vec{x}_1} \{ \omega_1(\vec{x}_1) \sum_{\vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N} \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi^*(\vec{x}'_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \}_{\vec{x}'_1 = \vec{x}_1} ;$$

la valeur moyenne d'un opérateur tel que  $\Omega_1$  s'exprime donc à l'aide de l'opérateur densité réduit à un corps :

$$\langle \Omega \rangle = \text{Tr}[\omega_1(\vec{x}) \gamma(\vec{x}, \vec{x}')]$$

Avec un déterminant [... $\psi_{n_k}$ ...],  $\gamma(\vec{x}, \vec{x}') = \sum_{k=1}^N \psi_{n_k}(\vec{x}) \psi_{n_k}^*(\vec{x}')$  ; la formule donnant  $\langle \Psi | \Omega_1 | \Psi \rangle$  est bien équivalente à (22.24), réécrite avec  $\Omega_1$ .

Le même argument vaut pour une observable  $\Omega_2$  qui, tout comme  $V$  ci-dessus, est une somme de termes à deux corps ; de la même façon, on trouve :

$$\langle \Omega_2 \rangle = \text{Tr}[\omega_2(\vec{x}_1, \vec{x}_1) \Gamma(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}'_1, \vec{x}'_2)]$$

Toutes les interactions fondamentales étant à deux corps (avant toute sorte de renormalisation), l'opérateur densité réduit à deux particules a donc exactement le même pouvoir opérationnel que la fonction d'onde à  $N$  corps.

## 22.5 N fermions libres

On reprend le problème 22.4 p. 640 en supposant que les fermions ne sont soumis à aucun champ de force et enfermés dans une boîte cubique de côté  $L$ . On prend des conditions aux limites périodiques, de sorte que les orbitales sont des ondes planes :

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = L^{-3/2} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} ; \tag{22.25}$$

on fera à chaque fois en temps utile la substitution  $\sum_{\vec{k}} \rightarrow (\frac{L}{2\pi})^3 \int d^3k$ .

1. Soit  $k_F$  le module du vecteur d'onde  $\vec{k}$  associé à la plus haute orbitale occupée ; exprimer  $k_F$  en fonction de la densité fermionique.
2. La densité réduite est :

$$\gamma(\vec{r}, \vec{r}') = 2 \sum_{k < k_F} \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) \phi_{\vec{k}}^*(\vec{r}') ; \tag{22.26}$$

montrer qu'elle s'exprime à l'aide d'une fonction de Bessel sphérique (voir (II-19.83)).

3. Que représente  $\gamma(\vec{r}, \vec{r}')$  ?
4. On définit comme suit la fonction de corrélation de paire,  $C(\vec{r}, \vec{r}')$  :

$$C(\vec{r}, \vec{r}') \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2} \gamma(\vec{r}, \vec{r}) \gamma(\vec{r}', \vec{r}') - \frac{1}{4} [\gamma(\vec{r}, \vec{r}')]^2 ; \tag{22.27}$$

écrire son expression et tracer l'allure de son graphe en fonction de  $k_F r$ , où  $r$  désigne la distance  $\|\vec{r} - \vec{r}'\|$ .

===== ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? =====

1. Avec des conditions aux limites périodiques, les orbitales sont des ondes planes  $\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = L^{-3/2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  ; en vertu de  $e^{ik_u L} = 1$  ( $u = x, y, z$ ), l'extrémité du vecteur  $\vec{k}$  se trouve dans un petit cube de côté  $\frac{2\pi}{L}$ , autour d'un point dont les trois coordonnées sont de la forme  $n_u \frac{2\pi}{L}$ ,  $n_u \in \mathbb{Z}$ . Pour chaque fermion, l'énergie est  $\varepsilon(k) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  ; le remplissage des états par ordre d'énergie croissante s'effectue jusqu'à épuisement du stock des  $N$  fermions. L'état occupé de plus haute énergie est caractérisé par le vecteur d'onde  $\vec{k}_F$  ; compte tenu de la symétrie sphérique de la fonction  $\varepsilon(k)$ , chacun des états occupés est défini par un petit cube situé à l'intérieur de la sphère de rayon  $k_F$ . Le nombre de ces petits cubes est donc  $\frac{(4\pi/3)k_F^3}{(2\pi/L)^3}$  ; comme dans chaque état on peut mettre deux fermions de spins opposés, il vient :

$$2 \frac{\frac{4\pi}{3} k_F^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = N \iff k_F = (3\pi^2 \rho)^{1/3}$$

où  $\rho \stackrel{\text{def}}{=} \frac{N}{L^3}$  est la densité du gaz de fermions .

2. La densité réduite tracée sur les spins est  $\gamma(\vec{r}, \vec{r}') = 2 \sum_{k < k_F} \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) \phi_{\vec{k}}^*(\vec{r}')$  ; une fois effectuée la substitution  $\sum_{\vec{k}} \rightarrow \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int d^3k$ , l'insertion des ondes planes et l'adoption des coordonnées sphériques dans  $\mathbb{R}^3$ , elle prend la forme :

$$\gamma(\vec{r}, \vec{r}') = 2 \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 L^{-3} \int_0^{k_F} k^2 dk \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')} .$$

Pour l'intégration, on peut toujours choisir  $(\vec{r}-\vec{r}')$  le long de l'axe Oz dans l'espace  $\mathbb{R}^3$  pour  $\vec{k}$  ; l'intégration sur  $\phi$  donnant juste un facteur  $2\pi$ , il vient :

$$\gamma(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{k_F} k^2 dk \int_0^\pi \sin \theta d\theta e^{ik\|\vec{r}-\vec{r}'\| \cos \theta} ;$$

l'intégration sur  $\theta$  est élémentaire et donne  $2 \frac{\sin k\|\vec{r}-\vec{r}'\|}{k\|\vec{r}-\vec{r}'\|}$ , d'où :

$$\gamma(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{\pi^2 \|\vec{r}-\vec{r}'\|} \int_0^{k_F \|\vec{r}-\vec{r}'\|} x \sin x dx ;$$

l'intégrale est  $\sin X - X \cos X$  avec  $X \stackrel{\text{def}}{=} k_F \|\vec{r}-\vec{r}'\|$  d'où :

$$\gamma(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{k_F^3}{\pi^2} \frac{j_1(k_F \|\vec{r}-\vec{r}'\|)}{k_F \|\vec{r}-\vec{r}'\|}$$

$j_1(X) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\sin X}{X} - \frac{\cos X}{X}$  étant une fonction de Bessel sphérique.

3. Un développement limité près de  $X = 0$  montre que  $j_1(X) = \frac{1}{3}X + X\varepsilon(X)$ , d'où  $\gamma(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$  : ceci n'est autre que  $\rho$ , densité moyenne homogène du gaz.

4. La fonction de corrélation de paire,  $C(\vec{r}, \vec{r}') \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2}\gamma(\vec{r}, \vec{r})\gamma(\vec{r}', \vec{r}') - \frac{1}{4}\gamma(\vec{r}, \vec{r}')$  a pour expression :

$$C(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{2}\left(\frac{k_F^3}{3\pi^2}\right)^2 - \frac{1}{4}\left(\frac{k_F^3}{\pi^2}\right)^2 \left(\frac{j_1(k_F\|\vec{r} - \vec{r}'\|)}{k_F\|\vec{r} - \vec{r}'\|}\right)^2 \equiv \frac{k_F^6}{18\pi^4} g(k_F\|\vec{r} - \vec{r}'\|)$$

où  $g(X) \stackrel{\text{def}}{=} 1 - \frac{9}{2}\left(\frac{j_1(X)}{X}\right)^2$ . Cette fonction vaut  $\frac{1}{2}$  en  $X = 0$  et tend vers 1, présentant des oscillations pilotées par les zéros de  $j_1(X)$  ; comme le montre la figure 22.1, celles-ci sont en fait très peu marquées.

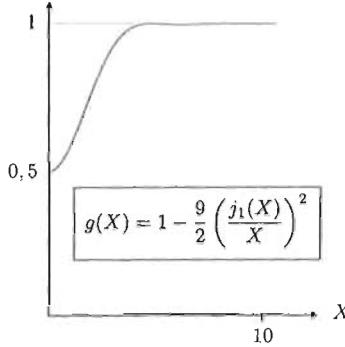


Figure 22.1: Variation de la fonction  $g(X)$  donnant la fonction de corrélation  $C(\vec{r}, \vec{r}')$  d'un gaz de fermions libres.

L'allure de cette fonction est typique d'un fluide, classique ou quantique, dont l'ordre à courte portée se manifeste par la structure de  $g(X)$  aux petites distances. La bonne échelle de distance est ici  $k_F^{-1} = (3\pi^2)^{-1/3}\rho^{-1/3} \simeq 0,32\rho^{-1/3}$  : c'est, en gros, la distance moyenne entre deux fermions. L'aspect classique ou quantique du fluide est en grande partie conditionné par le fait que cette distance est grande ou petite devant la (bonne) longueur d'onde de de Broglie.

## 22.6 Correction quantique à la fonction de partition classique d'un gaz parfait

Soit dans  $\mathbb{R}^3$  un gaz parfait de  $N \gg 1$  particules identiques (fermions ou bosons), de masse  $m$  et de spin  $S$ . Un état du gaz se forme à partir d'un produit  $\Phi \stackrel{\text{def}}{=} \prod_{i=1}^N \psi_{a_i}$ , de spin-orbitales orthonormalisées, où  $a_i$  note collectivement l'ensemble des nombres quantiques nécessaires pour spécifier complètement l'état d'une particule. Dans ces conditions, tout état satisfaisant le postulat d'antisymétrisation est  $|\Psi\rangle \simeq N^{1/2} Y|\Phi\rangle$ , où  $Y$  est le bon projecteur  $Y_S$  ou  $Y_A$  suivant qu'il s'agit de bosons ou de fermions.

1. Montrer que  $\langle \Psi | \Psi \rangle = \prod_{a_i} n_{a_i}!$
2. L'opération de trace (Tr) consiste à sommer sur tous les états distincts du gaz ; montrer que pour une observable quelconque  $\Omega$ , on a :

$$\text{Tr } \Omega = \sum_{a_1} \sum_{a_2} \dots \sum_{a_N} \langle \Phi | \Omega Y | \Phi \rangle, \quad (22.28)$$

où chaque sommation se fait *indépendamment* des autres.

3. La fonction de partition canonique est par définition  $Z \stackrel{\text{def}}{=} \text{Tr } e^{-\beta H}$  ( $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ). Quelle est ici la forme de  $H$  ?
4. Les orbitales étant des ondes planes, on les normalise dans une boîte cubique de côté  $L$ , aussi grand que l'on veut :  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = L^{-3/2} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$  ; les spin-orbitales sont notées  $\psi_{\vec{k}, M}$ , avec  $M = -S, -S + 1, \dots, +S$ , et sont représentables par  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \otimes |M\rangle$  où  $|M\rangle$  est une matrice-colonne  $1 \times g$  ayant des zéros partout sauf dans la  $M^{\text{e}}$  ligne où l'élément de matrice vaut 1 ( $g \stackrel{\text{def}}{=} 2S + 1$ ).

En effectuant la sommation sur les vecteurs d'onde ( $\sum_{\vec{k}} \rightarrow (\frac{L}{2\pi})^3 \int d^3 k$ ), montrer que la fonction de partition  $Z(T, V, N)$  est donnée par l'expression ( $V = L^3$ ) :

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \sum_{\text{spins}} \left( \frac{2\pi m}{\beta \hbar^2} \right)^{3N/2} \int_{\mathbb{R}^{3N}} \prod_{n=1}^N d^3 r_n \left[ 1 \pm \sum_{i < j} \delta_{M_i M_j} e^{-\frac{m}{\beta \hbar^2} (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2} + \dots \right], \quad (22.29)$$

où les signes + et - se réfèrent respectivement aux bosons et aux fermions, et où les ... désignent des termes venant de permutations de plus de deux objets ; ces termes sont omis dans toute la suite.

5. En déduire que la fonction de partition (approchée) a pour expression :

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left( g \frac{V}{\lambda_T^3} \right)^N \left[ 1 \pm \frac{N}{2^{5/2} g} \left( \frac{\lambda_T}{d} \right)^3 \right], \quad (22.30)$$

où  $d \stackrel{\text{def}}{=} (V/N)^{1/3}$  est la distance moyenne entre particules et  $\lambda_T \stackrel{\text{def}}{=} \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$  la longueur d'onde thermique de de Broglie.

6. Montrer<sup>10</sup> que la limite thermodynamique ( $N \rightarrow +\infty, V \rightarrow +\infty, \frac{N}{V} = C^{\text{ste}} \stackrel{\text{def}}{=} \rho$ ) de  $[Z(T, V, N)]^{1/N}$  est :

$$Z_{\infty}(T, \rho) \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{\text{thermo}} [Z(T, V, N)]^{1/N} = \text{eg} \left( \frac{d}{\lambda_T} \right)^3 \left[ 1 \pm \frac{1}{2^{5/2} g} \left( \frac{\lambda_T}{d} \right)^3 \right], \quad (22.31)$$

Comparer ce résultat avec l'expression classique, obtenue directement.

7. Établir la condition sur la densité  $\rho$  exprimant la séparation entre les régimes classique et quantique. Faire les applications numériques pour un gaz d'hydrogène (atomique) et un gaz d'électrons. Qu'en conclure physiquement suivant qu'il s'agit des électrons d'un métal ou d'une vapeur atomique dans des conditions normales ?

<sup>10</sup>Utiliser la formule de Stirling,  $N! \simeq \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N$ .



En raison de (22.33), le numérateur est  $N! \langle \Phi_{\{a\}} Y^\dagger \Omega Y | \Phi_{\{a\}} \rangle = N! \langle \Phi_{\{a\}} \Omega Y | \Phi_{\{a\}} \rangle$ , la somme portant sur tous les états *distincts* et orthogonaux<sup>11</sup> du gaz.

Une suite  $\{a\}$  étant choisie, il y a  $\frac{N!}{\prod_i n_{a_i}!}$  permutations qui en modifient l'ordonnement ; la suite ainsi permutée représente en fait le même état physique. Si donc on effectue la somme sur les états en sommant les  $a_i$  indépendamment les uns des autres, on compte plusieurs fois le même état à  $N$  particules. C'est sans importance si on divise ces contributions identiques par leur nombre, égal à  $\frac{N!}{\prod_i n_{a_i}!}$  ; compte tenu de l'expression trouvée ci-dessus pour le carré de la norme  $\langle \Psi | \Psi \rangle$ , on a :

$$\text{Tr } \Omega = \sum_{a_i \text{ indépendants}} \frac{1}{\frac{N!}{\prod_i n_{a_i}!}} N! \frac{\langle \Phi_{\{a\}} | \Omega Y | \Phi_{\{a\}} \rangle}{\prod_i n_{a_i}!},$$

d'où, chaque sommation se faisant *indépendamment* des autres :

$$\boxed{\text{Tr } \Omega = \sum_{a_1} \sum_{a_2} \dots \sum_{a_N} \langle \Phi_{\{a\}} | \Omega Y | \Phi_{\{a\}} \rangle}$$

3. La fonction de partition canonique est  $Z \stackrel{\text{def}}{=} \text{Tr} e^{-\beta H}$  ; le gaz étant supposé parfait, il n'y a aucune interaction entre les particules (qui ne se voient qu'à l'occasion des collisions), c'est-à-dire que le Hamiltonien  $H$  est une somme d'opérateurs à une particule, plus précisément  $H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}$ . La fonction de partition canonique est la trace de  $e^{-\beta H}$ , soit d'après ci-dessus :

$$Z(\beta) \stackrel{\text{def}}{=} \text{Tr} e^{-\beta H} = \sum_{a_1} \sum_{a_2} \dots \sum_{a_N} \langle \Phi_{\{a\}} | e^{-\beta H} Y | \Phi_{\{a\}} \rangle.$$

Ici, les particules sont supposées libres et sans interaction mutuelle : l'état de chacune d'entre elles peut donc être étiqueté par son impulsion  $\hbar \vec{k}$  et son spin  $m_s$  :  $a_i \equiv (\vec{k}_i, m_{s_i})$ . La fonction de partition est donc :

$$Z = \sum_{\{m_{s_i}\}} \sum_{\{\vec{k}_i\}} \langle \prod_i \psi_{\vec{k}_i, m_{s_i}} | e^{-\beta \sum_i \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}} Y | \prod_i \psi_{\vec{k}_i, m_{s_i}} \rangle.$$

On effectue la substitution habituelle  $\sum_{\vec{k}} \rightarrow \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int d^3 k$ , d'où le facteur  $\left(\frac{L}{2\pi}\right)^{3N}$ , qui se simplifie avec  $[(L^{-3/2})^2]^N$  venant des  $N$  ondes planes  $L^{-3/2} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_i}$ , apparaissant chacune quadratiquement :

$$Z = \sum_{\{m_{s_i}\}} \frac{1}{(2\pi)^{3N}} \int \prod d^3 k_i \int \prod d^3 r_i \prod_j (e^{-i\vec{k}_j \cdot \vec{r}_j} \chi_{m_{s_j}}^\dagger) e^{-\beta \sum_i \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}} \times \\ Y \prod_l (e^{i\vec{k}_l \cdot \vec{r}_l} \chi_{m_{s_l}}),$$

<sup>11</sup>Cette précision est utile pour rappeler que  $\langle \Psi_i | \Omega | \Psi_j \rangle / \langle \Psi_i | \Psi_i \rangle$  n'est l'élément de matrice  $\Omega_{ij}$  que si la base est orthogonale.

les intégrales sur les  $\vec{r}_i$  représentant le produit scalaire habituel des orbitales. Dans cette écriture,  $\chi_{m_s}$  est une matrice unicolonne à  $g \stackrel{\text{déf}}{=} 2S + 1$  éléments ayant des zéros partout sauf à la  $m_s^e$  ligne où il y a un 1.

$Y$  est une combinaison linéaire de toutes les permutations (avec le facteur de normalisation  $\frac{1}{N!}$ ) ; dans  $Z$ , le terme venant de l'identité est  $Z_1$  :

$$Z_1 \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{1}{N!} \sum_{\{m_{s_i}\}} \frac{1}{(2\pi)^{3N}} \int \prod d^3 k_i \int \prod d^3 r_i \prod_j (e^{-i\vec{k}_j \cdot \vec{r}_j} \chi_{m_{s_j}}^\dagger) e^{-\beta \sum_i \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}} \times \prod_l (e^{i\vec{k}_l \cdot \vec{r}_l} \chi_{m_{s_l}}) ;$$

on peut effectuer le produit scalaire des matrices unicolonnes, qui donne un simple facteur 1 à chaque fois, quels que soient les  $m_s$ . La somme  $\sum_{\{m_{s_i}\}}$  donne le facteur  $g^N$  ; il n'y a plus de dépendance spatiale dans l'intégrand : les  $N$  intégrales  $\int d^3 r_i$  donnent donc  $V^N$ , avec  $V = L^3$ . Enfin, il reste à effectuer les intégrales (gaussiennes) sur les  $\vec{k}_i$ . Rassemblant tous les termes, on obtient :

$$Z_1 = \frac{1}{N!} g^N V^N \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3N/2} \equiv \frac{1}{N!} g^N V^N \lambda_T^{-3N} .$$

Examinons maintenant les termes venant de toutes les transpositions  $T_{ln}$ ,  $l < n$ , arrivant avec le signe + pour les bosons, le signe - pour les fermions. Pour toutes les transpositions, l'intégrand est :

$$\sum_{l < n, 1}^N \prod_j (e^{-i\vec{k}_j \cdot \vec{r}_j} \chi_{m_{s_j}}^\dagger) e^{-\beta \sum_i \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}} T_{ln} \prod_l (e^{i\vec{k}_l \cdot \vec{r}_l} \chi_{m_{s_l}}) .$$

Les exponentielles venant des ondes planes se regroupent dans une seule exponentielle, dont l'argument est :

$$i \sum_j \vec{k}_j (\vec{r}_j - \vec{r}_{T_{1n}j}) \equiv i \left( \sum_{j \neq l, n} \vec{k}_j (\vec{r}_j - \vec{r}_j) + \vec{k}_l (\vec{r}_l - \vec{r}_n) + \vec{k}_n (\vec{r}_n - \vec{r}_l) \right) ;$$

l'intégration sur tous les  $\vec{k}_j$ ,  $j \neq l, n$  donne donc  $\left( \frac{2\pi m}{\hbar^2 \beta} \right)^{3(N-2)/2}$  ; les deux intégrations restantes, sur  $\vec{k}_l$  et  $\vec{k}_n$ , donnent chacune  $\left( \frac{2\pi m}{\hbar^2 \beta} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2\hbar^2 \beta} (\vec{r}_n - \vec{r}_l)^2}$ . Au total, les intégrations sur tous les  $\vec{k}_j$  donnent  $\left( \frac{2\pi m}{\hbar^2 \beta} \right)^{3N/2} e^{-\frac{m}{\hbar^2 \beta} (\vec{r}_n - \vec{r}_l)^2}$ .

Il reste à effectuer les produits scalaires des fonctions de spin. Pour tous les indices non affectés par la transposition  $T_{ln}$ , le produit scalaire à une particule est égal à 1 ; pour les deux valeurs  $m_{s_l}$  et  $m_{s_n}$  affectées par  $T_{ln}$ , le produit scalaire vaut 1 si les deux spins échangés coïncident, et 0 autrement. L'ensemble des termes venant des transpositions est donc :

$$Z_T = \pm \frac{1}{N!} \sum_{\{m_{s_i}\}} \left( \frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3N/2} \sum_{l < n} \int_{\mathbb{R}^{3N}} \prod_i d^3 r_i e^{-\frac{m}{\beta\hbar^2} (\vec{r}_l - \vec{r}_n)^2} \delta_{m_{s_l} m_{s_n}}$$

Rassemblant les deux contributions, on obtient :

$$Z(T, V N) = \frac{1}{N!} \sum_{\{m_{s_i}\}} \left( \frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3N/2} \int \prod_i^N d^3 r_i \left[ 1 \pm \sum_{l < n} \delta_{m_{s_l} m_{s_n}} e^{-\frac{m}{\beta\hbar^2} (\vec{r}_l - \vec{r}_n)^2} + \dots \right] \quad (22.34)$$

où les signes + et - se réfèrent respectivement aux bosons et aux fermions, et où les ... désignent des termes venant de permutations à plus de deux objets.

4. En ce qui concerne le terme  $Z_T$ , les intégrales spatiales conduisent à :

$$V^{N-2} \int d^3 r_l \int d^3 r_n e^{-\frac{m}{\hbar^2\beta} (\vec{r}_n - \vec{r}_l)^2} = V^{N-2} V \left( \frac{\pi\hbar^2\beta}{m} \right)^{3/2} \equiv V^{N-1} \left( \frac{1}{2} \lambda_T \right)^3$$

La somme sur les spins  $\sum_{\{m_{s_i}\}}$  donne  $g^{N-1}$  en raison du symbole de Kronecker ; quant à la somme  $\sum_{l < n}$ , elle fournit le simple facteur  $\frac{1}{2} N(N-1)$ , d'où :

$$Z_T = \pm \frac{1}{N!} \frac{V^{N-1}}{\lambda_T^{3N}} \frac{1}{2^{3/2}} \lambda_T^3 g^{N-1} \frac{1}{2} N(N-1) = \pm \frac{1}{N!} \left( \frac{gV}{\lambda_T^3} \right)^N \frac{1}{2^{5/2}g} \frac{N(N-1)\lambda_T^3}{V}$$

Avec  $N-1 \simeq N$  et  $d \stackrel{\text{déf}}{=} (V/N)^{1/3} \equiv \rho^{-1/3}$ , il vient :

$$Z_T = \pm \frac{1}{N!} \left( \frac{gV}{\lambda_T^3} \right)^N \frac{N}{2^{5/2}g} \left( \frac{\lambda_T}{d} \right)^3$$

On voit apparaître le rapport  $\varepsilon \stackrel{\text{déf}}{=} \left( \frac{\lambda_T}{d} \right)^3 \equiv \rho \lambda_T^3$ , qui est le paramètre essentiel du calcul en cours : il est le rapport entre la longueur d'onde thermique de de Broglie et la distance (moyenne) entre les particules ; la première correction (quantique) n'a de sens que si, *in fine*, ce terme apporte une petite correction. Il est donc physiquement nécessaire de supposer  $\varepsilon \ll 1$ , ce qui impose de ne pas se placer à température trop basse : comme toujours, les effets quantiques finissent par prévaloir à très basse température. Notons que  $\varepsilon$  est une sorte de mesure du recouvrement des fonctions d'onde des atomes, dont on sait qu'il est l'une des raisons imposant d'admettre le postulat de symétrisation pour des particules identiques.

En oubliant donc les permutations "plus grandes" que les transpositions, on obtient la fonction de partition approchée :

$$Z(T, V N) = \frac{1}{N!} \left( \frac{gV}{\lambda_T^3} \right)^N \left( 1 \pm \frac{N}{2^{5/2}g} \varepsilon \right) \quad \varepsilon \stackrel{\text{déf}}{=} \left( \frac{\lambda_T}{d} \right)^3 \equiv \rho \lambda_T^3$$

5. L'énergie libre de Helmholtz  $F = -k_B T \ln Z$  étant une grandeur extensive, la bonne limite à trouver est  $Z_\infty \stackrel{\text{déf}}{=} \lim_{N \rightarrow +\infty} Z^{1/N}$ , soit :

$$\lim_{N \rightarrow +\infty} g \frac{V}{\lambda_T^3} \left( \frac{1}{N!} \right)^{1/N} \left( 1 \pm N \frac{\varepsilon}{2^{5/2}g} \right)^{1/N}$$

En utilisant la formule de Stirling<sup>12</sup>, le préfacteur est très proche de :

$$g \frac{Nd^3}{\lambda_T^3} (2\pi N)^{-\frac{1}{2N}} \frac{e}{N} \simeq g e \frac{d^3}{\lambda_T^3} ;$$

quant au grand crochet, de la forme  $(1 \pm N\tilde{\epsilon})^{1/N}$ , il se développe en :

$$1 + \frac{1}{N}(N\tilde{\epsilon}) + \frac{1}{2!} \frac{1}{N} \left(\frac{1}{N} - 1\right) (N\tilde{\epsilon})^2 + \dots \simeq 1 + \tilde{\epsilon} + \frac{1}{2!} \tilde{\epsilon}^2 + \dots \equiv e^{\tilde{\epsilon}} \simeq 1 + \tilde{\epsilon} ,$$

la dernière approximation étant justifiée par le fait que l'omission des permutations au-delà des transpositions a déjà délaissé des termes d'ordre supérieur en  $\hbar$ . On obtient ainsi, une fois prise la limite thermodynamique :

$$Z_\infty(T, \rho) = e g \left(\frac{d}{\lambda_T}\right)^3 \left[1 \pm \frac{1}{2^{5/2}g} \left(\frac{\lambda_T}{d}\right)^3\right]$$

L'expression classique de la fonction de partition est :

$$Z^{(\text{classique})} = \frac{1}{N! \hbar^{3N}} \int \prod d^3 r_i \int \prod d^3 p_i e^{-\sum_i \frac{p_i^2}{2m}} , \quad (22.35)$$

où, comme on le sait, le préfacteur  $\frac{1}{N!}$  est ajouté "à la main" pour éviter le paradoxe de Gibbs<sup>13</sup>, tout comme l'est le facteur  $\hbar^{-3N}$ , au moins nécessaire pour des raisons d'homogénéité. Les intégrales spatiales donnent  $V^N$ , chaque intégrale gaussienne sur une impulsion produit  $\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}$ , d'où :

$$Z^{(\text{classique})} = \frac{V^N}{N! \hbar^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3N/2} \equiv \frac{V^N}{N! \lambda_T^{3N}}$$

La limite  $N \rightarrow +\infty$  de  $(Z^{(\text{classique})})^{1/N}$  reproduit  $e\left(\frac{d}{\lambda_T}\right)^3$ , soit le préfacteur de l'expression (22.35), à  $g$  près, forcément absent de tout calcul strictement classique où le spin est un degré de liberté inconnu. En définitive, on peut écrire :

$$Z_\infty(T, \rho) = g Z_\infty^{(\text{classique})}(T, \rho) \left(1 \pm \frac{1}{2^{5/2}g} \rho \lambda_T^3\right) \quad (\rho = d^{-3})$$

6. La correction quantique ainsi établie n'a de sens que si elle reste très petite, ce qui impose, pour une température donnée, que la densité du gaz soit petite devant une densité maximale,  $\rho_{\max}$ , que l'on peut définir par  $\rho_{\max} \lambda_T^3 \stackrel{\text{déf}}{=} 1$ , soit :

$$\rho_{\max} \stackrel{\text{déf}}{=} \left(\frac{mk_{13}T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} .$$

<sup>12</sup>  $N! \simeq \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N$ .

<sup>13</sup> Il est toutefois justifiable par le fait que, renonçant dans un cadre *classique* à donner une description purement mécaniste en terme de trajectoires, les particules classiques deviennent de facto indiscernables.

Il est commode de récrire une telle expression dans des unités plus adaptées, et en introduisant une température de référence  $T_0$  ; on a :

$$\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} = \frac{mk_B T_0}{2\pi\hbar^2} \frac{T}{T_0} = \frac{1}{4\pi a_0^2} \frac{m}{m_e} \frac{2m_e a_0^2}{\hbar^2} k_B T_0$$

On reconnaît  $\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \simeq 13,6 \text{ eV}$  ; prenant  $T_0 = 300 \text{ K}$ ,  $k_B T_0 \simeq 25 \text{ meV}$  :

$$\rho_{\max} = a_0^{-3} \left( \frac{1}{4\pi} \frac{m}{m_e} \frac{0,025}{13,6} \right)^{3/2} \left( \frac{T_K}{300} \right)^{3/2}$$

soit :

$$\rho_{\max, \text{\AA}^{-3}} \simeq 4,2 \times 10^{-5} \left( \frac{m}{m_e} \right)^{3/2} \left( \frac{T_K}{300} \right)^{3/2}$$

Pour un gaz d'hydrogène (le moins massif des atomes ordinaires), on trouve :

$$\rho_{\max, \text{\AA}^{-3}}^{\text{hydrogène}} \simeq 3,3 \left( \frac{T_K}{300} \right)^{3/2} \iff d_{\min, \text{\AA}}^{\text{hydrogène}} \simeq 0,7 \left( \frac{300}{T_K} \right)^{1/2} .$$

Dans les conditions normales, la distance moyenne entre deux atomes du gaz est de l'ordre de  $30 \text{\AA} \gg d_{\min}^{\text{hydrogène}}$  : on est donc très loin du seuil d'apparition d'effets quantiques notables, et le gaz, pour ce qui concerne les degrés de liberté externes des atomes, peut tout à fait être traité classiquement. Ceci est encore plus vrai pour les autres gaz, formés d'atomes nettement plus massifs.

Pour un gaz d'électrons, on a :

$$\rho_{\max, \text{\AA}^{-3}}^{\text{électrons}} \simeq 4,2 \times 10^{-5} \left( \frac{T_K}{300} \right)^{3/2} \iff d_{\min, \text{\AA}}^{\text{électrons}} \simeq 29 \left( \frac{300}{T_K} \right)^{1/2} .$$

Au contraire, le gaz d'électrons dans des conditions normales est ultra-quantique : dans un métal ordinaire, on a typiquement quelques électrons par maille élémentaire, soit en gros un électron par  $10 \text{\AA}^3$ , ou encore  $d \sim 2 \text{\AA} \ll d_{\min, \text{\AA}}^{\text{électrons}}$  à l'ambiante.

7. Il s'agit ici, loin de toute rigueur formelle, de développer un argument permettant de donner un contenu physique plausible à la première correction obtenue ci-dessus. Revenant à l'expression (22.34), qui résulte de l'omission des permutations autres que l'identité et toutes les transpositions, on admet que, au même degré de signification, on peut effectuer la substitution :

$$1 \pm \sum_{l < n} \delta_{m_{s_l} m_{s_n}} e^{-\frac{m}{\beta \hbar^2} (\vec{r}_l - \vec{r}_n)^2} + \dots \rightarrow \prod_{l < n} \left[ 1 \pm \delta_{m_{s_l} m_{s_n}} e^{-\frac{m}{\beta \hbar^2} (\vec{r}_l - \vec{r}_n)^2} \right] \quad (22.36)$$

tout comme avec  $\varepsilon_i \ll 1$ , on peut écrire au même ordre  $\prod_i (1 + \varepsilon_i) = 1 + \sum_i \varepsilon_i + \dots$ . Cela étant admis, le grand crochet dans (22.36) intervient dans une intégrale spatiale pour donner la fonction de partition canonique, ce qui donne l'idée de l'interpréter comme le poids de Boltzmann construit avec une certaine interaction effective  $w(\vec{r}_l, \vec{r}_n)$  pour la paire  $(l, n)$  ; on pose ainsi, par définition :

$$e^{-\beta w(\vec{r}_l, \vec{r}_n)} \stackrel{\text{déf}}{=} 1 \pm \delta_{m_{s_l} m_{s_n}} e^{-\frac{m}{\beta \hbar^2} (\vec{r}_l - \vec{r}_n)^2} ,$$

En utilisant la formule de Stirling<sup>12</sup>, le préfacteur est très proche de :

$$g \frac{N d^3}{\lambda_T^3} (2\pi N)^{-\frac{1}{2N}} \frac{e}{N} \simeq g e \frac{d^3}{\lambda_T^3} ;$$

quant au grand crochet, de la forme  $(1 \pm N\tilde{\epsilon})^{1/N}$ , il se développe en :

$$1 + \frac{1}{N}(N\tilde{\epsilon}) + \frac{1}{2!} \frac{1}{N} \left(\frac{1}{N} - 1\right) (N\tilde{\epsilon})^2 + \dots \simeq 1 + \tilde{\epsilon} + \frac{1}{2!} \tilde{\epsilon}^2 + \dots \equiv e^{\tilde{\epsilon}} \simeq 1 + \tilde{\epsilon} ,$$

la dernière approximation étant justifiée par le fait que l'omission des permutations au-delà des transpositions a déjà délaissé des termes d'ordre supérieur en  $\hbar$ . On obtient ainsi, une fois prise la limite thermodynamique :

$$Z_\infty(T, \rho) = e g \left(\frac{d}{\lambda_T}\right)^3 \left[1 \pm \frac{1}{2^{5/2}g} \left(\frac{\lambda_T}{d}\right)^3\right]$$

L'expression classique de la fonction de partition est :

$$Z^{(\text{classique})} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \prod d^3 r_i \int \prod d^3 p_i e^{-\sum_i \frac{p_i^2}{2m}} , \quad (22.35)$$

où, comme on le sait, le préfacteur  $\frac{1}{N!}$  est ajouté "à la main" pour éviter le paradoxe de Gibbs<sup>13</sup>, tout comme l'est le facteur  $h^{-3N}$ , au moins nécessaire pour des raisons d'homogénéité. Les intégrales spatiales donnent  $V^N$ , chaque intégrale gaussienne sur une impulsion produit  $\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}$ , d'où :

$$Z^{(\text{classique})} = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3N/2} \equiv \frac{V^N}{N! \lambda_T^{3N}}$$

La limite  $N \rightarrow +\infty$  de  $(Z^{(\text{classique})})^{1/N}$  reproduit  $e\left(\frac{d}{\lambda_T}\right)^3$ , soit le préfacteur de l'expression (22.35), à  $g$  près, forcément absent de tout calcul strictement classique où le spin est un degré de liberté inconnu. En définitive, on peut écrire :

$$Z_\infty(T, \rho) = g Z_\infty^{(\text{classique})}(T, \rho) \left(1 \pm \frac{1}{2^{5/2}g} \rho \lambda_T^3\right) \quad (\rho = d^{-3})$$

6. La correction quantique ainsi établie n'a de sens que si elle reste très petite, ce qui impose, pour une température donnée, que la densité du gaz soit petite devant une densité maximale,  $\rho_{\max}$ , que l'on peut définir par  $\rho_{\max} \lambda_T^3 \stackrel{\text{d}\acute{\text{e}}\text{f}}{=} 1$ , soit :

$$\rho_{\max} \stackrel{\text{d}\acute{\text{e}}\text{f}}{=} \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2}\right)^{3/2} .$$

<sup>12</sup>  $N! \simeq \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N$ .

<sup>13</sup> Il est toutefois justifiable par le fait que, renonçant dans un cadre classique à donner une description purement mécaniste en terme de trajectoires, les particules classiques deviennent de facto indiscernables.

Il est commode de récrire une telle expression dans des unités plus adaptées, et en introduisant une température de référence  $T_0$  ; on a :

$$\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} = \frac{mk_B T_0}{2\pi\hbar^2} \frac{T}{T_0} = \frac{1}{4\pi a_0^2} \frac{m}{m_e} \frac{2m_e a_0^2}{\hbar^2} k_B T_0$$

On reconnaît  $\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \simeq 13,6 \text{ eV}$  ; prenant  $T_0 = 300 \text{ K}$ ,  $k_B T_0 \simeq 25 \text{ meV}$  :

$$\rho_{\max} = a_0^{-3} \left( \frac{1}{4\pi} \frac{m}{m_e} \frac{0,025}{13,6} \right)^{3/2} \left( \frac{T_K}{300} \right)^{3/2}$$

soit :

$$\rho_{\max, \text{\AA}^{-3}} \simeq 4,2 \times 10^{-5} \left( \frac{m}{m_e} \right)^{3/2} \left( \frac{T_K}{300} \right)^{3/2}$$

Pour un gaz d'hydrogène (le moins massif des atomes ordinaires), on trouve :

$$\rho_{\max, \text{\AA}^{-3}}^{\text{hydrogène}} \simeq 3,3 \left( \frac{T_K}{300} \right)^{3/2} \iff d_{\min, \text{\AA}}^{\text{hydrogène}} \simeq 0,7 \left( \frac{300}{T_K} \right)^{1/2} .$$

Dans les conditions normales, la distance moyenne entre deux atomes du gaz est de l'ordre de  $30 \text{\AA} \gg d_{\min}^{\text{hydrogène}}$  : on est donc très loin du seuil d'apparition d'effets quantiques notables, et le gaz, pour ce qui concerne les degrés de liberté externes des atomes, peut tout à fait être traité classiquement. Ceci est encore plus vrai pour les autres gaz, formés d'atomes nettement plus massifs.

Pour un gaz d'électrons, on a :

$$\rho_{\max, \text{\AA}^{-3}}^{\text{électrons}} \simeq 4,2 \times 10^{-5} \left( \frac{T_K}{300} \right)^{3/2} \iff d_{\min, \text{\AA}}^{\text{électrons}} \simeq 29 \left( \frac{300}{T_K} \right)^{1/2} .$$

Au contraire, le gaz d'électrons dans des conditions normales est ultra-quantique : dans un métal ordinaire, on a typiquement quelques électrons par maille élémentaire, soit en gros un électron par  $10 \text{\AA}^3$ , ou encore  $d \sim 2 \text{\AA} \ll d_{\min, \text{\AA}}^{\text{électrons}}$  à l'ambiante.

7. Il s'agit ici, loin de toute rigueur formelle, de développer un argument permettant de donner un contenu physique plausible à la première correction obtenue ci-dessus. Revenant à l'expression (22.34), qui résulte de l'omission des permutations autres que l'identité et toutes les transpositions, on admet que, au même degré de signification, on peut effectuer la substitution :

$$1 \pm \sum_{l < n} \delta_{m_{s_l} m_{s_n}} e^{-\frac{m}{\beta \hbar^2} (\vec{r}_l - \vec{r}_n)^2} + \dots \rightarrow \prod_{l < n} \left[ 1 \pm \delta_{m_{s_l} m_{s_n}} e^{-\frac{m}{\beta \hbar^2} (\vec{r}_l - \vec{r}_n)^2} \right] \quad (22.36)$$

tout comme avec  $\varepsilon_i \ll 1$ , on peut écrire au même ordre  $\prod_i (1 + \varepsilon_i) = 1 + \sum_i \varepsilon_i + \dots$ . Cela étant admis, le grand crochet dans (22.36) intervient dans une intégrale spatiale pour donner la fonction de partition canonique, ce qui donne l'idée de l'interpréter comme le poids de Boltzmann construit avec une certaine interaction effective  $w(\vec{r}_l, \vec{r}_n)$  pour la paire  $(l, n)$  ; on pose ainsi, par définition :

$$e^{-\beta w(\vec{r}_l, \vec{r}_n)} \stackrel{\text{dét}}{=} 1 \pm \delta_{m_{s_l} m_{s_n}} e^{-\frac{m}{\beta \hbar^2} (\vec{r}_l - \vec{r}_n)^2} ,$$

soit :

$$w(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -k_B T \ln \left[ 1 \pm \delta_{m_{s_1}, m_{s_2}} e^{-\frac{m k_B T}{\hbar^2} \|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|^2} \right]$$

Il s'agit clairement d'une interaction effective, non seulement par son introduction quelque peu *ad hoc* mais encore par le fait qu'elle dépend de la température. Elle est négative, donc attractive, pour les bosons, positive donc répulsive pour les fermions, et s'annule dans tous les cas si les deux particules n'ont pas le même spin. Sa portée est la longueur d'onde thermique de de Broglie  $\lambda_T$ , qui augmente quand la température décroît (et aussi quand la masse diminue), nouvelle manifestation de l'émergence des effets quantiques à basse température – mais noter que le préfacteur s'annule avec  $T$  : toutes choses égales par ailleurs, l'interaction est forte mais à très courte portée à haute température, ces deux aspects s'inversant à basse température. À grande distance,  $w(r)$  tend vers zéro très vite, la queue étant gaussienne :  $w(r) \simeq \mp k_B T e^{-\frac{m k_B T}{\hbar^2} r^2}$  ; à courte distance  $w_{\text{Bosons}}$  tend vers  $-k_B T \ln 2$ , alors que  $w_{\text{Fermions}}$  diverge très faiblement, comme  $-\ln r$  (voir fig. 22.2).

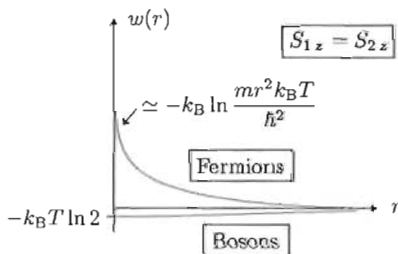


Figure 22.2: Variation de l'interaction effective entre deux particules de même spin ; l'interaction est répulsive pour les fermions, attractive pour les bosons, et ne tient que pour des particules ayant le même spin  $S_z$ .

8. L'énergie libre de Helmholtz par particule est  $F = -k_B T \ln Z_\infty$ , soit :

$$F(T, \rho) = -k_B T \ln \left[ g Z_\infty^{(\text{classique})}(T, \rho) \left( 1 \pm \frac{\rho}{2^{5/2} g} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{m k_B T} \right)^{3/2} \right) \right] =$$

$$F^{(\text{classique})}(T, \rho) - k_B T \ln \left[ g \left( 1 \pm \frac{\rho}{2g} \left( \frac{\pi\hbar^2}{m k_B T} \right)^{3/2} \right) \right].$$

9. L'énergie par particule est  $E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_\infty$ , soit (au même ordre d'approximation) :

$$E = E^{(\text{classique})} - \frac{3\rho}{4g} (\pm 1) \left( \frac{\pi\hbar^2}{m} \right)^{3/2} (k_B T)^{-1/2}$$

où +1 est pour les bosons, -1 pour les fermions, et avec  $E^{(\text{classique})} = \frac{3}{2} k_B T$  ; on en déduit :

$$E_{\text{bosons}} < E_{\hbar=0} < E_{\text{fermions}}$$

Bien que les particules forment un gaz parfait au sens classique (pas d'interaction mutuelle), la corrélation induite par l'indiscernabilité rend le gaz plus stable s'il s'agit de bosons, moins stable s'il s'agit de fermions. La correction absolue d'énergie varie comme  $T^{-1/2}$  : elle diverge à température nulle (pour un gaz dans  $\mathbb{R}^3$ ). La correction relative est :

$$\frac{E - E^{(\text{classique})}}{E^{(\text{classique})}} = \mp \frac{1}{2g} \left( \frac{\pi \hbar^2 \rho^{2/3}}{m k_B T} \right)^{3/2} ;$$

cette écriture montre la singularité des limites  $T \rightarrow 0$  et  $\hbar \rightarrow 0$  : les résultats sont opposés suivant que l'on prend les limites indépendamment dans un ordre ou dans l'ordre contraire.

10. L'entropie s'obtient par  $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$  ; on trouve (avec  $\ln(1+X) \simeq X$  si  $|X| \ll 1$ ) :

$$S = S^{(\text{classique})} \mp k_B \frac{1}{4g} \left( \frac{\pi \hbar^2 \rho^{2/3}}{m k_B T} \right)^{3/2}$$

et :

$$S_{\text{bosons}} < S_{\hbar=0} < S_{\text{fermions}}$$

La pression est  $\rho^2 \frac{\partial F}{\partial \rho}$  ; on trouve de même :

$$P = P^{(\text{classique})} \left[ 1 \mp \frac{1}{2g} \left( \frac{\pi \hbar^2 \rho^{2/3}}{m k_B T} \right)^{3/2} \right]$$

avec  $P^{(\text{classique})} = k_B T \rho$ , d'où à nouveau le même ordre d'inégalités :

$$P_{\text{bosons}} < P_{\hbar=0} < P_{\text{fermions}}$$

Toutes ces inégalités se comprennent bien physiquement en raison de l'inclinaison des bosons à s'agréger, contrastant avec la tendance contraire pour les fermions.

#### ◆ Remarque

Tous les exposants  $3/2$  viennent de la dimension  $D=3$  de l'espace ordinaire. Pour un gaz dans  $\mathbb{R}^D$ , les formules se récrivent en substituant  $D$  à  $3$  ; par exemple :

$$F(T, \rho) = F^{(\text{classique})}(T, \rho) - k_B T \ln \left[ g \left( 1 \pm \frac{\rho}{2g} \left( \frac{\pi \hbar^2 \rho^{2/D}}{m k_B T} \right)^{D/2} \right) \right]$$

avec en particulier :

$$E = E^{(\text{classique})} \mp \frac{D}{4g} \left( \frac{\pi \hbar^2 \rho^{2/D}}{m} \right)^{D/2} (k_B T)^{1-D/2} ;$$

ainsi, dans  $\mathbb{R}^2$ , la correction absolue d'énergie ne diverge pas à température nulle comme une loi-puissance (l'annulation de l'exposant pour  $D=2$  permet de suspecter une divergence *logarithmique*). Il est bien connu que les aspects dimensionnels jouent un rôle essentiel ; par exemple, et selon l'argument standard, la condensation de Bose d'un gaz parfait n'existe que pour  $D > 2$ , puisque la température critique est une fonction de  $D$  qui s'annule en  $D=2$  (elle est inversement proportionnelle à la fonction de Riemann  $\zeta(D-1)$ ). ◆

## 22.7 Équations du mouvement pour les opérateurs de champ

Le Hamiltonien d'un ensemble de particules identiques (bosons ou fermions) est écrit sous la forme :

$$H = \sum_{k,l} a_k^\dagger \langle k|H_0|l\rangle a_l + \frac{1}{2} \sum_{k,l,k',l'} a_k^\dagger a_l^\dagger \langle k k'|V|l l'\rangle a_l a_{l'} . \quad (22.37)$$

1. Établir les relations :

$$[a_j, a_k^\dagger a_l] = a_l \delta_{kj} , \quad [a_j, a_q^\dagger a_r^\dagger a_s a_l] = a_r^\dagger a_s a_l \delta_{qj} + a_q^\dagger a_l a_s \delta_{rj} . \quad (22.38)$$

2. Écrire l'équation de Heisenberg pour l'opérateur  $a_j(t)$ .

3. Utiliser la propriété de symétrie  $\langle k k'|V|l l'\rangle = \langle k' k|V|l' l\rangle$  pour montrer que cette équation peut être mise sous la forme :

$$i\hbar \frac{da_j(t)}{dt} = \sum_l \langle j|H_0|l\rangle a_l(t) + \sum_{k,l,m} a_k^\dagger(t) a_l(t) a_m(t) \langle jk|V|ml\rangle . \quad (22.39)$$

4. On choisit la représentation où l'interaction est diagonale suivant :

$$\langle jk|V|ml\rangle = V_{jk} \delta_{jm} \delta_{kl} ; \quad (22.40)$$

on note  $\hat{\psi}_\sigma(\vec{r}, t)$  les opérateurs de champ,  $\sigma$  désignant la projection du spin. Dans l'hypothèse où l'interaction ne dépend pas du spin, montrer que ces opérateurs ont pour équation du mouvement :

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\psi}_\sigma(\vec{r}, t)}{\partial t} = \sum_{\sigma'} \int \langle \vec{r}\sigma|H_0|\vec{r}'\sigma'\rangle \hat{\psi}_{\sigma'}(\vec{r}', t) d^3r' + \sum_{\sigma'} \int V(\vec{r}, \vec{r}') \hat{\psi}_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}', t) \hat{\psi}_{\sigma'}(\vec{r}', t) \hat{\psi}_\sigma(\vec{r}, t) d^3r' . \quad (22.41)$$

5. Cette équation est-elle linéaire ? Interpréter le terme d'interaction en tant que potentiel effectif, et suggérer une méthode itérative de résolution.

6. Comme c'est souvent le cas, le Hamiltonien à une particule  $H_0$  est supposé être une fonction des seules position et impulsion ; en représentation- $q$ , on écrit alors :

$$\langle \vec{r}\sigma|H_0|\vec{r}'\sigma'\rangle = H_0(\vec{r}, -i\hbar\vec{\nabla}) \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta_{\sigma\sigma'} ; \quad (22.42)$$

en déduire l'équation du mouvement pour  $\hat{\psi}_\sigma(\vec{r}, t)$ , vraie qu'il s'agisse de bosons ou de fermions.

7. Que devient l'équation précédente en l'absence d'interaction entre les particules ? Commenter.

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

1. S'il s'agit de bosons, les relations des opérateurs de création-annihilation impliquent des commutateurs ; en utilisant  $[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]$ , on peut écrire :

$$[a_j, a_k^\dagger a_l] = [a_j, a_k^\dagger] a_l + a_k^\dagger [a_j, a_l] = \delta_{kj} a_l ,$$

d'une part ; d'autre part :

$$[a_j, a_q^\dagger a_r^\dagger a_s a_t] = [a_j, a_q^\dagger] a_r^\dagger a_s a_t + a_q^\dagger [a_j, a_r^\dagger a_s a_t] = \delta_{jq} a_r^\dagger a_s a_t + a_q^\dagger ([a_j, a_r^\dagger] a_s a_t + a_r^\dagger [a_j, a_s a_t]) ;$$

le dernier commutateur est nul, d'où :

$$[a_j, a_q^\dagger a_r^\dagger a_s a_t] = a_r^\dagger a_s a_t \delta_{jq} + a_q^\dagger a_t a_s \delta_{jr} = a_r^\dagger a_s a_t \delta_{jq} + a_q^\dagger a_s a_t \delta_{jr} ,$$

puisque l'ordre du produit  $a_t a_s$  est sans importance.

S'il s'agit de fermions, on utilise  $[A, BC] = \{A, B\}C - B\{A, C\}$  ; il vient ainsi :

$$[a_j, a_k^\dagger a_l] = \{a_j, a_k^\dagger\} a_l - a_k^\dagger \{a_j, a_l\} = \delta_{kj} a_l ,$$

$$[a_j, a_q^\dagger a_r^\dagger a_s a_t] = \{a_j, a_q^\dagger\} a_r^\dagger a_s a_t - a_q^\dagger \{a_j, a_r^\dagger a_s a_t\} = \delta_{jq} a_r^\dagger a_s a_t - a_q^\dagger (\{a_j, a_r^\dagger\} a_s a_t - a_r^\dagger \{a_j, a_s a_t\}) ,$$

soit  $[a_j, a_q^\dagger a_r^\dagger a_s a_t] = a_r^\dagger a_s a_t \delta_{jq} - a_q^\dagger a_s a_t \delta_{jr}$  ; cette fois, l'ordre dans le produit  $a_s a_t$  est d'importance. Ce dernier résultat se réécrit comme :

$$[a_j, a_q^\dagger a_r^\dagger a_s a_t] = a_r^\dagger a_s a_t \delta_{jq} + a_q^\dagger a_t a_s \delta_{jr} ;$$

on voit que, de façon remarquable, les relations de commutation sont les mêmes pour les bosons ou les fermions :

$$\boxed{[a_j, a_k^\dagger a_l] = a_l \delta_{kj} \quad [a_j, a_q^\dagger a_r^\dagger a_s a_t] = a_r^\dagger a_s a_t \delta_{jq} + a_q^\dagger a_t a_s \delta_{jr}}$$

2. L'équation de Heisenberg pour l'opérateur  $a_j(t)$  est<sup>14</sup>  $i\hbar \frac{da_j}{dt} = [a_j, H]$ , soit :

$$i\hbar \frac{da_j}{dt} = \sum_{k,l} \langle k | H_0 | l \rangle [a_j, a_k^\dagger a_l] + \frac{1}{2} \sum_{k,l,k',l'} \langle k k' | V | l l' \rangle [a_j, a_k^\dagger a_k^\dagger a_l a_{l'}]$$

Le premier terme est  $\sum_l \langle j | H_0 | l \rangle a_l$  ; le second est :

$$\frac{1}{2} \left[ \sum_{k,l,l'} \langle k j | V | l l' \rangle a_k^\dagger a_l a_{l'} + \sum_{l,k',l'} \langle j k' | V | l l' \rangle a_k^\dagger a_{l'} a_l \right] .$$

<sup>14</sup>On sous-entend l'indice  $H$  pour simplifier l'écriture :  $a_j(t) \equiv a_{jH}(t)$ .

3. En jouant avec les noms des indices muets, ces dernières sommes se récrivent :

$$\frac{1}{2} \sum_{k,l,m} (\langle k j | V | l m \rangle a_k^\dagger a_l a_m + \langle j k | V | m l \rangle a_k^\dagger a_l a_m) ;$$

comme  $\langle k j | V | l m \rangle = \langle j k | V | m l \rangle$ , cette somme vaut juste  $\sum_{k,l,m} \langle k j | V | l m \rangle a_k^\dagger a_l a_m$ , d'où l'équation de Heisenberg pour  $a_j(t)$  :

$$\boxed{i\hbar \frac{da_j(t)}{dt} = \sum_l \langle j | H_0 | l \rangle a_l(t) + \sum_{klm} \langle j k | V | m l \rangle a_k^\dagger(t) a_l(t) a_m(t)}$$

4. Les opérateurs de champ sont  $\hat{\psi}_\sigma(\vec{r}) \stackrel{\text{déf}}{=} \sum_j \psi_{j\sigma}(\vec{r}) a_{j\sigma}$  et  $\hat{\psi}_\sigma^\dagger(\vec{r}) \stackrel{\text{déf}}{=} \sum_j \psi_{j\sigma}^*(\vec{r}) a_{j\sigma}^\dagger$  (voir éq. (II-22.145)), où les  $\psi_{j\sigma}(\vec{r})$  sont les spin-orbitales. Le couple d'indices  $(j\sigma)$  était noté ci-dessus par une simple lettre ; la précision du spin étant maintenant nécessaire, l'équation de Heisenberg pour  $a_{j\sigma}(t)$  est :

$$i\hbar \frac{da_{j\sigma}(t)}{dt} = \sum_{l\sigma'} \langle j\sigma | H_0 | l\sigma' \rangle a_{l\sigma'}(t) + \sum_{klm} \sum_{\sigma'\sigma''\sigma'''} \langle j\sigma k\sigma' | V | m\sigma'' l\sigma''' \rangle \times a_{k\sigma'}^\dagger(t) a_{l\sigma''}(t) a_{m\sigma'''}(t) .$$

On multiplie membre à membre par  $\psi_{j\sigma}(\vec{r})$  et on somme sur  $j$  ; le premier membre est alors  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}_\sigma(\vec{r}, t)$ . Le premier terme au second membre est :

$$\sum_{l\sigma'} \sum_j \psi_{j\sigma}(\vec{r}) \langle j\sigma | H_0 | l\sigma' \rangle a_{l\sigma'}(t) \equiv \sum_{l\sigma'} \sum_j \langle \vec{r}\sigma | j\sigma \rangle \langle j\sigma | H_0 | l\sigma' \rangle a_{l\sigma'}(t) = \sum_{l\sigma'} \langle \vec{r}\sigma | H_0 | l\sigma' \rangle a_{l\sigma'}(t) ,$$

où a été utilisée la relation de fermeture à spin donné. En injectant maintenant  $\int d^3r' |\vec{r}'\sigma'\rangle \langle \vec{r}'\sigma'| = \mathbf{1}_{\sigma'}$  juste à gauche du *ket*, il vient :

$$\sum_{l\sigma'} \langle \vec{r}\sigma | H_0 | l\sigma' \rangle a_{l\sigma'}(t) = \int d^3r' \sum_{l\sigma'} \langle \vec{r}\sigma | H_0 | \vec{r}'\sigma' \rangle \langle \vec{r}'\sigma' | l\sigma' \rangle a_{l\sigma'}(t) \equiv \int d^3r' \sum_{l\sigma'} \langle \vec{r}\sigma | H_0 | \vec{r}'\sigma' \rangle \psi_{l\sigma'}(\vec{r}') a_{l\sigma'}(t) = \sum_{\sigma'} \int d^3r' \langle \vec{r}\sigma | H_0 | \vec{r}'\sigma' \rangle \hat{\psi}_{\sigma'}(\vec{r}', t) .$$

Le deuxième terme au second membre s'écrit :

$$\textcircled{\text{S}} \stackrel{\text{déf}}{=} \sum_{jklm} \sum_{\sigma'\sigma''\sigma'''} \psi_{j\sigma}(\vec{r}) \langle j\sigma k\sigma' | V | m\sigma'' l\sigma''' \rangle a_{k\sigma'}^\dagger(t) a_{l\sigma''}(t) a_{m\sigma'''}(t) .$$

Supposons que l'interaction  $V$  ne modifie pas le spin des particules, ce qui signifie que l'élément de matrice ci-dessus est proportionnel à  $\delta_{\sigma''\sigma'} \delta_{\sigma'''\sigma'}$  ; il est par ailleurs égal à une certaine intégrale sur les spin-orbitales, de sorte que :

$$\textcircled{\text{S}} = \int d^3r' \int d^3r'' \sum_{jklm} \sum_{\sigma'} \psi_{j\sigma}(\vec{r}) \psi_{j\sigma}^*(\vec{r}') \psi_{k\sigma'}^*(\vec{r}'') V(\vec{r}', \vec{r}'') \psi_{m\sigma}(\vec{r}') \psi_{l\sigma'}(\vec{r}'') \times a_{k\sigma'}^\dagger(t) a_{l\sigma'}(t) a_{m\sigma}(t) ;$$

on peut maintenant effectuer la somme sur  $j$ , qui donne  $\delta_\sigma(\vec{r} - \vec{r}')$ . En outre, les sommes sur  $k, l$  et  $m$  peuvent être effectuées indépendamment les unes des autres, et reconstituent chacune un opérateur de champ. Finalement :

$$\textcircled{5} = \int d^3r' \int d^3r'' \sum_{\sigma'} \delta_\sigma(\vec{r} - \vec{r}') V(\vec{r}', \vec{r}'') \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\vec{r}'', t) \hat{\psi}_\sigma(\vec{r}', t) \hat{\psi}_\sigma(\vec{r}'', t) ;$$

Au total, l'équation du mouvement pour l'opérateur de champ est :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}_\sigma(\vec{r}, t) = \sum_{\sigma'} \int d^3r' \langle \vec{r}\sigma | H_0 | \vec{r}'\sigma' \rangle \hat{\psi}_{\sigma'}(\vec{r}', t) + \sum_{\sigma'} \int d^3r' V(\vec{r}, \vec{r}') \hat{\psi}_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}', t) \hat{\psi}_{\sigma'}(\vec{r}', t) \hat{\psi}_\sigma(\vec{r}, t) .$$

5. Il est manifeste que cette équation n'est pas linéaire pour l'opérateur de champ. Le terme d'interaction implique le produit  $\hat{\psi}_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}', t) \hat{\psi}_{\sigma'}(\vec{r}', t)$  que l'on peut interpréter comme l'opérateur définissant la *densité* de particules, noté  $\rho_{\sigma'}(\vec{r}', t)$ , de sorte que l'on peut poser le potentiel effectif :

$$\mathcal{V}_{\text{eff}}(\vec{r}, t) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{\sigma'} \int d^3r' V(\vec{r}, \vec{r}') \rho_{\sigma'}(\vec{r}', t) ,$$

ce qui permet de récrire l'équation du mouvement comme suit :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}_\sigma(\vec{r}, t) = \sum_{\sigma'} \int d^3r' \langle \vec{r}\sigma | H_0 | \vec{r}'\sigma' \rangle \hat{\psi}_{\sigma'}(\vec{r}', t) + \mathcal{V}_{\text{eff}}(\vec{r}, t) \hat{\psi}_\sigma(\vec{r}, t)$$

Cette forme fait apparaître un potentiel effectif dépendant explicitement de l'inconnue  $\hat{\psi}_\sigma(\vec{r}, t)$ . Tout comme pour les équations de Hartree - Fock, un schéma itératif consiste à partir d'un certain  $\hat{\psi}_\sigma^{(0)}$ , qui permet de calculer effectivement l'opérateur  $\mathcal{V}_{\text{eff}}^{(0)}$ , avec lequel on construit l'équation du mouvement, donnant la solution  $\hat{\psi}_\sigma^{(1)}$  ; on recommence ensuite avec  $\hat{\psi}_\sigma^{(1)}$  pour en déduire  $\hat{\psi}_\sigma^{(2)}$ , et ainsi de suite jusqu'à convergence (espérée)...

6.  $H_0$  étant une fonction des seules coordonnées et impulsion, le choix de la représentation- $q$  permet d'écrire :

$$\langle \vec{r}\sigma | H_0 | \vec{r}'\sigma' \rangle = H_0(\vec{r}, -i\hbar\vec{\nabla}) \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta_{\sigma\sigma'} ;$$

dès lors, l'équation du mouvement pour  $\hat{\psi}_\sigma(\vec{r}, t)$  prend la forme :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}_\sigma(\vec{r}, t) = H_0(\vec{r}, -i\hbar\vec{\nabla}) \hat{\psi}_\sigma(\vec{r}, t) + \sum_{\sigma'} \int d^3r' V(\vec{r}, \vec{r}') \hat{\psi}_{\sigma'}^\dagger(\vec{r}', t) \hat{\psi}_{\sigma'}(\vec{r}', t) \hat{\psi}_\sigma(\vec{r}, t)$$

ou encore :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}_\sigma(\vec{r}, t) = H_0(\vec{r}, -i\hbar\vec{\nabla}) \hat{\psi}_\sigma(\vec{r}, t) + \mathcal{V}_{\text{eff}}(\vec{r}, t) \hat{\psi}_\sigma(\vec{r}, t)$$

Cette équation est vraie qu'il s'agisse de bosons ou de fermions.

7. En l'absence d'interaction entre les particules, il vient simplement :

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}_\sigma(\vec{r}, t) = H_0(\vec{r}, -i\hbar \vec{\nabla}) \hat{\psi}_\sigma(\vec{r}, t)}$$

qui n'est autre que la version, en Seconde quantification, de l'équation de Schrödinger. Elle porte, non sur une *fonction d'onde*, mais sur l'opérateur de champ libre  $\hat{\psi}_\sigma(\vec{r}, t)$  et constitue la version quantique de l'équation de Schrödinger regardée comme une équation pour un certain champ *classique*, c'est-à-dire en considérant comme telle la fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}, t)$ .

# Méthodes d'approximation pour les états propres

## 23.1 Méthode variationnelle

1. Pour décrire l'état fondamental d'un puits infini à une dimension, on choisit l'ensemble de fonctions  $\psi_\alpha(x)$  :

$$\psi_\alpha(x) = C_\alpha x^\alpha (a - x)^\alpha \quad (0 < x < a) \quad (23.1)$$

où l'exposant  $\alpha$ , supposé positif, est le paramètre variationnel. Pour les calculs, on passera par l'intermédiaire de la fonction<sup>1</sup>  $B(x, y)$  définie comme :

$$B(x, y) \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^1 u^{x-1} (1-u)^{y-1} du = \frac{\Gamma(x)\Gamma(y)}{\Gamma(x+y)}, \quad (23.2)$$

où  $\Gamma$  désigne la fonction Gamma d'Euler, satisfaisant la relation  $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$ .

- (a) Tracer qualitativement  $\psi_\alpha(x)$  en distinguant les deux cas  $0 < \alpha < 1$  et  $\alpha > 1$ .
- (b) Exprimer la constante de normalisation  $C_\alpha$  à l'aide de la fonction  $B$ .
- (c) Calculer la valeur moyenne de l'énergie,  $E(\alpha)$ , et la mettre sous la forme :

$$E(\alpha) = \frac{\hbar^2}{ma^2} Q(\alpha), \quad (23.3)$$

où  $Q(\alpha)$  est une fraction rationnelle.

- (d) Dédurre de ce qui précède la valeur optimale de  $\alpha$ ,  $\alpha_{\text{opt}}$ , et la valeur correspondante de l'énergie,  $E_{\text{opt}}$ . Comparer cette dernière à la valeur exacte.

<sup>1</sup> $B = \beta$  majuscule (prononcer "béta").  $B(p, q)$  est la fonction d'Euler de première espèce.

2. Une particule de masse  $m$  est confinée dans le potentiel quartique  $V(x)$  :

$$V(x) = V_0 \left[ 2 \left( \frac{x}{a} \right)^4 + g \left( \frac{x}{a} \right)^2 \right] \quad (g \in \mathbb{R}) . \quad (23.4)$$

- (a) Tracer l'allure de  $V(x)$  selon que  $g$  est positif ou négatif.  
 (b)  $g$  étant supposé positif, on choisit pour décrire l'état fondamental la gaussienne normalisée :

$$\psi(x) = \left( \frac{\alpha}{\pi a^2} \right)^{1/4} e^{-\alpha x^2 / (2a^2)} . \quad (23.5)$$

Ce choix serait-il judicieux dans le cas  $g < 0$  ?

- (c) On pose  $gV_0 = m\omega^2 a^2 / 2$ . Calculer la valeur moyenne de l'énergie  $E(\alpha)$ .  
 (d) Montrer que la meilleure valeur de  $\alpha$ ,  $\alpha_{\text{opt}}$ , est donnée par une équation du troisième degré. Obtenir les développements de  $\alpha_{\text{opt}}$  pour  $g \ll 1$  et  $g \gg 1$  et en déduire ceux de  $E_{\text{opt}}$ . Tracer qualitativement  $E_{\text{opt}}$  en fonction de  $g$  ; commenter.
3. Une particule de masse  $m$  se déplace dans le potentiel :

$$V(x) = V_0 \left[ \left( \frac{x}{x_0} \right)^2 - 1 \right]^2 \quad (V_0 > 0, x_0 > 0) . \quad (23.6)$$

- (a) Tracer l'allure de  $V(x)$ .  
 (b) On choisit une fonction d'essai sous la forme :

$$\psi(x) = c_1 \psi(x - a) + c_2 \psi(x + a) \equiv c_1 \psi_1(x) + c_2 \psi_2(x) . \quad (23.7)$$

où les coefficients  $c_i$  sont réels et où  $\psi(x) = (\alpha/\pi)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2}$ . Justifier ce choix et exprimer  $a$  et  $\alpha$  en fonction de  $x_0$  et  $V_0$  (on posera  $\varepsilon \stackrel{\text{def}}{=} [8mx_0^2 V_0 / \hbar^2]^{1/2}$ ).

- (c) Écrire les équations variationnelles en fonction des intégrales :

$$J \stackrel{\text{def}}{=} \langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle , \quad K \stackrel{\text{def}}{=} \langle \psi_1 | H | \psi_2 \rangle , \quad S \stackrel{\text{def}}{=} \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle . \quad (23.8)$$

- (d) Trouver les énergies et les fonctions propres approchées.  
 (e) Calculer effectivement les différentes intégrales. En déduire la différence d'énergie  $\Delta E$  entre les deux états ainsi trouvés ; étudier sa variation en fonction de la hauteur de la barrière de potentiel.
4. Pour l'atome d'hydrogène dans  $\mathbb{R}^D$ , calculer l'expression  $E(\lambda)$  de l'énergie pour la fonction d'essai  $Ce^{-\lambda r/a_0}$ . Tracer la variation de l'énergie optimisée  $E_{\text{opt}}$  en fonction de la dimension  $D$ .
5. Soit un atome alcalin (Li, Na, K, ...). La question est de rendre compte des effets d'écran et de la répulsion dus aux électrons internes en modifiant le potentiel effectif ressenti par l'électron célibataire.

- (a) Un premier choix consiste à prendre l'énergie potentielle de l'électron périphérique sous la forme :

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{A}{r^2} . \quad (23.9)$$

- i. Trouver  $r_0$  où  $V$  est minimum et exprimer  $A$  en fonction de  $e'$ ,  $r_0$  et  $Z$ .
- ii. La fonction variationnelle est choisie comme suit :

$$\psi_\alpha(r) = C r e^{-\alpha r/a_0} . \quad (23.10)$$

Trouver la valeur optimale de  $\alpha$ , et en déduire l'énergie  $E_{\text{opt}}$ .

- (b) On choisit maintenant un potentiel de Yukawa<sup>2</sup> :

$$V(r) = -\frac{a}{r} V_0 e^{-r/a} \quad (a > 0, V_0 > 0) . \quad (23.11)$$

- i. Avec la fonction d'essai  $\psi_\beta(r) = C e^{-\beta r/a_0}$ , trouver l'expression de la valeur moyenne de l'énergie, et la mettre sous la forme  $E = |E_1| f(\beta; \varepsilon, a_0/a)$ , où  $\varepsilon = 2ma a_0 V_0 / \hbar^2$ .
  - ii. Préciser le comportement de  $|E|$  pour  $\beta \ll 1$  et  $\beta \gg 1$ . En déduire que si  $\varepsilon$  est inférieur à une certaine valeur  $\varepsilon_c$ , il n'existe pas d'état lié de ce type<sup>3</sup>.
  - iii. Par un processus de limite approprié, retrouver la valeur (exacte) de l'énergie du fondamental de l'hydrogène. Pourquoi retrouve-t-on de fait l'énergie *exacte* ?
6. On reconsidère le double puits de potentiel  $V(x)$ , exercice 2, éq. (23.4), avec  $g = -1$  et  $V_0 \rightarrow 8V_0$ , pour la commodité. Les minima de potentiel se trouvent aux points d'abscisses  $x = \pm x_0 \stackrel{\text{def}}{=} \pm a/2$ . Préciser la signification physique de  $V_0$ . On pose  $V_0 = \frac{1}{32} m \omega^2 a^2$  ; quel est le sens physique de la pulsation  $\omega$  ?

- (a) Dans toute la suite  $\psi(x)$  désigne une fonction positive "en cloche" bien localisée au voisinage de  $x = 0$ , paire et normalisée à l'unité. On cherche maintenant à approcher les états<sup>4</sup> propres du Hamiltonien en choisissant des fonctions d'essai de la forme :

$$\Psi(x) = \cos \theta \psi_d(x) + \sin \theta \psi_g(x) , \quad (23.12)$$

où  $\psi_g(x) = \psi(x + a/2)$ ,  $\psi_d(x) = \psi(x - a/2)$  ; le paramètre variationnel est ici l'angle  $\theta$ . On pose :

$$E_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_d(x) H \psi_d(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_g(x) H \psi_g(x) dx , \quad (23.13)$$

$$\hbar \Omega = - \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_g(x) H \psi_d(x) dx , \quad S = \langle \psi_g | \psi_d \rangle . \quad (23.14)$$

Calculer l'expression de l'énergie  $E$  en fonction de  $E_0$ ,  $\Omega$ ,  $S$  et  $\theta$ .

- (b) Lorsque la hauteur de la barrière est grande<sup>5</sup> par rapport à l'énergie de point zéro au fond de chaque cuvette, le paramètre  $\Omega$  est positif. En déduire par variation les énergies des deux premiers états du double puits (fondamental et premier état excité) et l'expression des fonctions propres correspondantes (on négligera le produit scalaire  $\langle \psi_g | \psi_d \rangle$ ). Dessiner celles-ci.

<sup>2</sup>Les états liés sphériques d'un tel potentiel sont traités exactement dans le problème 19.9.

<sup>3</sup>Le calcul détaillé de  $\varepsilon_c$  n'est pas nécessaire pour une argumentation précise.

<sup>4</sup>À une dimension, les états liés peuvent toujours être pris réels.

<sup>5</sup>Cette hypothèse est nécessaire pour que l'emploi de la méthode variationnelle ait ici un sens.

- (c) On suppose que l'état initial de la particule est  $\Psi(x, t = 0) = \psi_d(x)$ . Montrer que la valeur moyenne de la coordonnée à l'instant  $t$  est :

$$\langle x \rangle(t) = \frac{a}{2} \cos 2\Omega t . \quad (23.15)$$

et en déduire le sens physique de  $\Omega$ .

- (d) Calculer explicitement  $\Omega$  en prenant :

$$\psi(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} \quad (\alpha = m\omega/\hbar) . \quad (23.16)$$

Vérifier l'affirmation ci-dessus sur le signe de  $\Omega$ . Supposant  $\hbar^{-1}m\omega a^2$  très grand devant 1, montrer que la fréquence-tunnel est approximativement donnée par  $\Omega \simeq a\hbar^{-1}V_0 e^{-b\frac{V_0}{\hbar\omega}}$ , où  $a$  et  $b$  sont des nombres.

7. On applique la méthode variationnelle dans le cas de l'atome d'hydrogène soumis à un champ électrique  $\vec{\mathcal{E}}$  parallèle à  $Oz$ , en choisissant comme fonction d'essai :

$$\psi_\lambda(\vec{r}) = C(1 + \lambda z)e^{-r/a_0} , \quad (23.17)$$

où  $C$  est la constante de normalisation et  $\lambda$  le paramètre variationnel.

- (a) Justifier physiquement ce choix, et calculer  $C$ .
- (b) Trouver l'expression de l'énergie en fonction de  $\lambda$ .
- (c) Que donne la minimisation ? Commenter.

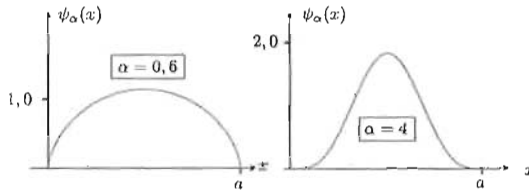
===== ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? =====

1. Il s'agit de décrire l'état fondamental d'un puits infini à une dimension avec la famille de fonctions  $\psi_\alpha(x) = C_\alpha x^\alpha (a - x)^\alpha$ , l'exposant  $\alpha$  étant le paramètre variationnel. La fonction devant être normalisable en module carré, il faut  $2\alpha > -1$  ; elle doit s'annuler aux bornes  $x = 0, a$ , ce qui impose plus sévèrement  $\alpha > 0$ . En fait, l'existence d'une valeur finie pour l'énergie<sup>6</sup> exige  $\alpha > \frac{1}{2}$  (voir ci-dessous).

- (a) L'allure de  $\psi_\alpha(x)$  dépend essentiellement de la position de  $\alpha$  par rapport 1. Si  $\alpha < 1$ , la pente à l'origine est infinie ; si  $\alpha > 1$ , elle est nulle. La figure 23.1 illustre ceci.
- (b) La constante de normalisation  $C_\alpha$  satisfait  $C_\alpha^2 \int_0^a x^{2\alpha} (a - x)^{2\alpha} dx = 1$ , soit  $C_\alpha^2 a^{4\alpha+1} \int_0^1 u^{2\alpha} (1 - u)^{2\alpha} du = 1$ , d'où :

$$C_\alpha = \frac{1}{\sqrt{B(2\alpha + 1, 2\alpha + 1)}} a^{-(2\alpha + \frac{1}{2})} = \frac{\sqrt{\Gamma(4\alpha + 2)}}{\Gamma(2\alpha + 1)} a^{-(2\alpha + \frac{1}{2})}$$

<sup>6</sup>Cette nécessité est plus contraignante que celle d'avoir une fonction d'onde dont le carré du module est toujours localement sommable.

Figure 23.1: Graphe de la fonction normalisée  $\psi_\alpha(x)$  pour deux valeurs de  $\alpha$ .

(c) La valeur moyenne de l'énergie,  $E(\alpha)$ , est :

$$E(\alpha) = -\frac{\hbar^2}{2m} C_\alpha^2 \int_0^a x^\alpha (a-x)^\alpha \frac{d^2}{dx^2} x^\alpha (a-x)^\alpha dx ;$$

une intégration par parties redonne aussi l'expression bien connue pour l'énergie cinétique :

$$E(\alpha) = \frac{\hbar^2}{2m} C_\alpha^2 \int_0^a \left( \frac{d}{dx} x^\alpha (a-x)^\alpha \right)^2 dx = \frac{\hbar^2}{2m} C_\alpha^2 a^{4\alpha-1} \int_0^1 \left( \frac{d}{du} u^\alpha (1-u)^\alpha \right)^2 du .$$

Pour que l'intégrale soit finie, il faut et suffit que  $2(\alpha - 1) > -1$ , soit  $\alpha > \frac{1}{2}$ . Cela étant supposé dans la suite, l'intégrale est :

$$2\alpha^2 [B(2\alpha - 1, 2\alpha + 1) - B(2\alpha, 2\alpha)] = \frac{2\alpha^2}{\Gamma(4\alpha)} [\Gamma(2\alpha - 1)\Gamma(2\alpha + 1) - \Gamma^2(2\alpha)] ;$$

sachant que  $\Gamma(z + 1) = z\Gamma(z)$ , on a  $\Gamma(2\alpha - 1) = \frac{1}{2\alpha - 1}\Gamma(2\alpha)$ , l'intégrale vaut  $\frac{2\alpha^2}{2\alpha - 1} \frac{\Gamma^2(2\alpha)}{\Gamma(4\alpha)}$ , de sorte que :

$$E(\alpha) = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{\Gamma(4\alpha + 2)}{\Gamma^2(2\alpha + 1)} \frac{2\alpha^2}{2\alpha - 1} \frac{\Gamma^2(2\alpha)}{\Gamma(4\alpha)} = \frac{\alpha(4\alpha + 1)}{2\alpha - 1} \frac{\hbar^2}{ma^2}$$

La fraction rationnelle  $Q(\alpha)$  est donc  $Q(\alpha) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\alpha(4\alpha+1)}{2\alpha-1}$ , avec toujours  $\alpha > \frac{1}{2}$  ; que cette valeur soit remarquable se retrouve en bout de course par la divergence de l'énergie moyenne en ce point.

(d) La valeur optimale de  $\alpha$ ,  $\alpha_{\text{opt}}$ , est celle qui annule  $\frac{dE}{d\alpha}$ , soit un zéro du polynôme  $8\alpha^2 - 8\alpha - 1$  ; le seul zéro positif est  $\frac{1}{2}(1 + \sqrt{\frac{3}{2}})$ , d'où :

$$\alpha_{\text{opt}} = \frac{1}{2} \left( 1 + \sqrt{\frac{3}{2}} \right) = 1,112 \dots$$

La valeur correspondante de l'énergie,  $E_{\text{opt}}$  est :

$$E_{\text{opt}} = \left( \frac{5}{2} + \sqrt{6} \right) \frac{\hbar^2}{ma^2}$$

On sait que la valeur exacte de l'énergie fondamentale du puits infini est  $E_1^{(\text{exacte})} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$ , d'où :

$$\frac{E_{\text{opt}}}{E_1^{(\text{exacte})}} = \frac{1}{\pi^2} (5 + 2\sqrt{6}) \simeq 1,003 > 1$$

Comme il se doit, ce rapport est strictement plus grand que 1, mais très proche. La fonction exacte est  $\psi_1^{(\text{exacte})}(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a}$  ; le rapport des deux fonctions est tracé sur la figure 23.2, et montre que, sauf tout près des bords, l'approximation est aussi excellente pour la fonction.

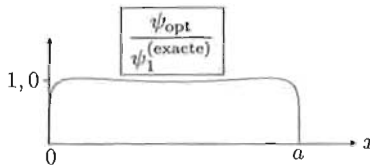


Figure 23.2: Rapport de la fonction optimisée et de la fonction exacte.

2. Le potentiel quartique  $V(x)$  est défini en (23.4).

- (a) Si  $g > 0$ ,  $V(x)$  n'a qu'un seul extremum, un minimum en  $x = 0$  ; si  $g < 0$ , il y a un maximum en  $x = 0$  et deux minima en  $\pm x_0 = \pm \sqrt{-g} \frac{a}{2}$  (voir fig. 23.3).

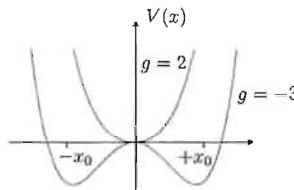


Figure 23.3: Potentiel  $V(x)$  défini en (23.4).

- (b)  $g$  étant supposé positif, on choisit pour décrire l'état fondamental la gaussienne normalisée écrite en (23.5). Dans le cas  $g < 0$ , il est évident physiquement que l'état fondamental présente un maximum de densité de probabilité au droit des deux minima en  $\pm x_0$  (il en va d'ailleurs de même pour les états pas trop excités) : la gaussienne serait donc particulièrement mal venue.
- (c) La valeur moyenne de l'énergie  $E(\alpha)$  est donnée par :

$$E(\alpha) = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{\mathbb{R}} \left( \frac{d\psi}{dx} \right)^2 dx + \int_{\mathbb{R}} V(x) (\psi(x))^2 dx \equiv \langle E_{\text{cin}} \rangle + \langle E_{\text{pot}} \rangle .$$

Avec la gaussienne  $\psi(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi a^2}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/(2a^2)}$ , on trouve facilement :

$$\langle E_{\text{cin}} \rangle = \frac{\alpha \hbar^2}{4ma^2}, \quad \langle E_{\text{pot}} \rangle = \frac{1}{4\alpha} m\omega^2 a^2 \left(1 + \frac{3}{g\alpha}\right)$$

où on a posé  $gV_0 = m\omega^2 a^2/2$ , d'où :

$$E(\alpha) = \frac{\alpha \hbar^2}{4ma^2} + \frac{1}{4\alpha} m\omega^2 a^2 \left(1 + \frac{3}{g\alpha}\right)$$

(d) La condition  $\frac{dE}{d\alpha} = 0$  conduit à l'équation du troisième degré :

$$P(\alpha) \stackrel{\text{def}}{=} \alpha^3 - \varepsilon\alpha - \frac{6\varepsilon}{g} = 0$$

où  $\varepsilon = \frac{(m\omega a^2)^2}{\hbar^2} \equiv \frac{m\omega^2 a^2}{\hbar^2/(ma^2)}$  est le rapport entre l'énergie de fond de puits et l'énergie typique de localisation dans un puits d'extension  $\sim a$ .

En supposant  $\varepsilon \sim 1$  dans tous les cas, on voit aisément en traçant le graphe de  $P(\alpha)$  que le zéro positif est grand devant 1 si  $g \ll 1$ , ce qui permet alors de négliger  $\alpha$  devant  $\alpha^3$  et d'obtenir :

$$g \ll 1 : \alpha_{\text{opt}} \simeq \left(\frac{6\varepsilon}{g}\right)^{1/3}$$

au contraire, si  $g \gg 1$ ,  $\alpha_{\text{opt}} \simeq \sqrt{\varepsilon}$ , visiblement, avec une correction d'ordre  $g^{-1}$ . Posant  $\alpha = \sqrt{\varepsilon} \left(1 + \frac{C}{g}\right)$ , on arrive à identifier (ce qui montre que l'intuition avait raison) et on trouve  $C = \frac{3}{\sqrt{\varepsilon}}$  :

$$g \gg 1 : \alpha_{\text{opt}} \simeq \sqrt{\varepsilon} + \frac{3}{g}$$

Avec  $E(\alpha) = \frac{\hbar^2}{4ma^2} \left[ \alpha + \frac{\varepsilon}{\alpha} \left(1 + \frac{3}{g\alpha}\right) \right]$ , on obtient :

$$0 < g \ll 1 : E_{\text{opt}} \simeq \frac{1}{4} \left( \frac{6\hbar^4 \omega^2}{gm a^2} \right)^{1/3} + \mathcal{O}(g^{1/3}), \quad g \gg 1 : E(\alpha) \simeq \frac{1}{2} \hbar\omega + \frac{3\hbar^2}{4gma^2}$$

Lorsque  $g \ll 1$ ,  $V(x)$  est très plat, le terme en  $x^2$  n'étant important que pour  $|x| \lesssim a\sqrt{g} \ll a$ , et est très raide (comparé par exemple à un oscillateur harmonique).  $\varepsilon$  étant toujours supposé d'ordre 1, l'énergie est très grande par rapport à  $\frac{1}{2}\hbar\omega$ , énergie fondamentale de l'oscillateur harmonique ayant même fréquence de fond de puits. À l'inverse, si  $g \gg 1$ , le terme en  $x^4$  n'est pertinent que pour  $x \gg a\sqrt{g} \gg a$ , mais pour l'état fondamental seules les valeurs  $x \lesssim a$  sont importantes : on récupère alors tout naturellement, à l'ordre zéro, l'énergie  $\frac{1}{2}\hbar\omega$  de l'oscillateur harmonique de même fréquence.

3. (a) Le potentiel  $V(x) = V_0 \left[ \left( \frac{x}{x_0} \right)^2 - 1 \right]^2$  est un double puits, maximum en  $x = 0$ ,  $V(0) = V_0$  et présentant deux minima en  $x = \pm x_0$ , où  $V(\pm x_0) = 0$ ;  $V_0$  est donc la hauteur de la barrière séparant les deux puits. Le paramètre important est  $\varepsilon^2 \stackrel{\text{def}}{=} 8m\hbar^{-2}x_0^2V_0$ , qui est essentiellement le rapport entre la hauteur de la barrière centrale et l'énergie de localisation  $\frac{\hbar^2}{2mx_0^2}$  de la particule dans l'un des deux puits.

Au voisinage de chaque minimum, on a  $V(x) \simeq \frac{4V_0}{x_0^2}(x \pm x_0)^2$  : par identification avec  $\frac{1}{2}m\omega^2(x \pm x_0)^2$ , on obtient la fréquence de fond de puits  $\omega = \left( \frac{8V_0}{mx_0^2} \right)^{1/2}$ .

- (b) Le choix  $\psi(x) = c_1\psi(x - a) + c_2\psi(x + a)$  est dicté par le fait que les états de basse énergie ont un maximum de densité aux minima de  $V(x)$  ; il faut donc évidemment prendre  $a = x_0$ . La forme précise de la gaussienne est par analogie avec un oscillateur harmonique, dont sait que le fondamental est  $Ce^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$ . On prendra donc  $\alpha = m\left(\frac{8V_0}{mx_0^2}\right)^{1/2}\hbar^{-1}$  ; en définitive :

$$\boxed{a = x_0 \quad \alpha = \frac{\varepsilon}{x_0^2}}$$

Dès lors, les paramètres variationnels sont les coefficients  $c_i$ , supposés réels. Noter enfin que ce cadre de travail vaut surtout quand les deux puits sont bien séparés, soit  $\alpha^{-1/2} \gg x_0$ , c'est-à-dire  $\varepsilon \gg 1$ .

- (c) Avec les définitions du texte, on a :

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = (c_1^2 + c_2^2)J + 2c_1c_2K, \quad \langle \psi | \psi \rangle = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S.$$

La fonctionnelle à minimiser est  $F[|\psi\rangle] \stackrel{\text{def}}{=} \langle \psi | H | \psi \rangle - E\langle \psi | \psi \rangle$ ,  $E$  désignant le paramètre de Lagrange. Il vient ainsi :

$$\frac{\partial F}{\partial c_1} = 2c_1J + 2c_2K - E(2c_1 + 2c_2S), \quad \frac{\partial F}{\partial c_2} = 2c_2J + 2c_1K - E(2c_2 + 2c_1S).$$

Les équations variationnelles sont  $\frac{\partial F}{\partial c_i} = 0$ ,  $i = 1, 2$ , d'où le système :

$$(J - E)c_1 + (K - ES)c_2 = 0, \quad (K - ES)c_1 + (J - E)c_2 = 0,$$

qui n'est autre qu'un système équivalent à celui donnant les valeurs propres,  $\text{Dét}(H_{ij} - E\mathbf{1}) = 0$ , la base n'étant pas orthogonale ( $S \stackrel{\text{def}}{=} \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle \neq 0$ ).

- (d) On trouve immédiatement les énergies et vecteurs propres :

$$E_+ = \frac{J + K}{1 + S}, \quad |\psi_+\rangle = C_+(|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle), \quad C_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S)}},$$

$$E_- = \frac{J - K}{1 - S}, \quad |\psi_-\rangle = C_-(|\psi_1\rangle - |\psi_2\rangle), \quad C_- = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S)}};$$

$|\psi_-\rangle$  s'annule en  $x = 0$ , et ne saurait décrire le fondamental, lequel est représenté par  $|\psi_+\rangle$ . La différence des énergies est  $\Delta E \stackrel{\text{def}}{=} E_- - E_+ = 2\frac{JS - K}{1 - S^2}$ .

(e) On a :

$$J = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\alpha}{2}(x-x_0)^2} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] e^{-\frac{\alpha}{2}(x-x_0)^2} dx$$

avec  $\alpha = \frac{\varepsilon}{x_0^2}$ . Posant  $x = Xx_0$ , le terme cinétique est :

$$J_{\text{cin}} \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \left(\frac{\varepsilon}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\hbar^2}{2mx_0^2} \int_{-\infty}^{+\infty} [\varepsilon - \varepsilon^2(X-1)^2] e^{-\varepsilon(X-1)^2} dX ,$$

que l'on peut exprimer comme :

$$J_{\text{cin}} = \left(\frac{\varepsilon}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\hbar^2}{2mx_0^2} \left[ \varepsilon I(\varepsilon) + \varepsilon^2 \frac{dI}{d\varepsilon} \right] , \quad I(\varepsilon) \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon(X-1)^2} dX = \left(\frac{\pi}{\varepsilon}\right)^{1/2} ;$$

noter que l'int\u00e9grale  $I(\varepsilon)$  satisfait  $\frac{dI}{d\varepsilon} = -\frac{1}{2\varepsilon}I$ , de sorte que l'\u00e9nergie cin\u00e9tique est  $\propto \varepsilon$  ; la limite  $\varepsilon \rightarrow 0$  correspond \u00e0 des gaussiennes infiniment plates, donnant une fonction d'onde r\u00e9elle constante dans l'espace, pour laquelle l'\u00e9nergie cin\u00e9tique est nulle. Rappelons que, de toute fa\u00e7on, l'approximation en cours n'est r\u00e9ellement sens\u00e9e physiquement que pour les valeurs \u00e9lev\u00e9es de  $\varepsilon$ .

Le terme potentiel est :

$$J_{\text{pot}} \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \left(\frac{\varepsilon}{\pi}\right)^{1/2} V_0 \int_{-\infty}^{+\infty} (X^2 - 1)^2 e^{-\varepsilon(X-1)^2} dX ;$$

l'int\u00e9grale est  $\int_{-\infty}^{+\infty} X^2(X+2)^2 e^{-\varepsilon X^2} dX = \frac{d^2 I}{d\varepsilon^2} - 4 \frac{dI}{d\varepsilon}$ . Noter que dans la limite  $\varepsilon \rightarrow 0$ ,  $J_{\text{pot}}$  est fini : le potentiel tend certes vers z\u00e9ro, mais les gaussiennes s'\u00e9largissent corr\u00e9lativement et globalement  $J_{\text{pot}} \rightarrow \frac{3\hbar^2}{32mx_0^2}$ .

Au total, apr\u00e8s usage de  $V_0 = \frac{\hbar^2}{8mx_0^2} \varepsilon^2$ , il vient :

$$J = \left(\frac{\varepsilon}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\hbar^2}{2mx_0^2} \left[ \left( \varepsilon + \varepsilon^2 \frac{d}{d\varepsilon} \right) + \frac{1}{4} \varepsilon^2 \left( \frac{d^2}{d\varepsilon^2} - 4 \frac{d}{d\varepsilon} \right) \right] I(\varepsilon) ,$$

soit, apr\u00e8s calcul des d\u00e9riv\u00e9es :

$$J = \left( \varepsilon + \frac{3}{16} \right) \frac{\hbar^2}{2mx_0^2}$$

L'int\u00e9grale  $K$  est :

$$K = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\alpha}{2}(x+x_0)^2} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] e^{-\frac{\alpha}{2}(x-x_0)^2} dx ;$$

avec  $x = Xx_0$ , on obtient :

$$K = \left(\frac{\varepsilon}{\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon(X^2+1)} \left[ -\frac{\hbar^2}{2mx_0^2} (\varepsilon^2(X-1)^2 - \varepsilon) + V_0(X^2-1)^2 \right] dX =$$

$$\left(\frac{\varepsilon}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\hbar^2}{2m x_0^2} e^{-\varepsilon} \left[ \varepsilon - \varepsilon^2 + \varepsilon^2 \frac{d}{d\varepsilon} + \frac{1}{4} \varepsilon^2 \left( \frac{d^2}{d\varepsilon^2} + 2 \frac{d}{d\varepsilon} + 1 \right) \right] I(\varepsilon) ,$$

soit, après calcul :

$$K = \frac{\hbar^2}{2m x_0^2} e^{-\varepsilon} \left( \frac{1}{4} \varepsilon - \frac{3}{4} \varepsilon^2 + \frac{3}{16} \right)$$

Tout comme pour  $J$ , la contribution cinétique tend vers zéro avec  $\varepsilon$  ; quant à la contribution potentielle, elle coïncide avec celle de  $J$  dans cette limite puisque, quand le potentiel devient plat, le décalage des deux gaussiennes devient invisible. Au total,  $J$  et  $K$  ont bien la même limite, finie pour les raisons expliquées plus haut à propos de  $J$ .

Enfin, l'intégrale de recouvrement  $S$  est :

$$S = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\alpha}{2}(x+x_0)^2} e^{-\frac{\alpha}{2}(x-x_0)^2} dx = e^{-\alpha x_0^2} \equiv e^{-\varepsilon} .$$

Noter que  $S$ , tout comme  $K$ , contient un facteur exponentiel  $e^{-C \text{ste} x_0}$  traduisant la tendance usuelle pour un élément de matrice impliquant deux fonctions localisées séparées d'une distance  $\sim x_0$ . Les énergies sont donc :

$$E_+ = \frac{\hbar^2}{2m x_0^2} \frac{1}{1 + e^{-\varepsilon}} \left[ \varepsilon + \frac{3}{16} + \frac{1}{4} (\varepsilon - 3\varepsilon^2 + \frac{3}{4}) e^{-\varepsilon} \right] ,$$

$$E_- = \frac{\hbar^2}{2m x_0^2} \frac{1}{1 - e^{-\varepsilon}} \left[ \varepsilon + \frac{3}{16} - \frac{1}{4} (\varepsilon - 3\varepsilon^2 + \frac{3}{4}) e^{-\varepsilon} \right] ;$$

on en déduit :

$$\varepsilon \ll 1 : E_+ = \frac{\hbar^2}{2m x_0^2} \left[ \frac{3}{16} + \frac{5}{8} \varepsilon + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \right] , \quad E_- = \frac{\hbar^2}{2m x_0^2} \left[ \frac{15}{16} + \frac{11}{8} \varepsilon + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \right] ,$$

et  $E_- = E_+ + \mathcal{O}(\varepsilon e^{-\varepsilon})$  si  $\varepsilon \gg 1$ . La différence des énergies est :

$$\Delta E \stackrel{\text{d}\acute{\text{e}}\text{f}}{=} E_- - E_+ = \frac{3\hbar^2}{8m x_0^2} \frac{\varepsilon(1 + \varepsilon)}{\sinh \varepsilon}$$

avec les comportements aux extrémités :

$$\Delta E \simeq \frac{3\hbar^2}{8m x_0^2} \times \begin{cases} 1 + \varepsilon & 0 \leq \varepsilon \ll 1 \\ 2\varepsilon^2 e^{-\varepsilon} & \varepsilon \gg 1 \end{cases} ;$$

$\Delta E$  passe ainsi par un maximum pour un nombre  $\varepsilon_0 \sim 1$  (fig. 23.4), et chute exponentiellement. Comme toujours en présence d'une barrière haute et/ou épaisse, la différence d'énergie des deux états (qui donne la fréquence de passage par effet tunnel) dépend exponentiellement de la hauteur et de la largeur de la barrière.

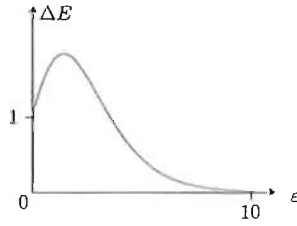


Figure 23.4: Graphe de la différence d'énergie  $\Delta E$  en fonction de  $\varepsilon$  ;  $\Delta E$  est exprimée en unités  $\frac{3\hbar^2}{8mx_0^2}$ .

4. La fonction d'essai étant à symétrie sphérique, seul importe l'opérateur  $p_r^2$  dont l'expression est (voir éq. (II-19.21)) :

$$p_r^2 = -\hbar^2 \left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{D-1}{r} \frac{d}{dr} + \frac{(D-1)(D-3)}{4r^2} \right)$$

Avec la fonction radiale  $R_\lambda(r)$ , normalisée à part<sup>7</sup>, la fonctionnelle à minimiser est  $E[R_\lambda]$  :

$$E[R_\lambda] = \frac{\int_0^{+\infty} r^{D-1} dr R_\lambda \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( R_\lambda'' + \frac{D-1}{r} R_\lambda' + \frac{(D-1)(D-3)}{4r^2} R_\lambda \right) - \frac{e'^2}{r} R_\lambda \right]}{\int_0^{+\infty} r^{D-1} dr R_\lambda^2} \quad (23.18)$$

Avec  $R_\lambda = C e^{-\lambda r/a_0}$ , il vient :

$$E[R_\lambda] = E_1 \frac{\int_0^{+\infty} \rho^{D-1} d\rho \left( \lambda^2 - \lambda \frac{D-1}{\rho} + \frac{(D-1)(D-3)}{4\rho^2} + \frac{2}{\rho} \right) e^{-2\lambda\rho}}{\int_0^{+\infty} \rho^{D-1} d\rho e^{-2\lambda\rho}}$$

où  $E_1 = -\frac{me'^4}{2\hbar^2}$ . Le numérateur est :

$$\lambda^2 \frac{(D-1)!}{(2\lambda)^D} - \lambda \frac{(D-1)(D-2)!}{(2\lambda)^{D-1}} + \frac{(D-1)(D-3)(D-3)!}{4(2\lambda)^{D-2}} + 2 \frac{(D-2)!}{(2\lambda)^{D-1}},$$

soit :

$$\frac{(D-3)!}{2^D \lambda^{D-1}} \left[ \lambda(1-D) + 4(D-2) \right];$$

le dénominateur est  $\frac{(D-1)!}{(2\lambda)^D}$ , d'où :

$$E[R_\lambda] = \frac{\lambda[\lambda(1-D) + 4(D-2)]}{(D-1)(D-2)} E_1 \stackrel{\text{déf}}{=} E(\lambda)$$

Ceci s'écrit aussi :

$$E(\lambda) = -\frac{\lambda^2}{(D-2)} E_1 + \frac{4\lambda}{(D-1)} E_1 \equiv \langle E_{\text{cin}} \rangle + \langle E_{\text{pot}} \rangle$$

<sup>7</sup>La partie angulaire, constante, absorbe la surface de la sphère unité dans  $\mathbb{R}^D$ .

La dérivée est nulle pour  $\lambda_{\text{opt}} = 2 \frac{D-2}{D-1}$ , donnant l'énergie optimisée en fonction de la dimension d'espace :

$$E(\lambda_{\text{opt}}) = \frac{4(D-2)}{(D-1)^2} E_1$$

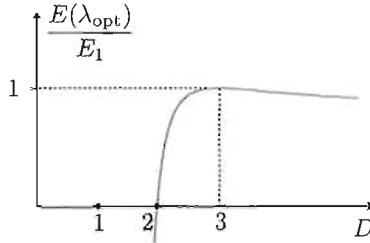


Figure 23.5: Variation de l'énergie optimisée  $E(\lambda_{\text{opt}})$  en fonction de la dimensionnalité spatiale  $D$  pour le potentiel "Coulombien"  $\propto r^{-1} \forall D$ .

Pour  $D = 3$ , on retrouve bien  $\lambda_{\text{opt}} = 1$  et  $E = E_1$ , comme il se doit. Par ailleurs, l'énergie devient positive pour  $D < 2$ , symptôme de l'instabilité de l'atome en basse dimension. De façon curieuse et intéressante, c'est pour  $D = 3$  que la stabilité est maximum, avant de décroître lentement comme  $D^{-1}$  pour les grandes dimensions.

Il convient toutefois de noter que le calcul a été fait dans  $\mathbb{R}^D$  en prenant le potentiel Coulombien sous la forme  $\frac{1}{r}$  quelle que soit la dimension. En réalité, et si l'on se réfère à l'équation de Poisson, le potentiel Coulombien varie en fait comme  $r^{2-D}$  si  $D \neq 2$  et comme  $\ln(r/r_0)$  pour la dimension marginale  $D = 2$ . En outre, le terme potentiel dans  $\mathbb{R}^D$  contient un facteur additionnel incorporant la surface de la sphère de rayon unité dans  $\mathbb{R}^D$ , soit  $\Omega(D)$ . En définitive, le traitement de champ Coulombien dans  $\mathbb{R}^D$  implique plutôt le potentiel :

$$\mathbb{R}^3 : \frac{e'^2}{r} \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \longrightarrow \mathbb{R}^D : \frac{e^2}{\Omega(D)\epsilon_0 r^{D-2}}, \quad \Omega(D) = \frac{2\pi^{D/2}}{\Gamma(D/2)}$$

Noter qu'avec cette définition, le potentiel décroît d'autant plus vite que la dimensionnalité est élevée.

En gardant la même définition pour  $a_0 = \frac{\hbar^2}{me'^2}$ , ces substitutions entraînent que le terme en  $\frac{2}{\rho}$  dans l'intégrale au numérateur de (23.18) doit être remplacé par  $2 \frac{4\pi}{\Omega(D)} \rho^{-(D-2)}$ , soit  $4\pi^{1-\frac{D}{2}} \Gamma(D/2)$ . Cela étant fait, le numérateur de (23.18) vaut :

$$\lambda^2 \frac{(D-1)!}{(2\lambda)^D} - \lambda \frac{(D-1)(D-2)!}{(2\lambda)^{D-1}} + \frac{(D-1)(D-3)(D-3)!}{4(2\lambda)^{D-2}} + 2 \frac{2\pi^{1-\frac{D}{2}} \Gamma(D/2)}{(2\lambda)^2}$$

Le dénominateur de la fonctionnelle est inchangé ; la valeur moyenne de l'énergie est maintenant  $((D-1)! = \Gamma(D))$  :

$$E(\lambda) = -\frac{\lambda^2}{D-2} + 2^D \pi^{1-\frac{D}{2}} \frac{\Gamma(D/2)}{\Gamma(D)} \lambda^{D-2}$$

En utilisant la formule de doublement  $\Gamma(2x) = \frac{2^{2x-1}}{\sqrt{\pi}} \Gamma(x) \Gamma(x + \frac{1}{2})$ , il vient :

$$E(\lambda) = \left[ -\frac{\lambda^2}{D-2} + \frac{2\pi^{\frac{3-D}{2}}}{\Gamma(\frac{D+1}{2})} \lambda^{D-2} \right] E_1 .$$

La valeur optimale de  $\lambda$  est maintenant  $\lambda_{\text{opt}} = \left[ \frac{\Gamma(\frac{D+1}{2})}{\pi^{\frac{3-D}{2}} (D-2)^2} \right]^{\frac{1}{D-4}}$ , et l'énergie optimisée est :

$$E(\lambda_{\text{opt}}) = \pi^{\frac{3-D}{4-D}} (4-D) \frac{[(D-2)^2]^{\frac{D-2}{4-D}}}{[\Gamma(\frac{D+1}{2})]^{\frac{2}{4-D}}} E_1$$

Au contraire de l'autre calcul, il n'y a pas de dimensionnalité inférieure admissible ; l'énergie  $E(\lambda_{\text{opt}})$  vaut  $4E_1$  pour  $D = 2$ , et tend vers  $2\sqrt{\pi} E_1$  quand  $D \rightarrow 0$ . En revanche, il y a maintenant une dimensionnalité maximum,  $D = 4$ , au-delà de laquelle l'énergie devient positive. On peut interpréter ce fait en disant que pour  $D > 4$ , le potentiel étant très attractif, il n'existe plus d'état lié de nature exponentielle.

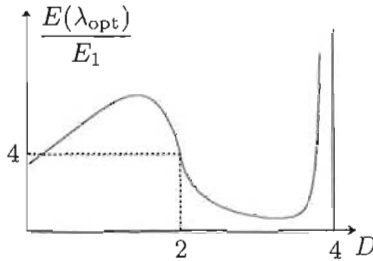


Figure 23.6: Variation de l'énergie optimisée  $E(\lambda_{\text{opt}})$  en fonction de la dimensionnalité spatiale  $D$  pour le potentiel Coulombien  $\propto r^{-(D-2)}$ .

Que le calcul soit fait d'une façon ou d'une autre, il n'est pas vraiment possible de tirer des conclusions physiques de ces bizarreries, puisqu'elles sont tributaires du choix défini d'une fonction d'onde à stricte variation exponentielle. Par exemple, pour  $D = 1$ ,  $V(x) \propto |x|$  et les solutions sont des combinaisons de fonctions d'Airy tendant vers zéro à l'infini et s'y comportant comme  $x^{-1/4} e^{-\alpha x^{3/2}}$ .

Noter enfin que le terme complémentaire dans  $p_r^2$ ,  $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{(D-1)(D-3)}{4r^2}$ , est de même nature que le terme centrifuge  $\propto l(l+1)r^{-2}$ , effectif pour un état  $l \neq 0$ . Ce terme est attractif pour  $D < 1$  ou pour  $D > 3$ , et répulsif si  $1 < D < 3$ , à l'instar d'un atome alcalin (voir point 5a ci-dessous).

5. Pour un atome alcalin (Li, Na, K, ...), on peut rendre compte des effets d'écran et de la répulsion dus aux électrons internes en modifiant le potentiel effectif ressenti par l'électron célibataire.

(a) Un premier choix est  $V(r) = -\frac{Ze^{e^2}}{r} + \frac{A}{r^2}$ . Avec  $A > 0$ , le potentiel est corrigé aux courtes distances par un terme assez fortement répulsif divergeant comme  $r^{-2}$  :  $V(r)$  a donc forcément un minimum.

i.  $V(r)$  est minimum en  $r_0 = \frac{2A}{Ze^{e^2}}$ , d'où à l'envers  $A$  en fonction de  $e'$ ,  $r_0$  et  $Z$  et  $V(r) = -Z\frac{e^{e^2}}{r}(1 - \frac{r_0}{r})$ .

ii. La fonction d'essai choisie est  $\psi_\alpha(r) = Cre^{-\alpha r/a_0}$ . La constante de normalisation satisfait  $C^2 \int_0^{+\infty} r^2 dr r^2 e^{-2\alpha r/a_0} = 1$ , d'où  $C^2 = \frac{(2\alpha)^5}{4!a_0^5}$ .

La valeur moyenne de l'énergie cinétique est :

$$\langle E_{\text{cin}} \rangle = -C^2 \frac{\hbar^2}{2m} \int_0^{+\infty} r^2 dr re^{-\alpha r/a_0} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 \frac{d}{dr} re^{-\alpha r/a_0}) = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} \frac{\alpha^2}{3}$$

celle de l'énergie potentielle est :

$$\langle E_{\text{pot}} \rangle = -C^2 Ze^{e^2} \int_0^{+\infty} r^2 dr \frac{1}{r} (1 - \frac{r_0}{r}) r^2 e^{-2\alpha r/a_0} = -Z \frac{e^{e^2}}{a_0} \frac{\alpha}{6} (3 - 2\frac{r_0}{a_0} \alpha)$$

La valeur de l'énergie est ainsi :

$$\langle E \rangle = \frac{me^{e^4}}{2\hbar^2} \left[ \frac{\alpha^2}{3} - \frac{Z\alpha}{3} (3 - 2\frac{r_0}{a_0} \alpha) \right] \stackrel{\text{d'ef}}{=} E(\alpha)$$

La dérivée de la fonction  $E(\alpha)$  s'annule pour  $\alpha = \alpha_{\text{opt}} = \frac{3Z}{2(1+2Z\frac{r_0}{a_0})}$ , d'où la valeur de l'énergie optimisée<sup>8</sup> :

$$E_{\text{opt}} = -\frac{mZ^2e^{e^4}}{2\hbar^2} \frac{3}{4(1+2Z\frac{r_0}{a_0})}$$

Tout naturellement, plus  $r_0$  est grand, plus l'énergie de liaison de l'électron célibataire est faible. Le module de la fonction d'onde optimisée est maximum en  $r_{\text{max}} = \frac{a_0}{\alpha_{\text{opt}}} = \frac{2}{3Z}(a_0 + 2Zr_0)$  ; la valeur moyenne de la distance au noyau est  $\langle r \rangle = \frac{5}{2}r_{\text{max}}$ .

(b) On choisit maintenant un potentiel de Yukawa<sup>9</sup>  $V(r) = -\frac{a}{r}V_0e^{-r/a}$ .

i. Avec la fonction d'essai  $\psi_\beta(r) = Ce^{-\beta r/a_0}$ , on a  $C = 2(\frac{\alpha}{a_0})^{3/2}$ . L'énergie cinétique moyenne est  $\frac{\hbar^2\beta^2}{2ma_0^2}$ , l'énergie potentielle est  $-V_0\frac{4a\beta^3}{a_0(2\beta + \frac{a_0}{a})^2}$  ; l'énergie  $E(\beta)$  est donc :

$$E(\beta) = -E_1 \left[ \beta^2 - \frac{\varepsilon\beta^3}{(\beta + \frac{a_0}{2a})^2} \right] \stackrel{\text{d'ef}}{=} |E_1| f(\beta; \varepsilon, a_0/a)$$

où  $\varepsilon = 2maa_0V_0/\hbar^2$ .

<sup>8</sup>Noter que si le potentiel est analogue à celui de l'exercice développé au point 4 (premier calcul), les résultats ne sont pas comparables puisque les fonctions d'essai ne sont pas de même nature.

<sup>9</sup>Les états liés sphériques d'un tel potentiel sont traités exactement dans le problème 19.9.

- ii. Pour  $\beta \ll 1$ ,  $E \simeq \beta^2 |E_1|$  ; si  $\beta \gg 1$ , il en va de même puisque la fraction dans  $f(\beta; \varepsilon, a_0/a)$  se comporte comme  $\beta$ . La fonction  $f$  ne peut avoir d'extremum que si  $\varepsilon$  est assez grand, autorisant la fraction à jouer un rôle pour les valeurs intermédiaires de  $\beta$ . En outre, comme on cherche des états liés, il faut que  $f$  devienne négative, d'où l'analyse des zéros de cette fonction, soit ceux de  $1 - \frac{\varepsilon\beta}{(\beta + \frac{a_0}{2a})^2}$ , égaux à :

$$\beta_{\pm} = \frac{1}{2} \left( \varepsilon - \frac{a_0}{2a} \pm \sqrt{\varepsilon \left( \varepsilon - 2 \frac{a_0}{a} \right)} \right) .$$

Ces zéros sont réels (et positifs) ssi  $\varepsilon > 2 \frac{a_0}{a} \stackrel{\text{déf}}{=} \varepsilon_c$  :

$$\boxed{\exists \text{ état lié exponentiel} \iff \varepsilon > \varepsilon_c = 2 \frac{a_0}{a}}$$

- iii. Pour retrouver le potentiel Coulombien nu, il faut faire  $a \rightarrow +\infty$ , mais aussi faire tendre  $V_0$  vers zéro, avec  $aV_0 = C^{\text{ste}} = e'^2$ . On obtient ainsi  $E = |E_1|(\beta^2 - 2\beta)$ , qui est minimum en  $\beta = 1$ , donnant l'énergie optimisée  $E_{\text{opt}} = -|E_1|$ , comme il se doit puisque la famille variationnelle choisie contient le vrai fondamental exact de l'atome d'hydrogène.

6. On reconsidère le double puits de potentiel  $V(x)$ , exercice 2, éq. (23.4), avec  $g = -1$  et  $V_0 \rightarrow 8V_0$ , pour la commodité. Les minima de potentiel se trouvent aux points d'abscisses  $x = \pm x_0 \stackrel{\text{déf}}{=} \pm a/2$ . On a  $V(0) = 0$  et  $V(\pm x_0) = -V_0$  : avec ce calage des paramètres,  $V_0$  est la hauteur de la barrière séparant les deux puits.

Par ailleurs,  $V''(\pm x_0) = 32 \frac{V_0}{a^2}$  ; au voisinage de chaque minimum, on a donc :

$$V(x \simeq \pm x_0) = -V_0 + \frac{1}{2} (x \mp x_0)^2 32 \frac{V_0}{a^2} \equiv -V_0 + \frac{1}{2} m\omega^2 (x \mp x_0)^2 ,$$

où  $\omega = (32 \frac{V_0}{ma^2})^{1/2}$  est la pulsation d'oscillation au fond de chaque puits.

(a) L'expression de l'énergie  $E$  est :

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{E_0 - \hbar\Omega \sin 2\theta}{1 + S \sin 2\theta} .$$

(b) En négligeant le produit scalaire  $\langle \psi_g | \psi_d \rangle$ , l'énergie moyenne a l'expression simplifiée :

$$\langle E \rangle \simeq E_0 - \hbar\Omega \sin 2\theta ;$$

l'extrémisation s'écrit  $\frac{d}{d\theta} \langle E \rangle = 0$ , soit  $\theta = \frac{\pi}{4}, \frac{3\pi}{4}$ , d'où les valeurs et fonctions propres dans cette approximation (voir fig. 23.7) :

$$E_+ = E_0 - \hbar\Omega < E_0 , \quad \psi_+(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_g(x) + \psi_d(x)) ,$$

$$E_- = E_0 + \hbar\Omega > E_0 , \quad \psi_-(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} (-\psi_g(x) + \psi_d(x)) .$$

Le double puits possède donc deux états séparés en énergie de  $2\hbar\Omega$  : la possibilité de passage par effet tunnel lève symétriquement la dégénérescence des deux états localisés à droite et à gauche. L'état fondamental est abaissé en énergie, en conséquence du mouvement possible de la particule d'un puits à l'autre. Ce phénomène, universel, est l'une des raisons de la stabilité de la liaison chimique, comme discuté dans le chapitre 28.

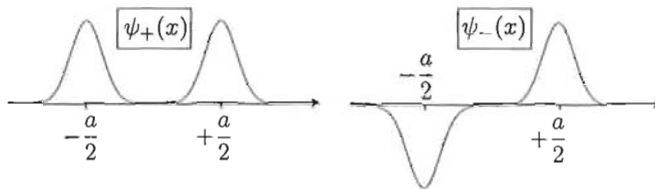


Figure 23.7: Allure des deux états propres obtenus par variation.

(c) L'état (approché) à l'instant  $t$  est :

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{\eta=\pm} e^{i\hbar^{-1}E_{\eta}t} |\psi_{\eta}\rangle \langle \psi_{\eta} | \Psi(0)\rangle ;$$

avec  $|\Psi(0)\rangle = |\psi_d\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_+\rangle + |\psi_-\rangle)$  et  $E_{\eta} = E_0 - \eta\hbar\Omega$ , on obtient :

$$|\Psi(t)\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}E_0t} (\cos \Omega t |\psi_d\rangle + i \sin \Omega t |\psi_g\rangle)$$

La valeur moyenne de la coordonnée à l'instant  $t$  est  $\langle \Psi(t) | x | \Psi(t)\rangle$  ; notant que  $\langle \psi_g | x | \psi_d\rangle = 0$  par symétrie, il vient :

$$\langle x \rangle(t) = \frac{a}{2} \cos 2\Omega t$$

Ceci montre que la particule oscille en moyenne entre les deux puits avec la pulsation  $2\Omega$  : la période du passage par effet tunnel est donc  $T_{\text{tunnel}} = \frac{\pi}{\Omega}$ .

(d) L'expression de  $\Omega$  est :

$$\begin{aligned} \Omega &= -\hbar^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x - \frac{a}{2}) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x + \frac{a}{2}) + V(x) \psi(x + \frac{a}{2}) \right] dx = \\ &= -\hbar^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \psi'(x - \frac{a}{2}) \psi'(x + \frac{a}{2}) + V(x) \psi(x - \frac{a}{2}) \psi(x + \frac{a}{2}) \right] dx . \end{aligned}$$

Avec  $\psi(x) = (\frac{\alpha}{\pi})^{1/4} e^{-\alpha x^2/2}$  ( $\alpha = m\omega/\hbar$ ), le terme cinétique est égal à :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ -\alpha(x - \frac{a}{2}) e^{-\frac{\alpha}{2}(x - \frac{a}{2})^2} \right] \left[ -\alpha(x + \frac{a}{2}) e^{-\frac{\alpha}{2}(x + \frac{a}{2})^2} \right] dx ;$$

le calcul des intégrales gaussiennes donne  $\frac{1}{4}\hbar\omega(1 - \frac{1}{2}\alpha a^2)e^{-\alpha\frac{a^2}{4}}$ . Le terme potentiel est :

$$\frac{m\omega^2}{2a^2}\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2}\int_{-\infty}^{+\infty}\left(x^4 - \frac{1}{2}a^2x^2\right)e^{-\frac{\alpha}{2}\left(x-\frac{a}{2}\right)^2}e^{-\frac{\alpha}{2}\left(x+\frac{a}{2}\right)^2}dx = \frac{1}{4}\hbar\omega\left(\frac{3}{2\alpha a^2} - \frac{1}{2}\right)e^{-\alpha\frac{a^2}{4}}.$$

Au total, on obtient :

$$\Omega = \frac{1}{8}e^{-\frac{X}{4}}\left(X - 1 - \frac{3}{X}\right), \quad X \stackrel{\text{déf}}{=} \alpha a^2 = \frac{32V_0}{\hbar\omega}.$$

$\Omega$  est négatif pour  $0 < X < X_0 \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{1}{2}(1 + \sqrt{13}) \simeq 2,30$ , et positif pour  $X > X_0$ . La formulation utilisée n'a physiquement de sens que si la barrière est haute devant la fréquence de fond de puits, soit  $X \gg 1$  : dès lors, raisonner physiquement avec  $\Omega > 0$  est légitime. De surcroît, avec  $X$  très grand devant 1, on a  $\Omega \simeq \frac{1}{8}X e^{-\frac{X}{4}} = 4\frac{V_0}{\hbar\omega}e^{-8\frac{V_0}{\hbar\omega}}$ , d'où la pulsation tunnel égale à  $2\Omega$  :

$$\Omega_{\text{tunnel}} \simeq 8\frac{V_0}{\hbar}e^{-8\frac{V_0}{\hbar\omega}}$$

On retiendra la dépendance exponentielle typique vis-à-vis du rapport hauteur de la barrière/énergie de fond de puits.

7. En présence du champ électrique, le potentiel complet est  $-\frac{e^2}{r} - e\mathcal{E}z$  ( $e < 0$ ).

- (a) Le choix  $\psi_\lambda(r) = C(1 + \lambda z)e^{-r/a_0}$  vise à prendre en compte d'emblée la polarisation du nuage électronique par le champ appliqué, qui déforme le nuage électronique en tirant l'électron du côté des  $z$  négatifs : on attend donc une valeur négative pour le paramètre variationnel  $\lambda$ . La constante de normalisation  $C$  est telle que :

$$C^2 \int_0^{+\infty} r^2 dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi (1 + \lambda r \cos\theta)^2 e^{-2\frac{r}{a_0}} = 1;$$

le calcul donne :

$$C = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{1}{\sqrt{1 + (\lambda a_0)^2}}$$

- (b) L'opérateur  $\vec{p}^2$  en sphériques est  $-\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\vec{L}^2}{r^2} \equiv p_r^2 + \frac{\vec{L}^2}{r^2}$ . Posant  $\rho = \frac{r}{a_0}$  et  $K = \lambda a_0$ , on trouve :

$$p_r^2\psi_\lambda(\vec{r}) = C\frac{\hbar^2}{a_0^2}\left[\frac{2}{\rho} - 1 + K\left(4 - \rho - \frac{2}{\rho}\right)\cos\theta\right]e^{-\rho}.$$

$z$  étant proportionnel à l'harmonique sphérique  $Y_{10}$ , on a :

$$\frac{\vec{L}^2}{r^2}\psi_\lambda(\vec{r}) = C\frac{1}{r^2}[0 + \hbar^2 1(1+1)z]e^{-\frac{r}{a_0}} = C\frac{\hbar^2}{a_0^2}\frac{2}{\rho}K\cos\theta e^{-\rho},$$

d'où :

$$\vec{p}^2 \psi_\lambda(\vec{r}) = C \frac{\hbar^2}{a_0^2} \left[ \frac{2}{\rho} - 1 + K(4 - \rho) \cos \theta \right] e^{-\rho} .$$

La moyenne de l'énergie cinétique est ainsi :

$$\langle E_{\text{cin}} \rangle = C^2 \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} \int_{\mathbb{R}^3} (1 + K\rho \cos \theta) e^{-\rho} \left[ \frac{2}{\rho} - 1 + K(4 - \rho) \cos \theta \right] e^{-\rho} d^3r ;$$

l'intégrale ci-dessus est :

$$\begin{aligned} 2\pi a_0^3 \int_0^{+\infty} \rho^2 d\rho \int_0^\pi \sin \theta d\theta (1 + K\rho \cos \theta) \left[ \frac{2}{\rho} - 1 + K(4 - \rho) \cos \theta \right] e^{-2\rho} = \\ 2\pi a_0^3 \int_0^{+\infty} d\rho \left[ 2\rho(2 - \rho) + \frac{2}{3} K^2 \rho^3 (4 - \rho) \right] e^{-2\rho} = \pi a_0^3 (1 + K^2) , \end{aligned}$$

d'où  $\langle E_{\text{cin}} \rangle = \pi a_0^3 C^2 \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} (1 + K^2) = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2}$  : en raison de compensations (non liées à la symétrie), la valeur moyenne  $\langle E_{\text{cin}} \rangle$  est indépendante de  $\lambda$ .

La moyenne de l'énergie potentielle est :

$$\begin{aligned} \langle E_{\text{pot}} \rangle = -C^2 \int_{\mathbb{R}^3} \left( \frac{e'^2}{r} + e\mathcal{E}z \right) (1 + \lambda z)^2 e^{-2r/a_0} d^3r = \\ -\frac{2}{1 + K^2} \frac{e'^2}{a_0} \int_0^{+\infty} \rho e^{-2\rho} d\rho \int_0^\pi \sin \theta d\theta (1 - \mu\rho^2 \cos \theta) (1 + K\rho \cos \theta)^2 , \end{aligned}$$

avec  $\mu \stackrel{\text{def}}{=} 4\pi\epsilon_0 \frac{\mathcal{E}a_0^2}{|e|} > 0$ , d'où  $\langle E_{\text{pot}} \rangle = -\frac{1}{1+K^2} \frac{e'^2}{2a_0} (2 - 4K\mu + K^2)$ . La valeur moyenne de l'énergie est donc :

$$\langle E \rangle \equiv E(K) = \frac{1 - 4K\mu}{1 + K^2} E_1$$

$$\text{où } E_1 = -\frac{me'^4}{2\hbar^2} = -\frac{\hbar^2}{2ma_0^2} = -\frac{e'^2}{2a_0} .$$

(c) La dérivée s'annule pour  $K = \frac{1}{4\mu} (1 \pm \sqrt{1 + 16\mu^2})$ ; seule la racine négative convient, comme exigé physiquement. L'énergie optimisée est alors :

$$E_{\text{opt}} = \frac{8\mu^2}{\sqrt{1 + 16\mu^2} - 1} E_1$$

Comme  $\mu \simeq 1,95 \times 10^{-12} \mathcal{E}^2 \ll 1$  pour tout champ ordinaire, il vient :

$$E_{\text{opt}} \simeq (1 + 4\mu^2) E_1 = E_1 - 8\pi\epsilon_0 a_0^3 \mathcal{E}^2 ;$$

en identifiant la correction avec  $-\frac{1}{2}\alpha\mathcal{E}^2$  où  $\alpha$  est la polarisabilité, on obtient :

$$\alpha = 16\pi\epsilon_0 a_0^3$$

valeur voisine<sup>10</sup> de la valeur obtenue par un calcul de perturbation au second ordre ne considérant que les états liés d'ordre zéro.

<sup>10</sup>Voir problème 23.8 p. 698.

## 23.2 Champ auto-cohérent à une dimension : deux fermions en interaction de contact

Deux fermions identiques de masse  $m$  sont en interaction de contact entre eux et avec un centre (le "noyau") de masse infinie [34]. Tout se passant à une dimension, le Hamiltonien s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \right) - Ze'^2[\delta(x_1) + \delta(x_2)] + e'^2\delta(x_1 - x_2) . \quad (23.19)$$

Il s'agit de traiter l'état fondamental par la méthode SCF.

1. Expliquer pourquoi il est suffisant de considérer la seule fonction d'espace :

$$\Phi(x_1, x_2) \stackrel{\text{déf}}{=} \phi(x_1)\phi(x_2) . \quad (23.20)$$

2. En écrivant la stationnarité de la fonctionnelle  $E[\Phi] \stackrel{\text{déf}}{=} \langle \Phi | H | \Phi \rangle - \varepsilon \langle \Phi | \Phi \rangle$ , montrer que l'équation SCF s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} - Ze'^2\delta(x)\phi(x) + e'^2[\phi(x)]^3 = \varepsilon\phi(x) ; \quad (23.21)$$

interpréter le terme cubique et identifier le Hamiltonien  $H^{\text{SCF}}$ . Dans la suite, on note  $\gamma = 2me'^2/\hbar^2 \equiv 2/a_0$ ,  $\lambda = Z\gamma$  et  $k^2 = -2m\varepsilon/\hbar^2$  ( $k > 0$ ).

3. Y-a-t-il ici un terme d'échange ?

4. Montrer que :

$$E^{\text{SCF}} \stackrel{\text{déf}}{=} \langle \Phi | H | \Phi \rangle = 2\varepsilon - e'^2 \int_{\mathbb{R}} [\phi(x)]^4 dx ; \quad (23.22)$$

Pourquoi cette valeur moyenne n'est-elle pas simplement égale à  $2\varepsilon$  ?

5. Calculer le saut de la dérivée  $\phi'(x)$  en  $x = 0$ .
6. Montrer que, par une intégration, (23.21) conduit à :

$$\left( \frac{d\phi}{dx} \right)^2 = \frac{\gamma}{2} [\phi(x)]^4 + k^2 [\phi(x)]^2 + C ; \quad (23.23)$$

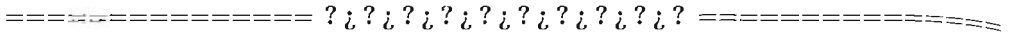
combien vaut la constante  $C$  ?

7. En déduire que la fonction  $\phi(x)$  est :

$$\phi(x) = 2Ak \sqrt{\frac{2}{\gamma}} \frac{e^{-k|x|}}{1 - A^2 e^{-2k|x|}} , \quad (23.24)$$

où  $A$  est la constante d'intégration.

- 8. Écrire la relation traduisant le résultat obtenu en 5, et en déduire  $A^2$ . Comment se situe  $A$  par rapport à 1 ? Commenter.
- 9. Montrer que  $k = (Z - \frac{1}{2})/a_0$ .
- 10. Quelle est la condition pour qu'il existe une solution liée ? Commenter.
- 11. Trouver l'expression de l'énergie  $E^{SCF}$  en fonction de  $Z$ , et commenter sa variation.



Les deux fermions identiques de masse  $m$  sont en interaction de contact entre eux et avec un centre (le “noyau”) de masse infinie. À une dimension, le Hamiltonien s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \right) - Ze'^2 [\delta(x_1) + \delta(x_2)] + e'^2 \delta(x_1 - x_2) \equiv H_1(1) + H_1(2) + V(1, 2),$$

et il s'agit de traiter l'état fondamental par la méthode SCF. En dépit de sa simplicité, ce modèle n'est pas soluble exactement. Si l'interaction est nulle, il est trivialement soluble ; en l'absence du noyau, il l'est également. La solution devient hors de portée lorsque les deux termes sont présents ; en particulier, le potentiel du noyau brise la symétrie de translation, qui est un élément essentiel de la solution sans potentiel extérieur.

Bien évidemment, le choix de la méthode SCF est fort discutable : comme toute théorie de *champ moyen*, elle fonctionne bien en dimension élevée *et/ou* pour des interactions à longue portée<sup>11</sup> ; c'est tout le contraire dans le modèle considéré, mais il permet au moins de voir en détail comment fonctionne cette approximation, et notamment de mettre en lumière le caractère *non-linéaire* des équations de Hartree - Fock - un aspect fondamental qui peut être à l'origine de déboires lors de la résolution numérique par itération (par exemple, brisure de la symétrie de spin).

Ce petit problème est visiblement très académique (une seule dimension spatiale, potentiels de contact,...) mais il est riche d'enseignements. En outre, et moyennant une légère modification (voir le *Complément* en fin de corrigé), il se prête à une discussion permettant de rencontrer des aspects intéressants, que l'on trouve également dans d'autres domaines, celui des transitions de phase notamment.

- 1. Comme il s'agit de trouver l'état fondamental de deux fermions, la fonction d'onde d'espace est forcément symétrique, et peut donc toujours, dans le cadre d'un modèle

---

<sup>11</sup>Dans un tout autre domaine, l'histoire du modèle d'Ising est à la fois instructive et révélatrice. À  $D = 1$ , ce modèle est soluble de façon élémentaire, et on trouve sans difficulté qu'il n'existe pas de transition de phase ; au contraire, un traitement de champ moyen rustique (analogue à la théorie de Weiss) donne un point critique à température finie : il s'agit d'un exemple montrant qu'une approximation de ce type peut se révéler grossièrement – et même qualitativement fausse. En dimension  $D = 2$ , le même modèle a été résolu exactement en 1944 par Onsager grâce à un tour de force mathématique ; le traitement de champ moyen, qui produit à nouveau un point critique, donne cette fois une réponse qualitativement correcte (mais quantitativement médiocre) : toutes choses égales par ailleurs, le simple fait d'augmenter la dimensionnalité permet de donner sa légitimité à une approximation autrement assez désastreuse.

à une particule, être prise comme le simple produit  $\Phi(x_1, x_2) \stackrel{\text{def}}{=} \phi(x_1)\phi(x_2)$ , où la fonction  $\phi(x)$  est à trouver et peut toujours être supposée réelle.

2. La fonctionnelle à minimiser est  $E[\Phi] = \langle \Phi | H | \Phi \rangle - \varepsilon \langle \Phi | \Phi \rangle$ .  $H_1$  étant un terme à un corps, sa moyenne sur le produit  $\phi(x_1)\phi(x_2)$  est, écrivant les variables pour la clarté :

$$\langle \phi(x_1)\phi(x_2) | H_1(x_1, p_1) + H_1(x_2, p_2) | \phi(x_1)\phi(x_2) \rangle ;$$

dans chacun des deux termes de la somme, on peut factoriser l'orbitale qui n'est pas concernée par le  $H_1$  considéré ; par exemple :

$$\langle \phi(x_1)\phi(x_2) | H_1(x_1, p_1) | \phi(x_1)\phi(x_2) \rangle = \langle \phi(x_1) | H_1(x_1, p_1) | \phi(x_1) \rangle \langle \phi(x_2) | \phi(x_2) \rangle = \\ \langle \phi(x_1) | H_1(x_1, p_1) | \phi(x_1) \rangle .$$

$H_1$  étant le même pour l'autre fermion, et l'orbitale étant toujours la même, la moyenne de  $H_1(x_2, p_2)$  est égale à la précédente. La moyenne de  $H$  est donc :

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle = 2 \langle \phi | H_1 | \phi \rangle + \langle \phi \phi | V | \phi \phi \rangle ,$$

dont la variation quand  $|\phi\rangle$  varie de  $|\delta\phi\rangle$  est :

$$\delta \langle \Phi | H | \Phi \rangle = 2(\langle \delta\phi | H_1 | \phi \rangle + \langle \phi | H_1 | \delta\phi \rangle) + \langle \delta\phi\phi | V | \phi\phi \rangle + \langle \phi\delta\phi | V | \phi\phi \rangle + \langle \phi\phi | V | \delta\phi\phi \rangle + \\ \langle \phi\phi | V | \delta\phi\phi \rangle ;$$

compte tenu de la réalité de  $\phi(x)$  et de la symétrie de  $V$  dans l'échange, il vient simplement :

$$\delta \langle \Phi | H | \Phi \rangle = 4 \langle \delta\phi | H_1 | \phi \rangle + 4 \langle \delta\phi\phi | V | \phi\phi \rangle .$$

De même, on a  $\delta \langle \Phi | \Phi \rangle = 4 \langle \delta\phi | \phi \rangle$ . La condition de stationnarité est ainsi :

$$\langle \delta\phi | \left( H_1 | \phi \rangle + \langle \phi | V | \phi \rangle | \phi \rangle - \varepsilon | \phi \rangle \right) = 0 \quad \forall \langle \delta\phi | .$$

La parenthèse doit donc être nulle ; avec :

$$\langle \phi | V | \phi \rangle = \int dx_2 \phi(x_2) e'^2 \delta(x_1 - x_2) \phi(x_2) = e'^2 [\phi(x_1)]^2 ,$$

ceci s'écrit explicitement :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \phi(x_1)}{\partial x_1^2} - Z e'^2 \delta(x_1) \phi(x_1) + e'^2 [\phi(x_1)]^2 \phi(x_1) - \varepsilon \phi(x_1) = 0 ,$$

soit :

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \phi''(x) - Z e'^2 \delta(x) \phi(x) + e'^2 [\phi(x)]^3 = \varepsilon \phi(x)}$$

C'est l'équation SCF du modèle ; le terme cubique provient de l'interaction effective et  $H^{\text{SCF}} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{p^2}{2m} - Z e'^2 \delta(x) + e'^2 [\phi(x)]^2$ . L'équation est visiblement *non linéaire*.

Admettant que l'état fondamental n'est pas dégénéré<sup>12</sup>, il possède une parité déterminée puisque le Hamiltonien est pair et la fonction  $\phi(x)$  est paire. Avec  $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$ , et  $\varepsilon = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  ( $k > 0$ ), cette équation se récrit :

$$\phi''(x) + 2\frac{Z}{a_0}\delta(x)\phi(x) - \frac{2}{a_0}[\phi(x)]^3 = k^2\phi(x) . \quad (23.25)$$

- Il n'y a pas ici un terme d'échange puisque la fonction d'onde est construite avec le simple produit  $\phi(x_1)\phi(x_2)$ .
- L'énergie est  $E^{\text{SCF}} \stackrel{\text{def}}{=} \langle \Phi | H | \Phi \rangle = 2\langle \phi | H_1 | \phi \rangle + e'^2 \int [\phi(x)]^4 dx$  ; par ailleurs, en multipliant membre à membre (23.25) par  $\phi(x)$  et en intégrant, il vient :

$$\varepsilon = \langle \phi | H_1 | \phi \rangle + e'^2 \int [\phi(x)]^4 dx ,$$

d'où :

$$E^{\text{SCF}} = 2\varepsilon - e'^2 \int_{\mathbb{R}} [\phi(x)]^4 dx . \quad (23.26)$$

Cette valeur moyenne n'est pas simplement égale à deux fois la valeur propre SCF, puisque celle-ci compte déjà une fois l'interaction entre les deux fermions. Comme dans toute théorie de *champ moyen*, faire la somme des énergies des particules revient à compter *deux fois* leurs interactions mutuelles.

- En intégrant membre à membre (23.25) de part et d'autre de  $x = 0$ , on trouve :

$$\phi'(0_+) - \phi'(0_-) + 2\frac{Z}{a_0}\phi(0) = 0 .$$

- On multiplie (23.25) membre à membre par  $\phi'(x)$ , ce qui fait apparaître des dérivées totales ; une intégration donne alors :

$$\frac{1}{2}[\phi'(x)]^2 + \frac{Z}{a_0}\delta(x)[\phi(x)]^2 - \frac{1}{2a_0}[\phi(x)]^4 = \frac{1}{2}k^2[\phi(x)]^2 + C^{\text{ste}} .$$

Comme on cherche des états liés,  $\phi$  et  $\phi'$  s'annulent à l'infini ; faisant  $|x| = +\infty$  dans l'égalité précédente, on obtient  $C^{\text{ste}} = 0$ , d'où l'équation :

$$\forall x \neq 0 : [\phi'(x)]^2 = \frac{1}{a_0}[\phi(x)]^4 + k^2[\phi(x)]^2$$

- La fonction  $\phi(x)$  étant paire, il suffit de résoudre cette équation pour  $x > 0$  ; à une phase près, on peut décider que  $\phi(x) > 0$ , d'où  $\phi'(x) < 0$ , ce qui fixe la racine carrée à choisir :

$$\phi'(x) = -\sqrt{\frac{1}{a_0}[\phi(x)]^4 + k^2[\phi(x)]^2} .$$

<sup>12</sup>On pourrait être tenté d'invoquer les arguments classiques permettant d'affirmer que tout état lié à une dimension n'est pas dégénéré (voir Tome I, chapitre 15). En fait, et s'agissant d'une équation non-linéaire, ces mêmes arguments n'ont plus de pertinence.

Posant  $\phi(x) = a_0^{-1/2} f(X = kx)$ , l'équation pour  $f(X)$  est  $Kf' = -\sqrt{f^2(f^2 + K^2)}$ , avec  $K = ka_0$ ; cette équation à variables séparées s'intègre en :

$$\ln \frac{f}{2 + 2\sqrt{f^2 + K^2}} = -X + C \iff f(X) = \frac{2KAe^{-X}}{1 - A^2e^{-2X}} \quad (X > 0, A = 2e^C)$$

soit :

$$\phi(x) = 2Aka_0^{1/2} \frac{e^{-k|x|}}{1 - A^2 e^{-2k|x|}}$$

où  $A$  est une constante d'intégration.

8. Il faut  $\phi'(0_+) - \phi'(0_-) = -2\frac{Z}{a_0}\phi(0)$ , soit  $\phi'(0_+) = -\frac{Z}{a_0}\phi(0)$ . De l'expression de  $\phi(x)$  ci-dessus on tire  $\phi'(0_+) = -\frac{k}{\sqrt{a_0}} \frac{1+A^2}{(1-A^2)^2} \phi(0)$ , d'où :

$$A^2 = \frac{Z - ka_0}{Z + ka_0}$$

Visiblement,  $A < 1$ , et heureusement : dans le cas contraire, la fonction  $\phi(x)$  divergerait en un certain point !

9. Il reste à normaliser la fonction  $\phi(x)$  :

$$8A^2k^2a_0 \int_0^{+\infty} \frac{e^{-2kx}}{(1 - A^2e^{-2kx})^2} dx = 1 ;$$

l'intégrale vaut  $\frac{1}{2k(1-A^2)}$ . En reportant l'expression de  $A^2$ , on obtient :

$$k = \left(Z - \frac{1}{2}\right) \frac{1}{a_0}$$

d'où l'on déduit en retour  $A^2 = \frac{1}{4Z-1}$ , qui est bien positif puisque  $Z > \frac{1}{2}$ . Quant à l'orbitale  $\phi(x)$ , sa forme finale est :

$$\phi(x) = \frac{2}{\sqrt{a_0}} \sqrt{4Z-1} \left(Z - \frac{1}{2}\right) \frac{e^{-(Z-\frac{1}{2})|x|/a_0}}{4Z-1 - e^{-(2Z-1)|x|/a_0}}$$

10. Pour qu'il existe une solution liée, il faut *a priori*  $k > 0$ , soit  $Z > \frac{1}{2}$ . Toutefois, la limite  $Z \rightarrow \frac{1}{2}$  est significative : l'exposant  $k$  s'annule, ce qui laisse présager un changement de comportement. De fait, la limite  $Z \rightarrow \frac{1}{2}$  de cette fonction est :

$$\phi_{Z=\frac{1}{2}}(x) = \frac{1}{\sqrt{a_0}} \frac{1}{2 + \frac{|x|}{a_0}} .$$

Comme souvent – tout comme pour un phénomène critique –, la valeur marginale inférieure est caractérisée par un changement de régime, la fonction propre passant

d'une forme exponentielle à une forme loi-puissance. Cette mutation est typique de la solution d'une équation non linéaire.

D'une façon générale, l'existence d'une borne inférieure pour la charge nucléaire se comprend bien : la stabilité du système résulte de deux interactions antagonistes, l'attraction de chaque électron par le noyau, et la répulsion entre eux. Si l'attraction du noyau est insuffisante, le système explose.

11. L'énergie  $E^{\text{SCF}}$  est donnée en (23.26), avec  $\varepsilon = -\frac{\hbar^2}{2ma_0^2} (Z - \frac{1}{2})^2$ . L'intégrale complémentaire est :

$$2(2Aka_0^{1/2})^4 \int_0^{+\infty} \frac{e^{-4k|x|}}{(1 - A^2 e^{-2k|x|})^4} dx = \frac{8}{3} k^3 a_0^2 \frac{A^4 (3 - A^2)}{(1 - A^2)^3} = \frac{1}{6a_0} (3Z - 1) ,$$

d'où  $E^{\text{SCF}} = -\frac{\hbar^2}{ma_0^2} (Z - \frac{1}{2})^2 - \frac{e'^2}{6a_0} (3Z - 1)$ , soit :

$$E^{\text{SCF}} = -\left(2Z^2 - Z + \frac{1}{6}\right) |E_1| \quad Z > \frac{1}{2} , \quad E_1 = -\frac{me'^4}{2\hbar^2}$$

$E^{\text{SCF}}$  est une fonction monotone décroissante de  $Z$  : l'atome est d'autant plus stable que la charge nucléaire est élevée, une évidence physique qui est théoriquement établie par une conséquence du théorème de Hellmann - Feynman (voir la discussion dans le Complément ci-après) ; quand  $Z \gg 1$ , la répulsion est de moins en moins visible et, de fait, l'énergie varie à peu près comme  $2Z^2 E_1$ , soit comme si les deux fermions n'interagissaient pas du tout.

■ Complément

L'effet de la répulsion entre les deux fermions peut être plus finement analysé en introduisant une constante de couplage  $g > 0$  devant la répulsion de contact, maintenant écrite  $ge'^2 \delta(x_1 - x_2)$ . Le Hamiltonien est alors :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \right) - Ze'^2 [\delta(x_1) + \delta(x_2)] + ge'^2 \delta(x_1 - x_2) \quad (g > 0) \quad (23.27)$$

Notons dès à présent que le théorème de Hellmann - Feynman permet d'écrire, pour les valeurs propres liées exactes  $E(Z, g)$  du Hamiltonien (23.27) :

$$\frac{\partial E}{\partial g} = e'^2 \langle \Phi | \delta(x_1 - x_2) | \Phi \rangle = e'^2 \int_{\mathbb{R}} |\Phi(x, x)|^2 dx > 0 ,$$

$$\frac{\partial E}{\partial Z} = -e'^2 \langle \Phi | \delta(x_1) + \delta(x_2) | \Phi \rangle = -2e'^2 \int_{\mathbb{R}} |\Phi(x, 0)|^2 dx < 0 .$$

Il s'agit d'inégalités exactes, qui permettent de valider ou non toute solution approchée du problème.

En reprenant pas à pas la même démarche que ci-dessus, on trouve que l'équation pour la fonction  $f(X)$  (dont la définition relativement à  $\phi(x)$  est inchangée) est maintenant :

$$\tilde{K}f' = -\sqrt{f^2(f^2 + \tilde{K}^2)}, \quad \tilde{K} \stackrel{\text{déf}}{=} g^{-1/2}K.$$

Il en résulte que :

$$\phi(x) = \frac{2}{\sqrt{g}} Aka_0^{1/2} \frac{e^{-k|x|}}{1 - A^2 e^{-2k|x|}}$$

avec toujours  $A^2 = \frac{Z - ka_0}{Z + ka_0}$ . L'écriture de la condition de normalisation conduit maintenant à  $ka_0 = Z - \frac{g}{2}$ , entraînant  $A^2 = \frac{g}{4Z - g}$ , et finalement la fonction propre :

$$\phi(x) = \frac{2}{\sqrt{a_0}} \sqrt{4Z - g} \left(Z - \frac{g}{2}\right) \frac{e^{-(Z - \frac{g}{2})|x|/a_0}}{4Z - g - g e^{-(2Z - g)|x|/a_0}}$$

et l'expression de l'énergie :

$$E = - \left[ 2Z^2 - g(2 - g)Z + \frac{1}{6}g^2(3 - 2g) \right] |E_1|$$

Le système n'est stable que si  $E < 0$ , soit ssi le crochet est positif ; les zéros de celui-ci sont égaux à :

$$Z_{\pm}(g) = \frac{g}{4} \left[ 2 - g \pm \left( g^2 - \frac{4}{3}g \right)^{1/2} \right].$$

Ces deux courbes (réduite pour  $Z_-(g)$  à sa partie positive) se rejoignent en  $g = \frac{4}{3}$ , où  $Z_{\pm}(4/3) = \frac{2}{3}$ , et donnent lieu au diagramme de phase représenté sur la figure 23.8.

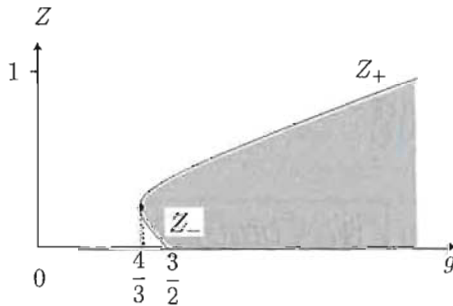


Figure 23.8: Diagramme de phase déduit de la méthode SCF ; la zone de stabilité est l'extérieur du domaine ombré. La petite poche entre les valeurs  $g = \frac{4}{3}, \frac{3}{2}$  (phase "réentrante") est artificielle et ne doit pas être prise au sérieux (voir la discussion).

En conséquence, si  $g < \frac{4}{3}$ , le trinôme en  $Z$  est toujours positif, et le système est toujours stable. Au contraire, si la répulsion devient forte, plus précisément si  $g > \frac{4}{3}$ , le système n'est stable que si  $Z > Z_+$ , ou si  $0 < Z < Z_-$  tant que  $g < \frac{3}{2}$ , soit en dehors de la zone ombrée ; si la première condition est claire physiquement (quand la répulsion

devient trop forte, il faut que l'attraction par les noyaux soit assez intense), en revanche l'existence d'une borne *supérieure* pour  $Z$  est plus surprenante. Elle correspond à la petite poche juste à gauche du point d'abscisse  $g = \frac{3}{2}$ , spécifique de ce que l'on appelle une *phase réentrante* dans la théorie des transitions de phase.

Il s'agit en fait d'un *artefact* de la méthode sans contrepartie physique ; en effet, si l'on se déplace dans la petite poche en partant de  $Z = 0$ , l'énergie est une fonction *croissante* de  $Z$ , alors que selon l'une des inégalités déduites de Hellmann - Feynman, l'énergie *exacte* est une fonction *décroissante* de  $Z$  - une propriété qui est d'ailleurs une évidence physique.

Il convient donc *au moins* de corriger à la main<sup>13</sup> le diagramme de phase déduit strictement de la méthode employée, en rectifiant la zone de stabilité, plus raisonnablement délimitée par le petit segment vertical en pointillés. ■

### 23.3 La méthode de Brillouin - Wigner

Dans la suite,  $|\Psi_0\rangle$  désigne l'état fondamental d'un Hamiltonien  $H_0$ , d'énergie  $E_0$ . Il s'agit de trouver l'état fondamental  $|\Psi\rangle$  de  $H \stackrel{\text{def}}{=} H_0 + V$  ; la norme de  $|\Psi\rangle$  est ajustée de sorte que  $\langle\Psi_0|\Psi\rangle = 1$ .

1. Montrer que le déplacement d'énergie dû à  $V$  est donné par :

$$E - E_0 = \langle\Psi_0|V|\Psi\rangle . \tag{23.28}$$

2. Soit le projecteur  $P \stackrel{\text{def}}{=} |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|$ , et son complémentaire  $Q = 1 - P$ . Montrer que :

$$(z1 - H_0)|\Psi\rangle = (z1 - E1 + V)|\Psi\rangle . \tag{23.29}$$

3. En déduire l'égalité :

$$|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle + QG_0(z)(z1 - E1 + V)|\Psi\rangle , \tag{23.30}$$

où  $G_0(z)$  est la résolvante associée à  $H_0$ .

4. En itérant l'égalité précédente, montrer que :

$$|\Psi\rangle = \sum_{n=0}^{+\infty} [QG_0(z)(z1 - E1 + V)]^n |\Psi_0\rangle , \tag{23.31}$$

<sup>13</sup>La situation ressemble à celle où l'on se trouve quand, ayant tracé les isothermes de van der Waals pour une température inférieure à la température critique, il apparaît des arcs thermodynamiquement instables (la compressibilité est négative) ; on rectifie alors l'isotherme en conformité avec la construction de Maxwell, donnant le palier horizontal de coexistence des deux phases liquide - vapeur. On ne voit pas bien ce qui serait ici l'équivalent de la construction de Maxwell...

5. En déduire que l'énergie est donnée par :

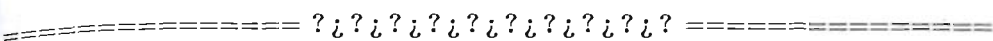
$$E = E_0 + \sum_{n=0}^{+\infty} \langle \Psi_0 | V [QG_0(z)(z1 - E1 + V)]^n | \Psi_0 \rangle . \quad (23.32)$$

6. Ces résultats acquis, les formules de Brillouin - Wigner s'obtiennent immédiatement en choisissant  $z = E$  :

$$|\Psi\rangle = \sum_{n=0}^{+\infty} [QG_0(E)V]^n |\Psi_0\rangle , \quad E = E_0 + \sum_{n=0}^{+\infty} \langle \Psi_0 | V [QG_0(E)V]^n | \Psi_0 \rangle . \quad (23.33)$$

Commenter.

7. Comparer ces expressions à leurs équivalents obtenus dans la méthode de Rayleigh - Schrödinger.



1.  $|\Psi_0\rangle$  étant l'état fondamental de  $H_0$ , d'énergie  $E_0$ ,  $H_0|\Psi_0\rangle = E_0|\Psi_0\rangle$ , d'où :

$$\langle \Psi | H_0 | \Psi_0 \rangle = E_0 \langle \Psi | \Psi_0 \rangle = E_0 .$$

$|\Psi\rangle$  étant propre de  $H$ , d'énergie  $E$  :

$$(H_0 + V)|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \iff \langle \Psi_0 | H_0 + V | \Psi \rangle = E \langle \Psi_0 | \Psi \rangle = E .$$

$H$  étant hermitique,  $\langle \Psi_0 | H_0 + V | \Psi \rangle = \langle \Psi | H_0 + V | \Psi_0 \rangle^*$  ; comme  $E \in \mathbb{R}$ , ces deux éléments de matrice sont en fait égaux ; on en déduit :

$$E - E_0 = \langle \Psi | H_0 + V | \Psi_0 \rangle - \langle \Psi | H_0 | \Psi_0 \rangle$$

d'où :

$$\boxed{E - E_0 = \langle \Psi_0 | V | \Psi \rangle}$$

2. On a  $(H_0 + V)|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$  donc,  $z$  étant quelconque,  $[z - (H_0 + V)]|\Psi\rangle = (z - E)|\Psi\rangle$ , ou encore :

$$\boxed{(z - H_0)|\Psi\rangle = (z - E + V)|\Psi\rangle}$$

3. De (23.29), on tire :

$$|\Psi\rangle = (z - H_0)^{-1}(z - E + V)|\Psi\rangle \equiv G_0(z)(z - E + V)|\Psi\rangle .$$

Par ailleurs, le projecteur  $P \stackrel{\text{dét}}{=} |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|$  satisfait  $P|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle$ ,  $Q|\Psi_0\rangle = 0$ . On a aussi  $P^2 = P$  et  $Q^2 = Q$ .

Comme  $P + Q = \mathbf{1}$ , on a  $|\Psi\rangle = (P + Q)|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle + (\mathbf{1} - P)|\Psi\rangle$  ; reportant ce développement :

$$|\Psi_0\rangle + (\mathbf{1} - P)|\Psi\rangle = G_0(z)(z - E + V)|\Psi\rangle ;$$

multipliant à gauche par  $Q$  :

$$(\mathbf{1} - P)|\Psi\rangle = QG_0(z)(z - E + V)|\Psi\rangle .$$

Le premier membre est  $(\mathbf{1} - |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|)|\Psi\rangle = |\Psi\rangle - |\Psi_0\rangle$ , d'où :

$$\boxed{|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle + QG_0(z)(z - E + V)|\Psi\rangle} \quad (23.34)$$

4. En itérant une fois l'égalité (23.34), on a :

$$|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle + QG_0(z)(z - E + V)[|\Psi_0\rangle + QG_0(z)(z - E + V)|\Psi\rangle] ,$$

soit :

$$|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle + QG_0(z)(z - E + V)|\Psi_0\rangle + QG_0(z)(z - E + V)QG_0(z)(z - E + V)|\Psi\rangle .$$

Itérant une fois encore :

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle = & |\Psi_0\rangle + QG_0(z)(z - E + V)|\Psi_0\rangle + \\ & QG_0(z)(z - E + V)QG_0(z)(z - E + V)[|\Psi_0\rangle + QG_0(z)(z - E + V)|\Psi\rangle] = \\ & |\Psi_0\rangle + QG_0(z)(z - E + V)|\Psi_0\rangle + [QG_0(z)(z - E + V)]^2|\Psi_0\rangle + \\ & QG_0(z)(z - E + V)QG_0(z)(z - E + V)QG_0(z)(z - E + V)|\Psi\rangle \end{aligned}$$

et ainsi de suite, d'où :

$$\boxed{|\Psi\rangle = \sum_{n=0}^{+\infty} [QG_0(z)(z - E + V)]^n |\Psi_0\rangle}$$

5. Revenant à (23.28), on en déduit :

$$\boxed{E = E_0 + \sum_{n=0}^{+\infty} \langle\Psi_0|V[QG_0(z)(z - E + V)]^n|\Psi_0\rangle}$$

6. Les formules de Brillouin - Wigner s'obtiennent en choisissant  $z = E$  :

$$|\Psi\rangle = \sum_{n=0}^{+\infty} [QG_0(E)V]^n |\Psi_0\rangle , \quad E = E_0 + \sum_{n=0}^{+\infty} \langle\Psi_0|V[QG_0(E)V]^n|\Psi_0\rangle . \quad (23.35)$$

Il est visible sur l'égalité pour l'énergie qu'il s'agit d'une équation *implicite*, l'inconnue  $E$  figurant aux deux membres.

7. Raisonnons avec l'énergie, les arguments se transposant immédiatement au développement du vecteur d'état.

Le terme d'ordre 1 en  $V$  est  $\langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle$ , et coïncide avec la formule correspondante de Rayleigh - Schrödinger (pour un niveau non-dégénéré, ce qu'est le fondamental en général). Le terme d'ordre 2 est  $\langle \Psi_0 | V Q G_0(E) | \Psi_0 \rangle$ ;  $G_0(z)$  admet le développement :

$$G_0(z) = \sum_n |E_n^{(0)}\rangle \frac{1}{z - E_n^{(0)}} \langle E_n^{(0)}| ,$$

les  $|E_n^{(0)}\rangle$  étant les états propres de  $H_0$ . D'où, pour la correction du second ordre de l'état  $|\Psi_0\rangle \equiv |E_0^{(0)}\rangle$  d'énergie  $E_0 \equiv E_0^{(0)} \equiv E_0$  :

$$\sum_n \langle \Psi_0 | V Q | E_n^{(0)} \rangle \frac{1}{E - E_n^{(0)}} \langle E_n^{(0)} | V | \Psi_0 \rangle$$

La seule différence avec la formule de Schrödinger est la présence dans le dénominateur de l'énergie *exacte*  $E$  de l'état perturbé ; la formule de Schrödinger pour le second ordre est :

$$\sum_n \langle \Psi_0 | V Q | E_n^{(0)} \rangle \frac{1}{E_0 - E_n^{(0)}} \langle E_n^{(0)} | V | \Psi_0 \rangle .$$

## 23.4 Exemples simples de perturbations

Pour chacun des cas suivants, traiter par perturbation au premier ordre les états dégénérés et jusqu'au second ordre inclus celui qui ne l'est pas :

$$1. H_0 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_0 \end{bmatrix} , \quad V = \begin{bmatrix} 0 & v & 0 \\ v & 0 & v \\ 0 & v & 0 \end{bmatrix}$$

$$2. H_0 = \begin{bmatrix} E_0 & 0 & 0 \\ 0 & E_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} , \quad V = \begin{bmatrix} 0 & v & v \\ v & 0 & 0 \\ v & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

1. Afin de simplifier les écritures, posons  $v = gE_0$  ; la matrice à traiter est :

$$\frac{1}{E_0} (H_0 + V) = \begin{bmatrix} 0 & g & 0 \\ g & 0 & g \\ 0 & g & 1 \end{bmatrix} \stackrel{\text{d'f}}{=} M .$$

À l'ordre zéro en  $g$ , les deux valeurs propres de  $M$  sont 0, deux fois dégénérée, et 1, non dégénérée. La méthode de perturbation au premier ordre consiste à remplacer  $M$  par  $M_{ap}$  :

$$M_{ap} \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \begin{bmatrix} 0 & g & 0 \\ g & 0 & \mathbf{0} \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} ,$$

où les termes annulés sont signalés en gras,  $\mathbf{0}$ . Par construction, la matrice  $M_{ap}$  est diagonale par blocs relatifs chacun à un sous-espace d'énergie donnée. Pour la valeur propre nulle, les corrections s'obtiennent comme les valeurs propres de  $\begin{bmatrix} 0 & g \\ g & 0 \end{bmatrix}$ , égales à  $\pm g$  : en cas de dégénérescence, un élément non-diagonal donne une correction du premier ordre.

En ce qui concerne la valeur propre égale à 1 à l'ordre zéro, il n'y a pas de correction au premier ordre : pour un état non dégénéré, tout élément non-diagonal donne une correction au moins du second ordre. Les valeurs propres de  $H$  sont donc :

$$\boxed{E_{\pm} = E_0(1 \pm g) + \mathcal{O}(g^2) = E_0 \pm V + \mathcal{O}(V^2) , \quad E_1 = E_0 + \mathcal{O}(V^2)}$$

La formule de la correction au second ordre donne la correction  $\frac{v^2}{E_0}$  pour la valeur propre égale à  $E_0$  à l'ordre zéro.

2. Avec les mêmes notations, on a maintenant :

$$\frac{1}{E_0}(H_0 + V) = \begin{bmatrix} 1 & g & g \\ g & 1 & 0 \\ g & 0 & 0 \end{bmatrix} \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} M :$$

À l'ordre zéro,  $M$  a une valeur propre nulle non dégénérée, et une valeur propre 1 dégénérée deux fois. La même méthode conduit à introduire :

$$M_{ap} \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \begin{bmatrix} 1 & g & \mathbf{0} \\ g & 1 & 0 \\ \mathbf{0} & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

où les  $\mathbf{0}$  représentent les éléments annulés de la perturbation, ceux qui couplent entre eux deux sous-espaces d'énergie différente.

La valeur propre nulle, non-dégénérée, n'a pas de correction au premier ordre ; au même ordre, on trouve les deux valeurs propres  $1 \pm g$  :

$$\boxed{E_{\pm} = E_0(1 \pm g) + \mathcal{O}(g^2) = E_0 \pm V + \mathcal{O}(V^2) , \quad E_1 = E_0 + \mathcal{O}(V^2)}$$

Pour la valeur propre nulle, la correction du second ordre est  $\frac{v^2}{E_0 - 0} = \frac{v^2}{E_0}$ .

## 23.5 Deux oscillateurs couplés

Deux oscillateurs harmoniques identiques ( $m, \omega$ ) sont en interaction par un terme bilinéaire  $gm\omega^2 x_1 x_2$ . Trouver la correction d'énergie au second ordre pour l'état fondamental et les levées de dégénérescence des deux premiers états excités. Comparer à la solution exacte.

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

Chaque  $x_i$  s'exprime comme  $x_i = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a_i + a_i^\dagger)$ , de sorte que le couplage est :

$$V = \frac{1}{2}g\hbar\omega(a_1 a_2 + a_1 a_2^\dagger + a_1^\dagger a_2 + a_1^\dagger a_2^\dagger) .$$

L'action de  $V$  sur un état propre  $|n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \equiv |n_1 n_2\rangle$  des deux oscillateurs sans interaction s'en déduit :

$$V|n_1 n_2\rangle = \frac{1}{2}g\hbar\omega(\sqrt{n_1 n_2}|n_1 - 1 n_2 - 1\rangle + \sqrt{n_1(n_2 + 1)}|n_1 - 1 n_2 + 1\rangle + \sqrt{(n_1 + 1)n_2}|n_1 + 1 n_2 - 1\rangle + \sqrt{(n_1 + 1)(n_2 + 1)}|n_1 + 1 n_2 + 1\rangle) .$$

Le traitement de perturbation au premier ordre exige le regroupement des états d'ordre zéro par groupes d'états dégénérés ; ici, l'énergie des oscillateurs découplés est :

$$E_{n_1 n_2}^{(0)} \equiv E_{n_1 + n_2}^{(0)} = (n_1 + n_2 + 1)\hbar\omega ;$$

deux états  $(n_1, n_2)$  et  $(n'_1, n'_2)$  sont dégénérés si  $n_1 + n_2 = n'_1 + n'_2$ . La somme des  $n_i$  devant être conservée par l'opérateur projeté,  $V_{\text{ap}}$ , on en déduit :

$$V_{\text{ap}}|n_1 n_2\rangle = \frac{1}{2}g\hbar\omega(\sqrt{n_1(n_2 + 1)}|n_1 - 1 n_2 + 1\rangle + \sqrt{(n_1 + 1)n_2}|n_1 + 1 n_2 - 1\rangle) ,$$

ce qui revient à écrire :

$$V_{\text{ap}} = \frac{1}{2}g\hbar\omega(a_1 a_2^\dagger + a_1^\dagger a_2) ;$$

dans le contexte de l'interaction champ - matière, les termes ainsi délaissés sont dits *antirésonnants*.

Pour l'état fondamental, d'énergie  $E_0^{(0)} = \hbar\omega$ , non dégénéré, il n'y a pas de correction au premier ordre : l'opérateur  $x_1 x_2$  a visiblement une moyenne nulle (factorisation en un produit de deux intégrales, chacune étant nulle puisque portant sur un intégrand impair en  $x$ ) ; ceci se voit aussi par le fait que  $\langle 00|V_{\text{ap}}|00\rangle = 0$ . La correction d'énergie au second ordre est donnée par l'expression :

$$\Delta E_0^{(2)} = \sum_{(n_1, n_2) \in \mathbb{N}^2} \frac{\langle 00|V|n_1 n_2\rangle \langle n_1 n_2|V|00\rangle}{E_0^{(0)} - E_{n_1 + n_2}^{(0)}} .$$

D'après ci-dessus, on a  $V|00\rangle = \frac{1}{2}g\hbar\omega|11\rangle$ , de sorte que la sommation se réduit à un seul terme,  $\frac{(\frac{1}{2}g\omega)^2}{\hbar\omega(1-3)}$ , d'où :

$$\Delta E_0^{(2)} = -\frac{1}{8}g^2\hbar\omega$$

Le premier état excité correspond à  $(1, 0)$  ou  $(0, 1)$  : dégénéré deux fois, il a pour énergie  $E_1^{(0)} = 2\hbar\omega$ . On applique maintenant la recette de perturbations au premier ordre pour un niveau dégénéré, en manipulant  $V_{ap}$  ; on a :

$$V_{ap}|10\rangle = \frac{1}{2}g\hbar\omega(a_1a_2^\dagger + a_1^\dagger a_2)|10\rangle = \frac{1}{2}g\hbar\omega(|01\rangle + |10\rangle) ,$$

d'où la matrice de  $V_{ap}$  dans le sous espace dégénéré :  $\frac{1}{2}g\hbar\omega \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$ , dont les valeurs propres sont  $\pm\frac{1}{2}g\hbar\omega$  ; au premier ordre, les énergies sont donc :

$$E_1 = 2\hbar\omega\left(1 \pm \frac{g}{4}\right) + \mathcal{O}(g^2)$$

La perturbation lève symétriquement la dégénérescence, dès le premier ordre.

Le deuxième niveau excité est dégénéré trois fois :  $(2, 0)$ ,  $(1, 1)$ ,  $(0, 2)$ , son énergie étant  $3\hbar\omega$ . On a :

$$(a_1a_2^\dagger + a_1^\dagger a_2)|20\rangle = \sqrt{2}|11\rangle , \quad (a_1a_2^\dagger + a_1^\dagger a_2)|02\rangle = \sqrt{2}|11\rangle ,$$

$$(a_1a_2^\dagger + a_1^\dagger a_2)|11\rangle = \sqrt{2}(|02\rangle + |20\rangle) ,$$

d'où la matrice de  $V_{ap}$  :

$$\frac{\sqrt{2}}{2}g\hbar\omega \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

Les valeurs propres de la matrice sont  $0, \pm\sqrt{2}$ , d'où une levée de dégénérescence complète en trois niveaux distincts, l'un des états ne changeant pas d'énergie à cet ordre :

$$E_{2,0} = 3\hbar\omega + \mathcal{O}(g^2) \quad E_{2,\pm} = 3\hbar\omega\left(1 \pm \frac{g}{3} + \mathcal{O}(g^2)\right)$$

Comparons maintenant rapidement avec la solution exacte, qui s'obtient immédiatement en formant les modes normaux évidents :

$$X_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2) , \quad X_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2) .$$

La substitution des  $x_i$  par les  $X_j$  dans le Hamiltonien donne :

$$H = \frac{P_1^2}{2m} + \frac{P_2^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(1+g)X_1^2 + \frac{1}{2}m\omega^2(1-g)X_2^2 ,$$

qui exhibe deux oscillateurs linéaires indépendants de pulsation  $\omega(1 \pm g)^{1/2}$  – ce qui montre aussi que les valeurs  $\pm 1$  sont des valeurs extrêmes pour  $g$ , ce que l'on retrouvera par la suite (elles sont des *points de branchement* de la fonction  $E(g)$  considérée comme une fonction analytique de la variable complexe  $g$ ). Les énergies propres exactes sont donc ( $N_i \in \mathbb{N}$ ) :

$$E_{N_1 N_2} = (N_1 + \frac{1}{2})\hbar\omega\sqrt{1+g} + (N_2 + \frac{1}{2})\hbar\omega\sqrt{1-g}.$$

L'énergie du fondamental est donc  $E_{00} = \frac{1}{2}\hbar\omega(\frac{1}{2}\sqrt{1+g} + \frac{1}{2}\sqrt{1-g})$  ; avec  $g > 0$ , le premier état excité correspond à  $N_1 = 0$  et  $N_2 = 1$  et a pour énergie :

$$E_{01} = \hbar\omega\left(\frac{1}{2}\sqrt{1+g} + \frac{3}{2}\sqrt{1-g}\right),$$

puis on trouve  $E_{10} = \hbar\omega(\frac{3}{2}\sqrt{1+g} + \frac{1}{2}\sqrt{1-g})$ , et ainsi de suite :

$$E_{20} = \hbar\omega\left(\frac{5}{2}\sqrt{1+g} + \frac{1}{2}\sqrt{1-g}\right), \quad E_{11} = \hbar\omega\left(\frac{3}{2}\sqrt{1+g} + \frac{3}{2}\sqrt{1-g}\right),$$

$$E_{02} = \hbar\omega\left(\frac{1}{2}\sqrt{1+g} + \frac{5}{2}\sqrt{1-g}\right).$$

Le point intéressant est de développer ces expressions exactes en puissances de la constante de couplage  $g$  ; on trouve :

$$E_{00} = \hbar\omega\left(1 - \frac{1}{8}g^2 + \dots\right), \quad E_{10} = 2\hbar\omega\left(1 + \frac{1}{4}g - \frac{1}{8}g^2 + \dots\right), \quad E_{01} = 2\hbar\omega\left(1 - \frac{1}{4}g - \frac{1}{8}g^2 + \dots\right),$$

$$E_{20} = 3\hbar\omega\left(1 + \frac{1}{3}g - \frac{1}{8}g^2 + \dots\right), \quad E_{11} = 3\hbar\omega\left(1 - \frac{1}{8}g^2 + \dots\right), \quad E_{02} = 3\hbar\omega\left(1 - \frac{1}{3}g - \frac{1}{8}g^2 + \dots\right).$$

Tous ces résultats sont identiques, pour un ordre donné, à ceux déduits de la théorie de perturbation. Il en va toujours ainsi pour une perturbation *non singulière*, i.e. quand il existe effectivement une série entière convergente dans un disque fini autour de  $g = 0$ , ce qui est le cas ici : les deux racines carrées  $\sqrt{1 \pm g}$  sont des fonctions analytiques de  $g \in \mathbb{C}$ ,  $\forall |g| < 1$  (et se prolongent par continuité dans  $\mathbb{C} \setminus [-1, +1]_{\mathbb{R}}$ ).

Notons une différence essentielle entre les systèmes classique et quantique. Pour le système classique, on a juste *deux* fréquences propres  $\omega\sqrt{1 \pm g}$ , pouvant donner lieu à des battements si  $g \ll 1$ , mais rien de plus extraordinaire. Au contraire, le système quantique a une *infinité* de fréquences propres, de la forme  $(n_+\sqrt{1+g} + n_-\sqrt{1-g})\omega$ , où les  $n_{\pm}$  sont des entiers : le "réseau" des fréquences propres dans le plan  $(n_+, n_-)$  n'est plus carré. L'écart  $n_+\sqrt{1+g} + n_-\sqrt{1-g}$  étant *irrationnel*, la dynamique des deux oscillateurs couplés est *a priori* au plus pseudo-périodique.

Comme déjà remarqué, on doit avoir  $-1 < g < +1$ , faute de quoi l'un des deux oscillateurs est instable (anti-puits harmonique). Ceci se retrouve bien dans le fait qu'en dehors de cet intervalle, la fonction  $E_{N_1 N_2}(g)$  devient complexe, autre symptôme de l'instabilité du système.





La sommation discrète est :

$$(g\epsilon a_0^3)^2 \sum_{n=2}^{+\infty} \frac{|\psi_{100}(0)\psi_{n00}(0)|^2}{-\frac{\epsilon}{2} + \frac{\epsilon}{2n^2}} = \frac{2g^2}{\pi^2} \epsilon \sum_{n=2}^{+\infty} \frac{1}{n(1-n^2)} .$$

En notant que  $\frac{1}{n(n^2-1)} = \frac{1}{(n-1)n} - \frac{1}{n(n+1)}$ , on voit que la série vaut  $-\frac{1}{2}$ , d'où une première correction venant des états liés égale à  $-(\frac{g}{\pi})^2 \epsilon$ .

La contribution des états non liés est :

$$(g\epsilon a_0^3)^2 \int_0^{+\infty} \frac{|\psi_{100}(0)\psi_{E00}(0)|^2}{-\frac{\epsilon}{2} - E} dE = -2\left(\frac{g}{\pi}\right)^2 \epsilon \int_0^{+\infty} \frac{1}{x(1+2x)} \frac{1}{1 - e^{-\pi\sqrt{2/x}}} dx .$$

L'intégrale converge à l'infini (l'intégrand est en  $x^{-3/2}$ ), mais diverge logarithmiquement à l'origine : la contribution au second ordre des états non liés est infinie !

2. On utilise maintenant le Principe variationnel.

- (a) Si  $g > 0$ ,  $E_1(g) > E_1(0)$  puisque le terme additionnel est positif.
- (b) Dans le cas  $g < 0$ , on utilise la méthode variationnelle avec la fonction d'essai  $\psi_\lambda = Ce^{-\lambda r/a_0}$ , avec  $C = [\frac{1}{\pi}(\frac{\lambda}{a_0})^3]^{1/2}$ . Par le théorème du Viriel et le *scaling* connu (Tome II, section 27.5), la moyenne de  $H_0$  avec  $\psi_\lambda$  est  $\frac{\hbar^2}{2ma_0^2}(\lambda^2 - 2\lambda)$  ; celle du terme de contact est  $(g\epsilon a_0^3)\frac{1}{\pi}(\frac{\lambda}{a_0})^3 = \frac{g\lambda^3}{\pi}\epsilon$ . L'énergie calculée avec  $\psi_\lambda$  est donc :

$$E(\lambda) = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} \left( \lambda^2 - 2\lambda - \frac{2|g|\lambda^3}{\pi} \right)$$

Le Principe variationnel affirme que l'énergie moyenne calculée avec n'importe quelle fonction (normalisable) est toujours supérieure à l'énergie exacte ; comme la fonction  $E(\lambda)$  n'est pas bornée inférieurement, le fondamental exact est à  $E = -\infty$ . On peut y voir la conséquence d'un puits  $\delta(\vec{r})$  attractif s'ajoutant au potentiel de Coulomb, l'ensemble étant une sorte de trou noir interdisant l'existence de tout état lié.

Dans le cas contraire ( $g > 0$ ), et si  $E_1(g)$  est l'énergie du fondamental normalisé  $|\psi_1\rangle$  de  $H = H_0 + V_c$ , on a :

$$E_1(g) = \langle \psi_1 | H_0 | \psi_1 \rangle + g\epsilon a_0^3 |\psi_1(0)|^2 > \langle \psi_1 | H_0 | \psi_1 \rangle \geq E_1^{(0)} ,$$

la dernière inégalité venant du Principe variationnel appliqué à  $H_0$  : pour  $g > 0$  l'énergie perturbée est bornée inférieurement.

## 23.8 Effet Stark pour l'hydrogène

On soumet un atome d'hydrogène à un champ électrique constant et homogène de module  $\mathcal{E}$ ; l'axe de quantification Oz est choisi le long du champ. Le Hamiltonien est  $H = H_0 + V$  où

le terme complémentaire  $V = -e\mathcal{E}z$  est traité comme une perturbation. Les états propres<sup>15</sup> de  $H_0$  sont notés  $|\psi_{nlm}\rangle$  et ont l'énergie  $E_n$ .

1. Estimer l'ordre de grandeur du champ électrostatique intra-atomique.
2. (a) Montrer que  $\langle \psi_{nlm} | V | \psi_{n'l'm'} \rangle = 0$  si  $l$  et  $l'$  sont de même parité.  
 (b) En utilisant la réflexion-miroir par rapport à un plan contenant  $Oz$ , montrer que les deux états  $\psi_{nl \pm m}$  conservent la même énergie en présence du champ. A quelle autre symétrie est associée cette dégénérescence ?  
 (c) Montrer que  $\langle \psi_{nlm} | V | \psi_{n'l'm'} \rangle = 0$  si  $m \neq m'$ .
3. Compte tenu de ce qui précède, il n'y a pas de correction linéaire en champ pour l'état fondamental. Au plus bas ordre d'approximation, on attend donc une variation quadratique en  $\mathcal{E}$  ; traditionnellement, on pose :

$$\Delta E_{100} = -\frac{1}{2} \alpha \mathcal{E}^2 . \quad (23.38)$$

- (a) Quel est le signe de la grandeur  $\alpha$ , appelée polarisabilité ? Quelle est sa dimension ? Quel est son sens physique ?
- (b) Écrire l'expression formelle de  $\alpha$ .
- (c) Pour sommer la série donnant  $\alpha$ , on utilise la méthode de Dalgarno et Lewis [35], en cherchant un opérateur  $F$  tel que  $[F, H_0] |\psi_{100}\rangle = z |\psi_{100}\rangle$ . Exprimer  $\alpha$  sous la forme d'un élément de matrice.
- (d) On suppose que  $F$  ne dépend que de la coordonnée  $\vec{r}$ . Établir une équation différentielle pour  $F(\vec{r})$  et en chercher une solution sous la forme :

$$F(\vec{r}) = f(r) Y_{lm}(\theta, \phi) . \quad (23.39)$$

Préciser  $l$  et  $m$  ; vérifier qu'il existe une solution polynômiale :

$$f(\vec{r}) = c_0 + c_1 r + c_2 r^2 , \quad (23.40)$$

et déterminer les coefficients  $c_i$ .

- (e) Obtenir finalement l'expression de la polarisabilité  $\alpha$  en fonction de  $a_0$  et l'expression explicite de la fonction d'onde fondamentale perturbée au premier ordre ; interpréter ce résultat.
4. On s'intéresse maintenant aux corrections linéaires pour le niveau dégénéré  $n = 2$ .
    - (a) Préciser sans calcul les éléments de matrice  $\langle \psi_{2lm} | V | \psi_{2l'm'} \rangle$  qui sont nuls.
    - (b) En déduire que les deux états  $|\psi_{21 \pm 1}\rangle$  ont une correction d'énergie nulle au premier ordre.

<sup>15</sup>Les premières fonctions radiales sont données en (II-19.187) et (II-19.188).



d'autre part, faisant agir  $\mathcal{M}$  sur le *bra* et le *ket*, on a aussi :

$$\langle \psi_{nlm} | \mathcal{M} V \mathcal{M}^\dagger | \psi_{n'l'm'} \rangle = \langle \psi_{nl-m} | V | \psi_{n'l'-m'} \rangle ,$$

d'où l'égalité :

$$\langle \psi_{nlm} | V | \psi_{n'l'm'} \rangle = \langle \psi_{nl-m} | V | \psi_{n'l'-m'} \rangle .$$

$H$  étant insensible au sens de l'axe  $Oz$ , deux états ne différant que par le signe de  $m$  ont forcément la même énergie. Cette invariance est aussi assurée par la symétrie par renversement du temps, que le champ électrique préserve puisque le couplage ne fait pas intervenir de vitesse. Comme le renversement du temps se réduit (en l'absence du spin) à la conjugaison complexe, et que seule la partie  $e^{im\phi}$  est complexe, deux états  $m$  et  $-m$  restent dégénérés en présence du champ électrique.

- (c) De toute évidence  $[V, L_z] = 0$  puisque  $L_z$  est le générateur des rotations autour de  $Oz$ , et que la symétrie de révolution autour de cet axe n'est pas brisée par le champ. Une autre façon de voir que ce commutateur est nul est de noter que  $L_z = xp_y - yp_x$ , opérateur qui ne change pas la coordonnée  $z$ . Prenant les éléments de matrice du commutateur nul, on écrit :

$$\langle \psi_{nlm} | [V, L_z] | \psi_{n'l'm'} \rangle = 0 \iff \langle \psi_{nlm} | V L_z | \psi_{n'l'm'} \rangle - \langle \psi_{nlm} | L_z V | \psi_{n'l'm'} \rangle = 0 ;$$

faisant agir  $L_z$ , on obtient  $(m' - m) \langle \psi_{nlm} | V | \psi_{n'l'm'} \rangle = 0$ , qui montre que si  $m \neq m'$ , l'élément de matrice est nul.

3. Il n'y a pas de correction linéaire en champ pour l'état fondamental, puisque l'élément de matrice  $\langle \psi_{100} | V | \psi_{100} \rangle$  est nul. Un regard sur l'expression théorique de la correction du second ordre montre qu'elle est différente de zéro. Attendant ainsi une variation quadratique en  $\mathcal{E}$ , on pose<sup>16</sup> :

$$\Delta E_{100} = -\frac{1}{2} \alpha \mathcal{E}^2 . \quad (23.43)$$

- (a) On sait que la correction du second ordre pour l'état fondamental est toujours négative : la polarisabilité  $\alpha$ , est donc *positive*. Pour trouver sa dimension, on peut noter que l'énergie (premier membre) est comme  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$ , alors qu'au second membre on a une quantité homogène à  $[\alpha] \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0^2} \right)^2$ , de sorte que :

$$\alpha = \text{nombre} \times 4\pi\epsilon_0 a_0^3$$

Le sens physique de  $\alpha$  est clair : la polarisabilité mesure l'aptitude de l'atome (du nuage électronique) à se déformer sous l'action du champ électrique ; une faible polarisabilité caractérise un système relativement "rigide" de ce point de vue.

<sup>16</sup>Cette forme indique bien qu'il s'agit d'une correction d'énergie résultant du couplage d'un moment induit proportionnel au champ, la proportionnalité étant précisément fixée par la polarisabilité :

$$\Delta E = \int_0^{\mathcal{E}} (-\alpha \mathcal{E}') \mathcal{E}' d\mathcal{E}' = -\frac{1}{2} \alpha \mathcal{E}^2 .$$

(b) La correction d'énergie au second ordre pour le fondamental est :

$$\Delta E_{100}^{(2)} = (-e\mathcal{E})^2 \sum_{n \geq 2} \sum_{lm} \frac{\langle \psi_{100} | z | \psi_{nlm} \rangle \langle \psi_{nlm} | z | \psi_{100} \rangle}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

si l'on oublie la contribution des états non-liés<sup>17</sup>, avec  $E_n^{(0)} = E_n = \frac{1}{n^2} E_1$ ,  $E_1 = -\frac{me'^4}{2\hbar^2} = -\frac{\hbar^2}{2ma_0^2} = -\frac{e'^2}{2a_0}$ .

(c) Pour sommer la série donnant  $\alpha$ , on utilise la méthode de Dalgarno et Lewis, en cherchant un opérateur  $F$  tel que  $[F, H_0]|\psi_{100}\rangle = z|\psi_{100}\rangle$ . Une fois trouvé cet opérateur, on pourra écrire :

$$\langle \psi_{nlm} | z | \psi_{100} \rangle = \langle \psi_{nlm} | [F, H_0] | \psi_{100} \rangle = (E_1^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \psi_{nlm} | F | \psi_{100} \rangle ;$$

reportant cette expression dans le deuxième élément de matrice de la série donnant  $\Delta E_{100}^{(2)}$ , il vient :

$$\Delta E_{100}^{(2)} = (e\mathcal{E})^2 \sum_{n \geq 2} \sum_{lm} \frac{\langle \psi_{100} | z | \psi_{nlm} \rangle (E_1^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \psi_{nlm} | F | \psi_{100} \rangle}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}} ,$$

d'où, après simplification, identification avec  $-\frac{1}{2}\alpha\mathcal{E}^2$  et reconnaissance du produit de deux matrices<sup>18</sup> :

$$\alpha = -2e^2 \sum_{nlm} \langle \psi_{100} | z | \psi_{nlm} \rangle \langle \psi_{nlm} | F | \psi_{100} \rangle = -2e^2 \langle \psi_{100} | z F | \psi_{100} \rangle \quad (23.44)$$

(d) L'équation pour l'opérateur  $F(\vec{r})$ , supposé par hypothèse de travail ne dépendre que de  $\vec{r}$ , est  $[F, H_0]|\psi_{100}\rangle = z|\psi_{100}\rangle$  ; cela étant,  $[F, \frac{\vec{p}^2}{2\mu} - \frac{e'^2}{r}] = \frac{1}{2\mu}[F, \vec{p}^2]$ . On a  $[F(\vec{r}), p_x] = i\hbar \frac{\partial F}{\partial x}$ , puis :

$$[F, p_x^2] = [F, p_x]p_x + p_x[F, p_x] = +\hbar^2 \frac{\partial F}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} + \hbar^2 \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial F}{\partial x}$$

soit :

$$[F, p_x^2] = \hbar^2 \left( \frac{\partial F}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + \frac{\partial F}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} \right) ;$$

en faisant la somme des trois commutateurs analogues, il vient ainsi :

$$[F, \vec{p}^2] = \hbar^2 (2\vec{\nabla}F \cdot \vec{\nabla} + \Delta F) .$$

L'équation pour  $F(\vec{r})$  prend alors la forme explicite :

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} (2\vec{\nabla}F \cdot \vec{\nabla} + \Delta F) e^{-r/a_0} = z e^{-r/a_0} \iff -\frac{\hbar^2}{\mu a_0} \frac{\partial F}{\partial r} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta F = z ,$$

<sup>17</sup>Le seul argument à l'appui de cette négligence est la petitesse présumée d'une telle contribution, en raison notamment des grands dénominateurs d'énergie.

<sup>18</sup>Comme  $\langle \psi_{100} | z | \psi_{100} \rangle = 0$ , on peut délaissier la contrainte  $n \geq 2$ .

où seule importe la composante  $\frac{\partial}{\partial r}$  du gradient importe puisque la fonction  $e^{-r/a_0}$  est à symétrie sphérique. L'équation différentielle pour  $F(\vec{r})$  est donc :

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta F + \frac{\hbar^2}{\mu a_0}\frac{\partial F}{\partial r} = -z}$$

Pour l'objectif à atteindre, le point n'est évidemment pas de trouver la solution générale, mais de trouver *une* fonction satisfaisant cette équation. La séparation visible des variables permet de chercher une solution sous la forme  $F(\vec{r}) = f(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$ . Avec  $\vec{p}^2 = p_r^2 + \frac{\vec{L}^2}{r^2}$ , on obtient :

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ - (f''(r) + \frac{2}{r}f'(r)) + \frac{l(l+1)}{r^2}f(r) + \frac{2}{a_0}f'(r) \right] Y_{lm} = -z \equiv -r\sqrt{\frac{4\pi}{3}}Y_{10} ;$$

il faut donc déjà  $l = 1, m = 0$ , qui est la façon la plus simple de traduire la polarisation le long de Oz de la densité électronique. Par ailleurs, l'inspection de l'équation pour  $f(r)$  montre qu'il existe clairement une solution particulière polynomiale, et que le degré 2 suffit ; posant dès lors  $f(\vec{r}) = c_0 + c_1 r + c_2 r^2$  et reportant dans l'équation, on trouve sans peine les relations que doivent satisfaire les coefficients  $c_i$  :

$$c_0 = 0, \quad c_1 = 2a_0 c_2, \quad 2\frac{\hbar^2}{\mu a_0}c_2 = -\sqrt{\frac{4\pi}{3}},$$

d'où  $f(r) = -\sqrt{\frac{4\pi}{3}}\frac{\mu a_0}{2\hbar^2}(2a_0 r + r^2)$  et  $F(\vec{r}) = -\sqrt{\frac{4\pi}{3}}\frac{\mu a_0}{2\hbar^2}(2a_0 + r)rY_{10}(\theta, \phi)$ , soit :

$$\boxed{F(\vec{r}) = -\frac{\mu a_0}{2\hbar^2}(2a_0 + r)z}$$

(e) Avec l'expression (23.44), on a :

$$\alpha = +\frac{\mu a_0 e^2}{\hbar^2} \langle \psi_{100} | (2a_0 + r) z^2 | \psi_{100} \rangle ;$$

en raison de la symétrie sphérique,  $\langle z^2 A(r) \rangle = \frac{1}{3} \langle r^2 A(r) \rangle$ . Compte tenu de  $a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu [e^2 / (4\pi\epsilon_0)]}$ , il vient  $\alpha = \frac{4\pi}{3} \epsilon_0 \langle \psi_{100} | (2a_0 + r) r^2 | \psi_{100} \rangle$  ; comme :

$$\langle r^n \rangle = \frac{4}{a_0^3} \int_0^{+\infty} r^2 dr r^n e^{-2r/a_0} = \frac{(n+2)!}{2^{n+1}} a_0^n ,$$

on trouve finalement :

$$\boxed{\alpha = 18\pi\epsilon_0 a_0^3}$$

Cette valeur est proche de celle obtenue par la méthode variationnelle, voir problème 23.1 p. 663, question 7. Rappelons que le calcul perturbatif ci-dessus a négligé la contribution du *continuum* des états de diffusion, difficile à estimer (voir aussi l'exercice 23.10 p. 710).

L'état fondamental perturbé est, au premier ordre, donné par :

$$|\psi_{\text{fond}}^{(1)}\rangle = |\psi_{100}\rangle + \sum_{n \geq 2, l, m} |\psi_{nlm}\rangle \frac{\langle \psi_{nlm} | V | \psi_{100} \rangle}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}} ;$$

en utilisant  $V = -e\mathcal{E}z$  et  $z = [F, H_0]$ , on obtient :

$$|\psi_{\text{fond}}^{(1)}\rangle = |\psi_{100}\rangle - e\mathcal{E} \sum_{n \geq 2, l, m} |\psi_{nlm}\rangle \langle \psi_{nlm} | F | \psi_{100} \rangle .$$

En écrivant  $\sum_{n \geq 2, l, m} |\psi_{nlm}\rangle \langle \psi_{nlm} | = \mathbf{1} - |\psi_{100}\rangle \langle \psi_{100} |$ , ce qui revient encore à oublier les états non liés, il vient :

$$|\psi_{\text{fond}}^{(1)}\rangle = |\psi_{100}\rangle - e\mathcal{E} [\mathbf{1} - |\psi_{100}\rangle \langle \psi_{100} |] F |\psi_{100}\rangle ;$$

comme l'élément de matrice  $\langle \psi_{100} | F | \psi_{100} \rangle$  est nul par symétrie ( $F$  est impair), il reste :

$$\langle \vec{r} | \psi_{\text{fond}}^{(1)} \rangle = \psi_{100}(r) - e\mathcal{E} F(\vec{r}) \psi_{100}(r) ,$$

soit :

$$\psi_{\text{fond}}^{(1)}(\vec{r}) = \left[ 1 + \frac{e\mathcal{E}\mu a_0}{\hbar^2} \left( a_0 + \frac{r}{2} \right) z \right] \psi_{100}(r)$$

expression qui manifeste clairement la déformation axiale de la densité électronique, avec un renforcement<sup>19</sup> du côté des  $z$  négatifs si le champ est dirigé dans le sens des  $z$  croissants ; la figure 23.9 en est l'illustration.

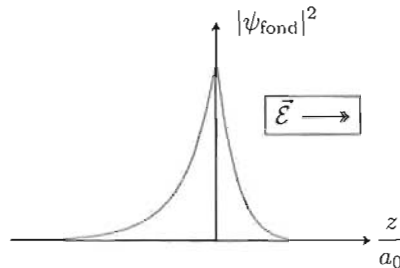


Figure 23.9: Déformation de la densité électronique de l'état fondamental sous l'effet du champ électrique (variation le long de  $Oz$ ).

4. (a) Compte tenu des propriétés de symétrie analysées plus haut, le seul élément de matrice non nul dans le sous-espace  $n = 2$  est  $\langle \psi_{200} | V | \psi_{210} \rangle$  ; il est réel et c'est lui qui est noté  $v$ .

<sup>19</sup>Se souvenir de la convention adoptée partout :  $e$  note la charge *négative* de l'électron.

- (b) Dans le sous-espace  $n = 2$ , les états étant ordonnées suivant  $|\psi_{200}\rangle$ ,  $|\psi_{210}\rangle$ ,  $|\psi_{21-1}\rangle$ ,  $|\psi_{211}\rangle$ , la matrice de l'opérateur de perturbation projeté est :

$$V_{\text{ap}} = \begin{bmatrix} 0 & v & 0 & 0 \\ v & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} .$$

Seuls les états  $|\psi_{200}\rangle$  et  $|\psi_{210}\rangle$  sont modifiés au premier ordre avec une correction d'énergie  $\Delta E_{\pm} = \pm v$ . À cet ordre, les états propres sont :

$$|\psi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_{200}\rangle \pm |\psi_{210}\rangle)$$

- (c) L'élément de matrice  $v = -e\mathcal{E}\langle\psi_{200}|z|\psi_{100}\rangle$  a pour expression :

$$v = -\frac{e\mathcal{E}}{4\pi}(2a_0)^{-3} \int_0^{+\infty} r^2 dr r \frac{r}{a_0} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/a_0} \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \cos^2\theta \int_0^{2\pi} d\phi ;$$

tous calculs faits, on trouve :

$$v = 3e\mathcal{E}a_0$$

qui est donc négatif. Avec  $\mathcal{E} = 10^4$  V/cm, on a  $v \simeq -1,5 \times 10^{-4}$  eV. La figure 23.10 récapitule ces résultats.

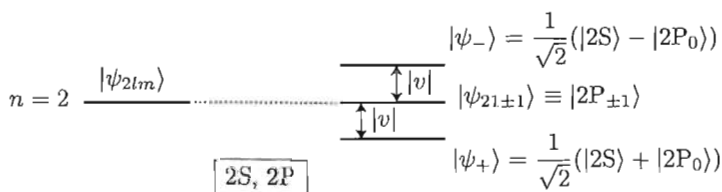


Figure 23.10: Levée de dégénérescence par un champ électrique pour la variété  $n = 2$  de l'hydrogène. Noter l'hybridation des états 2S et 2P, responsable de la contamination Stark et de la ruine de la métastabilité de l'état 2S par un champ électrique résiduel (voir Tome II, p. 1074).

Les états  $|\psi_{\pm}\rangle$  ont pour représentation ( $\rho = r/a_0$ ) :

$$\psi_{\pm}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{8\pi}}(2a_0)^{-3/2}[(2 - \rho) \mp z] e^{-\rho/2} ;$$

l'état  $|\psi_{+}\rangle$  a donc une accumulation de densité du côté  $z < 0$  (au contraire de  $|\psi_{-}\rangle$ , qui est son symétrique), et il est donc normal que ce soit lui qui ait l'énergie la plus basse.

Pour le niveau  $n = 3$ , l'analyse procède de la même façon ; le sous-espace est dégénéré 9 fois ; les arguments de symétrie révèlent que les seuls éléments de matrice non nuls sont :

$$v_{01} \stackrel{\text{déf}}{=} \langle \psi_{300} | V | \psi_{310} \rangle , \quad v_{12} \stackrel{\text{déf}}{=} \langle \psi_{310} | V | \psi_{320} \rangle ,$$

$$v_1 \stackrel{\text{déf}}{=} \langle \psi_{311} | V | \psi_{321} \rangle = \langle \psi_{31-1} | V | \psi_{32-1} \rangle ;$$

ils sont tous réels. Ordonnant la base comme :

$$|\psi_{300}\rangle \quad |\psi_{310}\rangle \quad |\psi_{320}\rangle \quad |\psi_{311}\rangle \quad |\psi_{321}\rangle \quad |\psi_{310}\rangle \quad |\psi_{31-1}\rangle \quad |\psi_{32-1}\rangle \quad |\psi_{322}\rangle \quad |\psi_{32-2}\rangle$$

la matrice de  $V_{\text{ap}}$  est :

$$V_{\text{ap}} = \begin{bmatrix} 0 & v_{01} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ v_{01} & 0 & v_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & v_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & v_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & v_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & v_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} .$$

Cette matrice est elle-même diagonale par blocs ; les deux états  $|\psi_{32\pm 2}\rangle$  sont isolés. Le bloc  $3 \times 3$  conduit à l'équation caractéristique :

$$\Delta E(\Delta E - v_{01}^2 - v_{12}^2) = 0 \quad \iff \quad \Delta E = 0, \pm \sqrt{v_{01}^2 + v_{12}^2} .$$

On pose  $\cos \alpha = v_{01}(v_{01}^2 + v_{12}^2)^{-1/2}$ ,  $\sin \alpha = v_{12}(v_{01}^2 + v_{12}^2)^{-1/2}$ . Le vecteur propre associé à  $\Delta E = 0$  est  $|\psi_{00}\rangle \stackrel{\text{déf}}{=} -\sin \alpha |\psi_{300}\rangle + \cos \alpha |\psi_{320}\rangle$  : sa correction est nulle au premier ordre en conséquence du fait que ces deux vecteurs ne sont pas couplés directement mais par l'intermédiaire de  $|\psi_{310}\rangle$ . Ceux associés à  $\pm \sqrt{v_{01}^2 + v_{12}^2}$  sont :

$$|\psi_{0+}\rangle \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{1}{\sqrt{2}}(\cos \alpha |\psi_{300}\rangle + |\psi_{310}\rangle + \sin \alpha |\psi_{320}\rangle) ,$$

$$|\psi_{0-}\rangle \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{1}{\sqrt{2}}(\cos \alpha |\psi_{300}\rangle - |\psi_{310}\rangle + \sin \alpha |\psi_{320}\rangle) .$$

Pour les deux autres blocs  $2 \times 2$ , les corrections sont à chaque fois  $\pm v_1$  et donnent les deux vecteurs propres  $|\psi_{1\pm}\rangle \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_{31m}\rangle \pm |\psi_{32m}\rangle)$ .

Les fonctions radiales sont ( $\rho = r/a_0$ ):

$$R_{30} = \frac{2a_0^{-3/2}}{3\sqrt{3}} \left(1 - \frac{2\rho}{3} + \frac{2\rho^2}{27}\right) e^{-\rho/3} ,$$

$$R_{31} = \frac{8a_0^{-3/2}}{27\sqrt{6}} \rho \left(1 - \frac{\rho}{6}\right) e^{-\rho/3}, \quad R_{32} = \frac{4a_0^{-3/2}}{81\sqrt{3}} \rho^2 e^{-\rho/3}.$$

Les premières harmoniques sphériques sont :

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_{1\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi},$$

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \theta, \quad Y_{2\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}.$$

L'intégration se fait suivant  $\int_0^{+\infty} r^2 dr \int_0^\pi 2\pi \sin \theta d\theta$  puisque la dépendance en  $\phi$  disparaît à chaque fois, soit  $2\pi a_0^3 \int_0^{+\infty} \rho^2 d\rho \int_0^\pi \sin \theta d\theta$ , et avec  $z = \rho \cos \theta$ . En conséquence, on a, omettant pour l'instant le facteur  $-e\mathcal{E}a_0$  :

$$\langle \psi_{300} | V | \psi_{310} \rangle \rightarrow \frac{4\sqrt{2}}{81\sqrt{3}} \int_0^{+\infty} d\rho \rho^4 \left(1 - \frac{2\rho}{3} + \frac{2\rho^2}{27}\right) \left(1 - \frac{\rho}{6}\right) e^{-2\rho/3} \int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos^2 \theta =$$

$$\frac{4\sqrt{2}}{81\sqrt{3}} \times \frac{-2187}{8} \times \frac{2}{3} = -\frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}} \iff v_{01} = +\frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}} e\mathcal{E}a_0$$

$$\langle \psi_{310} | V | \psi_{320} \rangle \rightarrow \frac{4\sqrt{5}}{2187\sqrt{3}} \int_0^{+\infty} d\rho \rho^6 \left(1 - \frac{\rho}{6}\right) e^{-2\rho/3} \int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos^2 \theta (3 \cos^2 \theta - 1) =$$

$$\frac{4\sqrt{5}}{2187\sqrt{3}} \times \frac{-295245}{32} \times \frac{8}{15} = -\frac{3\sqrt{15}}{32} \iff v_{12} = +\frac{3\sqrt{15}}{32} e\mathcal{E}a_0$$

$$\langle \psi_{311} | V | \psi_{321} \rangle \rightarrow \frac{4\sqrt{10}}{2187\sqrt{3}} \int_0^{+\infty} d\rho \rho^6 \left(1 - \frac{\rho}{6}\right) e^{-2\rho/3} \int_0^\pi d\theta \sin^3 \theta \cos^2 \theta =$$

$$\frac{4\sqrt{10}}{2187\sqrt{3}} \times \frac{-295245}{32} \times \frac{4}{15} = -\frac{3\sqrt{15}}{32\sqrt{2}} \iff v_1 = +\frac{3\sqrt{15}}{32\sqrt{2}} e\mathcal{E}a_0.$$

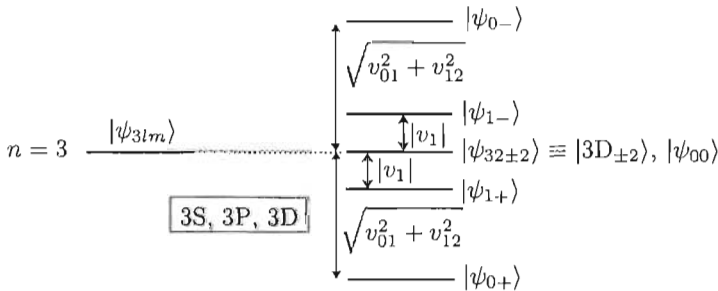


Figure 23.11: Levée de dégénérescence par un champ électrique pour la variété  $n = 3$  de l'hydrogène. Les notations sont précisées dans le texte.

On en déduit :

$$\sqrt{v_{01}^2 + v_{12}^2} = \frac{3\sqrt{111}}{32} |e| \mathcal{E} a_0 = \sqrt{\frac{74}{5}} |v_1|, \quad \cos \alpha = -4\sqrt{\frac{2}{37}}, \quad \sin \alpha = -\sqrt{\frac{5}{37}}.$$

Tous les éléments de matrice étant négatifs, on retrouve bien, tout comme pour  $n = 2$ , que les combinaisons  $\pm$  des vecteurs propres correspondent à des corrections  $\mp$  pour l'énergie, traduisant l'accumulation de densité du côté des  $z$  négatifs (voir fig. 23.11).

### 23.9 Effet de taille finie du noyau

Pour un atome lourd, on peut admettre, à une bonne approximation, qu'un électron de la couche K est soumis essentiellement au seul champ du noyau de charge  $Z|e|$ . Pour tenir compte de l'effet de taille finie du noyau, de rayon<sup>20</sup>  $r_0$ , on admet que le champ du noyau est celui d'une distribution de charge positive continue répartie uniformément dans la sphère de rayon  $r_0$ .

1. Trouver l'énergie potentielle de l'électron K,  $V(r)$ ,  $\forall r$ .
2.  $V_C(r)$  désignant le terme coulombien pur, on pose :

$$W(r) = V(r) - V_C(r), \tag{23.45}$$

et on traite  $W(r)$  par perturbation. Écrire l'expression de  $W(r)$ .

Expliquer le mode de calcul au premier ordre pour un niveau  $n$  quelconque. Montrer que :

$$\langle \psi_{nlm} | W | \psi_{n'l'm'} \rangle = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \int_0^{r_0} r^2 dr [R_{nl}(r)]^2 W(r). \tag{23.46}$$

3. L'échelle typique de variation de  $R_{nl}$  est  $na_0$ . En utilisant le fait que  $r_0 \ll a_0$ , calculer approximativement l'intégrale radiale et en déduire la correction d'énergie :

$$\Delta E_{nl} = +\delta_{l0} \frac{2\pi}{5} Z e'^2 r_0^2 |\psi_{n00}(0)|^2. \tag{23.47}$$

===== ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? =====

1. Avec l'hypothèse que le noyau contient une distribution de charge positive continue répartie uniformément dans la sphère de rayon  $r_0$ , le champ électrostatique qui en résulte est à symétrie sphérique :  $\vec{E}(\vec{r}) = E(r) \frac{\vec{r}}{r}$  ;  $Q(r)$  étant la charge contenue dans la sphère de rayon  $r$ , le théorème de Gauss permet d'écrire :

$$4\pi r^2 E(r) = \frac{1}{\epsilon_0} Q(r) ;$$

<sup>20</sup> $r_0$  est de l'ordre de quelques fermis (1 F =  $10^{-15}$  m). Par ailleurs, on rappelle que  $Y_{00} = (4\pi)^{-1/2}$ .

la charge étant uniformément répartie, on a  $Q(r) \propto r^3$ , et comme  $Q(r_0) = Z|e|$ , il vient  $Q(r) = Z|e|(\frac{r}{r_0})^3$ , d'où  $E(r) = \frac{Z|e|}{4\pi\epsilon_0} \frac{r}{r_0^3}$ . Le potentiel  $U(r)$  s'en déduit par  $U(r) = -\int E(r)dr = -\frac{Z|e|}{8\pi\epsilon_0} \frac{r^2}{r_0^3} + C^{\text{ste}}$  : c'est un potentiel harmonique, tout comme dans le modèle d'atome en *pancake* de Thomson (voir Tome I, section 1.4). L'énergie potentielle de l'électron est alors  $V(r) = eU(r)$ , soit :

$$V(r) = \frac{Ze'^2}{2r_0^3} r^2 + C .$$

La constante  $C$  est fixée si on garde la convention usuelle  $V(+\infty) = 0$  ; en effet, alors l'énergie potentielle de l'électron pour  $r \geq r_0$  est égale à  $-\frac{e'^2}{r}$  et la continuité exige :

$$\left( \frac{Ze'^2}{2r_0^3} r^2 + C \right)_{r=r_0} = -\frac{e'^2}{r_0} \iff C = -\frac{3Ze'^2}{2r_0} ,$$

d'où :

$$V(r) = \begin{cases} \frac{Ze'^2}{2r_0} \left[ \left( \frac{r}{r_0} \right)^2 - 3 \right] & \forall r \leq r_0 \\ -\frac{Ze'^2}{r} & \forall r \geq r_0 \end{cases}$$

2. Le potentiel  $W(r)$  à traiter en perturbation est donc :

$$W(r) = \begin{cases} \frac{Ze'^2}{2r_0} \left[ \left( \frac{r}{r_0} \right)^2 - 3 + 2\frac{r_0}{r} \right] & \forall r \leq r_0 \\ 0 & \forall r \geq r_0 \end{cases} .$$

Noter que  $W(r) \geq 0 \forall r \leq r_0$ , de sorte que la correction d'énergie sera positive. Pour un niveau  $n$ , qui est dégénéré  $n^2$  fois, il convient de diagonaliser la matrice de l'opérateur de perturbation projeté, donc trouver d'abord les éléments de matrice  $\langle \psi_{nlm} | W(r) | \psi_{n'l'm'} \rangle$ , avec  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$  et  $-l \leq m \leq +l$ ,  $-l' \leq m' \leq +l'$ . Compte tenu de la factorisation des fonctions propres  $\psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ , et du fait que la perturbation ne dépend que de  $r$ , on a :

$$\langle \psi_{nlm} | W(r) | \psi_{n'l'm'} \rangle = \langle R_{nl}Y_{lm} | W(r) | R_{n'l'}Y_{l'm'} \rangle = \langle R_{nl} | W(r) | R_{n'l'} \rangle \langle Y_{lm} | Y_{l'm'} \rangle ;$$

en raison de l'orthonormalisation des harmoniques sphériques, il vient :

$$\langle \psi_{nlm} | W(r) | \psi_{n'l'm'} \rangle = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \langle R_{nl} | W(r) | R_{nl} \rangle = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \int_0^{+\infty} r^2 dr R_{nl}^2(r) W(r)$$

La perturbation est donc complètement diagonale ; les éléments diagonaux donnent les corrections d'énergie au premier ordre,  $\Delta E_{nl} = \langle \psi_{nlm} | W(r) | \psi_{nlm} \rangle$ , évidemment indépendantes de  $m$ .

3. L'échelle typique de variation de  $R_{nl}$  est  $na_0$ , très grande devant  $r_0$  ; dit autrement, la fonction radiale est à variation *lente* dans l'espace, comparée à l'échelle de variation de  $W(r)$  et peut sans dommage être sortie de l'intégrale (de fait,  $W(r)$  agit comme une fonction de Dirac non normalisée) :

$$\int_0^{+\infty} r^2 dr R_{nl}^2(r) W(r) \simeq R_{nl}^2(0) \int_0^{+\infty} r^2 dr W(r) .$$

Il vient ainsi :

$$\Delta E_{nl} = \frac{Ze'^2}{2r_0} R_{nl}^2(0) \int_0^{r_0} \left[ \left(\frac{r}{r_0}\right)^2 - 3 + 2\frac{r_0}{r} \right] r^2 dr ;$$

l'intégrale vaut  $\frac{1}{5}$  d'où la correction  $\Delta E_{nl} = \frac{1}{10} Ze'^2 r_0^2 R_{nl}^2(0)$ , qui est nulle pour les états  $l \neq 0$ . Pour les états S,  $R_{n0}(0) = \sqrt{4\pi} \psi_{n00}(0)$  d'où finalement :

$$\Delta E_{nl} = \delta_{l0} \frac{2\pi}{5} Ze'^2 r_0^2 |\psi_{n00}(0)|^2$$

C'est essentiellement le produit de  $\frac{4\pi}{3} r_0^3 |\psi_{n00}(0)|^2$ , ordre de grandeur de la probabilité de trouver l'électron à l'intérieur du noyau, par  $-\frac{Ze'^2}{r_0}$ , énergie typique de l'électron à une distance  $\sim r_0$ . Connaissant  $R_{n0}(0) = \sqrt{\frac{4}{n^3 a_0^3}}$ , on a aussi :

$$\Delta E_{nl} = \delta_{l0} \frac{2Ze'^2 r_0^2}{5n^3 a_0^3}$$

Tout naturellement, cette correction décroît très vite pour les états excités. Noter aussi qu'elle présente une variation isotopique par  $r_0$  bien sûr, mais aussi en raison de la dépendance de  $a_0$  par rapport au nombre  $A$  de nucléons puisque, en toute rigueur, c'est la masse réduite  $\mu$  qui intervient dans l'échelle atomique typique représentée par  $a_0$ . En ordre de grandeur,  $\frac{\Delta E_{nl}}{E_n} \sim \left(\frac{r_0}{a_0}\right)^2 \sim 5 \times 10^{-9}$ .

## 23.10 Rôle du continuum pour la correction du second ordre

En toute rigueur, la formule donnant la correction d'énergie au second ordre doit également contenir une somme sur les états non-liés, quand ils existent. Cet exercice, fort académique comme on pourra en juger, montre explicitement l'erreur qui peut être commise quand on oublie ce fait [36].

1. Pour une particule de masse  $m$ , trouver tous les états, liés et non-liés, d'un puits de Dirac attractif  $-g\delta(x)$  à une dimension ( $g > 0$ ).
2. On ajoute à ce puits la perturbation  $V(x) = \lambda\delta(x)$ , avec  $|\lambda| \ll g$ .

Calculer les corrections d'énergie au premier et second ordre pour l'état lié. Comparer à la solution exacte et commenter.

===== ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? =====

La formule donnant la correction d'énergie au second ordre contient une sommation sur tous les états propres du Hamiltonien non perturbé ; de ce fait, elle doit inclure les états non liés, quand il en existe. Cet exercice, fort académique comme on pourra en juger, montre explicitement l'erreur qui peut être commise quand on oublie ce fait.

1. Pour une particule de masse  $m$  en présence d'un puits de Dirac attractif<sup>21</sup>  $-g\delta(x)$  à une dimension ( $g > 0$ ), il existe un seul état lié, d'énergie  $E_b = -\frac{mg^2}{2\hbar^2} \equiv -\frac{\hbar^2 k_b^2}{2m}$ ,  $k_b = \frac{mg}{\hbar^2} > 0$ , la fonction propre étant  $\psi_b(x) = \hbar^{-1} \sqrt{mg} e^{-mg|x|/\hbar^2}$ .

Les états non liés sont dégénérés deux fois, comme pour tout mouvement sur  $\mathbb{R}$  avec un Hamiltonien invariant par renversement du temps. Pour chaque valeur de l'énergie  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} > 0$  ( $k \geq 0$ ), il est commode d'introduire les deux états propres pair  $\psi_{sE}(x)$  et impair  $\psi_{aE}(x)$  :

$$\psi_{sE}(x) = A_s [(k + ik_b) e^{ik|x|} + (k - ik_b) e^{-ik|x|}] , \quad \psi_{aE}(x) = A_s \sin kx ;$$

en choisissant la normalisation  $\langle \psi_{sE} | \psi_{sE'} \rangle = \delta(k - k') = \langle \psi_{aE} | \psi_{aE'} \rangle$ , on a :

$$A_s = \frac{1}{\sqrt{4\pi(k^2 + k_b^2)}} , \quad A_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}} ,$$

étant entendu que toute fonction  $\psi_{sE}(x)$  est orthogonale à  $\psi_{aE'}(x)$  même si  $E' = E$ . Avec cette normalisation, les fonctions propres sont des *nombre*s (sans dimension) et, en particulier  $\psi_{sE}(0) = \frac{k}{\sqrt{\pi(k^2 + k_b^2)}}$ .

2. Si on ajoute à ce puits la perturbation  $V(x) = \lambda\delta(x)$ , avec  $|\lambda| \ll g$ , la correction d'énergie au premier ordre pour l'état lié est :

$$\Delta E_b^{(1)} = \langle \psi_b | \lambda\delta(x) | \psi_b \rangle = \lambda |\psi_b(0)|^2 = \lambda \frac{mg}{\hbar^2}$$

La correction d'énergie au second ordre pour l'état lié implique seulement les états non liés puisqu'il n'y a qu'un état lié : la correction du second ordre est uniquement due aux états du *continuum*<sup>22</sup> !

Tous les éléments de matrice de la perturbation entre  $|\psi_b\rangle$  et  $|\psi_{aE}\rangle$  sont nuls puisque  $\delta(x) \sin kx = 0$ . L'expression de la correction du second ordre est donc :

$$\begin{aligned} \Delta E_b^{(2)} &= \int_0^{+\infty} \frac{\langle \psi_b | \lambda\delta(x) | \psi_{sE} \rangle \langle \psi_{sE} | \lambda\delta(x) | \psi_b \rangle}{E_b - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} dk = \\ &= -\frac{2m\lambda^2}{\hbar^2} \int_0^{+\infty} \frac{|\psi_b(0)|^2 |\psi_{sE}(0)|^2}{k^2 + k_b^2} dk = -\frac{2\lambda^2 m^2 g}{\pi \hbar^4} \int_0^{+\infty} \frac{k^2}{(k^2 + k_b^2)^2} dk ; \end{aligned}$$

l'intégrale valant  $\frac{\pi}{4k_b}$ , il vient :

$$\Delta E_b^{(2)} = -\frac{m\lambda^2}{2\hbar^2}$$

Avec l'hypothèse  $g - \lambda > 0$ , la solution liée exacte est évidemment, :

$$\tilde{\psi}_b(x) = \hbar^{-1} \sqrt{m(g - \lambda)} e^{-m(g - \lambda)|x|/\hbar^2} , \quad \tilde{E}_b = -\frac{m(g - \lambda)^2}{2\hbar^2} .$$

<sup>21</sup>Voir Tome I, problème 15.6.5, et son corrigé.

<sup>22</sup>Il en va de même pour tout autre puits n'ayant qu'un seul état lié, quelle que soit la perturbation.

On voit que le terme linéaire en  $\lambda$  dans  $\tilde{E}_b$  coïncide avec la correction  $\Delta E_b^{(1)}$ , et que le terme quadratique coïncide avec  $\Delta E_b^{(2)}$ . Pour le problème analysé, la théorie de perturbation limitée au second ordre inclus fournit la réponse exacte (en fait l'énergie exacte est un polynôme du second degré par rapport au facteur perturbatif  $\lambda$ ), mais la correction du second ordre est *exclusivement* donnée par le *continuum* des états non liés.

### 23.11 Effet Zeeman en champ assez fort : croisements de niveaux ?

Il s'agit de traiter en détail l'action d'un champ magnétique sur les premiers niveaux de l'atome d'hydrogène et, en particulier, d'examiner l'évolution des niveaux dont les énergies se rapprochent les unes des autres quand le module du champ augmente à partir de zéro<sup>23</sup>. On prendra partout  $g_e \simeq 2$ .

1. En présence d'interaction spin-orbite, le Hamiltonien est  $H = H_0 + A(r)\vec{L}\cdot\vec{S}$  où :

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(r) \quad , \quad V(r) = -\frac{e'^2}{r} \quad , \quad A(r) = \frac{g_e}{4\mu^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \quad . \quad (23.48)$$

- (a) Le moment cinétique total  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  est une constante du mouvement (le vérifier). Quelles sont les valeurs possibles de  $j$  ?
- (b) En déduire au premier ordre la variation d'énergie  $\Delta E_{n,j}$  des états  $|njml1/2\rangle$  résultant du couplage spin-orbite.
- (c) Trouver la structure fine<sup>24</sup> du niveau 2P ( $n = 2, l = 1$ ).  $\alpha$  désignant la constante de structure fine et sachant que :

$$\langle R_{21} | A(r) | R_{21} \rangle = \frac{1}{48} \hbar^{-2} \alpha^4 \mu c^2 \quad , \quad (23.49)$$

calculer en eV et en MHz les déplacements d'énergie.

2. L'atome est maintenant soumis de surcroît à un petit champ magnétique  $\vec{B}$  dirigé le long de Oz. En délaissant les termes diamagnétiques, le Hamiltonien est :

$$H = H_0 + A(r)\vec{L}\cdot\vec{S} - \mu_B \hbar^{-1} (L_z + g_e S_z) \mathcal{B} \equiv H_0 + H' \quad \left( \mu_B = \frac{e\hbar}{2\mu} < 0 \right) \quad . \quad (23.50)$$

Le couplage Zeeman est traité comme une perturbation sur les niveaux de structure fine obtenus en 1. À l'aide du théorème de Wigner - Eckart, exprimer la variation

<sup>23</sup>Un autre exemple : les sous-niveaux hyperfins du fondamentale de l'ion  $\text{Be}^+$  (voir chapitre 21, section 21.1, fig. 21.2.

<sup>24</sup>Le calcul effectué ici doit être compris comme un simple exemple d'application de la théorie des perturbations. Le traitement complet de la structure fine doit incorporer d'autres corrections du même ordre de grandeur que celles considérées ici (voir [37], chapitre XII, C.3)



( $H_0$  est à symétrie sphérique et ne dépend pas du spin) d'où  $[\vec{L} + \vec{S}, H_0] = 0$  ; quant au terme  $\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2}(\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2)$ , on a :

$$2[\vec{L} \cdot \vec{S}, \vec{J}] = [\vec{J}^2, \vec{J}] - [\vec{L}^2, \vec{L} + \vec{S}] - [\vec{S}^2, \vec{L} + \vec{S}] = 0 ,$$

chacun des commutateurs de droite étant visiblement nul ; au total,  $[\vec{J}, H] = 0$ . Les valeurs possibles de  $j$  sont  $|l - \frac{1}{2}|, l + \frac{1}{2}$ , soit  $j = j_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} l \pm \frac{1}{2}$  si  $l \geq 1$  et  $j = \frac{1}{2}$  pour les états  $l = 0$ .

- (b) Au premier ordre, il faut projeter la perturbation  $V_{\text{magn}} \stackrel{\text{def}}{=} A(r)\vec{L} \cdot \vec{S}$  dans chaque sous espace dégénéré engendré par  $\{|\psi_{nlm_l}\rangle \otimes |m_s\rangle\} \equiv \{|nlm_l m_s\rangle\}$ ,  $0 \leq l \leq n-1, -l \leq m_l \leq +l, m_s = \pm \frac{1}{2}$ , de dimension égale à  $2n^2$ . Comme  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  ne sont pas des constantes du mouvement de  $H$ , cet opérateur est représenté sur la base  $\{|nlm_l m_s\rangle\}$  par une matrice non diagonale, qu'il conviendrait de diagonaliser après en avoir calculé les éléments. Il est beaucoup plus simple de remarquer d'emblée que  $V_{\text{magn}}$  commute avec  $\vec{J}^2, J_z, \vec{L}^2$  et  $\vec{S}^2$ , de sorte que, sur la base  $\{|njm_l 1/2\rangle\}$ , la matrice de cet opérateur est déjà diagonale. Ses éléments diagonaux donnent les corrections d'énergie au premier ordre, d'où :

$$\Delta E_{nj} = \frac{1}{2} \langle njm_l 1/2 | A(r)(\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2) | njm_l 1/2 \rangle ,$$

soit :

$$\Delta E_{nj} = \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}] \langle R_{nl} | A(r) | R_{nl} \rangle .$$

Cette correction est nulle pour les états  $s$  ( $l = 0$ ) puisqu'alors  $j = s = \frac{1}{2}$  :

$$\boxed{\Delta E_{n\frac{1}{2}} = 0}$$

Par ailleurs, compte tenu de la liaison entre  $l, s = \frac{1}{2}$  et  $j$ , ceci s'explique en :

$$\boxed{\Delta E_{nj} = \frac{\hbar^2}{2} \langle R_{nl} | A(r) | R_{nl} \rangle \times \begin{cases} l & \text{si } j = l + \frac{1}{2} \\ -(l+1) & \text{si } j = l - \frac{1}{2} \end{cases} \quad (l \geq 1)}$$

- (c) Pour le niveau  $n = 2, l = 1$  (2P) la structure fine<sup>26</sup> résulte des deux valeurs possibles  $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$  :

$$\Delta E_{2\frac{1}{2}} = -\hbar^2 \langle R_{21} | A(r) | R_{21} \rangle , \quad \Delta E_{2\frac{3}{2}} = +\frac{\hbar^2}{2} \langle R_{21} | A(r) | R_{21} \rangle ,$$

<sup>26</sup>Rappelons que le calcul effectué ici doit être compris comme un simple exemple d'application de la théorie des perturbations. Le traitement complet de la structure fine doit incorporer d'autres corrections du même ordre de grandeur que celles considérées ici (voir problème 20.6).

Toutefois, cet oubli est sans pertinence pour les questions analysées ici (portant essentiellement sur la variété 2P), puisque l'ensemble des corrections délaissées donne un déplacement *en bloc* des niveaux analysés (de  $\alpha^4 mc^2/32$ ), en conséquence du fait qu'elles ne dépendent pas de  $j$ .

d'où, sachant que  $\langle R_{21}|A(r)|R_{21}\rangle = \frac{1}{48}\hbar^{-2}\alpha^4\mu c^2$  avec  $g_e = 2$  :

$$\Delta E_{2\frac{1}{2}} = -\frac{1}{48}\alpha^4\mu c^2 \quad \Delta E_{2\frac{3}{2}} = +\frac{1}{96}\alpha^4\mu c^2$$

On constate que  $\sum_j g_j \Delta E_{2j} = 0$ , en conséquence du fait que la trace de la perturbation est nulle (la trace est un invariant, et elle est visiblement nulle sur la base  $\{nlm_l m_s\}$ ). Par ailleurs, la valeur de l'élément de matrice résulte de :

$$\langle R_{21}|A(r)|R_{21}\rangle = \frac{g_e e'^2}{4\mu^2 c^2} \int_0^{+\infty} r^2 dr \frac{1}{r^3} \left( \frac{1}{2\sqrt{6}a_0^3} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \right)^2 = \frac{g_e e'^2}{96\mu^2 c^2 a_0^3} .$$

Introduisant  $\Delta E_0 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\alpha^4}{96}\mu c^2$ , on a finalement :

$$E(2P_{1/2}) = E(2P) - 2\Delta E_0 \quad E(2P_{3/2}) = E(2P) + \Delta E_0$$

Numériquement, on a :

$$\Delta E_{2\frac{1}{2}} = -3,02 \times 10^{-5} \text{ eV} \simeq -7\,296 \text{ MHz}$$

$$\Delta E_{2\frac{3}{2}} \simeq 1,51 \times 10^{-5} \text{ eV} \simeq 3\,648 \text{ MHz}$$

Au total, l'écart entre les deux niveaux de structure fine est  $\simeq 11\,944$  MHz, soit environ  $0,365 \text{ cm}^{-1}$  : quoique des corrections du même ordre de grandeur ont été négligées, l'écart est préservé et rend donc bien compte du doublet  $H_\alpha$ . Dans l'approximation en cours, on a donc :

$$E_{2P_{1/2}} = -\frac{\alpha^2}{8}\mu c^2 \left(1 + \frac{\alpha^2}{6}\right) , \quad E_{2P_{3/2}} = -\frac{\alpha^2}{8}\mu c^2 \left(1 - \frac{\alpha^2}{12}\right) ,$$

et :

$$E_{2P_{3/2}} - E_{2P_{1/2}} = \frac{\alpha^4}{32}\mu c^2 \simeq 4,5 \times 10^{-5} \text{ eV} .$$

2. En présence d'un petit champ magnétique  $\vec{B}$  dirigé le long de Oz, et oubliant les termes diamagnétiques, le Hamiltonien est :

$$H = H_0 + A(r)\vec{L}\cdot\vec{S} - \mu_B \hbar^{-1}(L_z + g_e S_z)\mathcal{B} \equiv H_0 + H' \quad (\mu_B = \frac{e\hbar}{2\mu} < 0) .$$

À condition que le champ soit assez faible, le couplage Zeeman peut être traité comme une perturbation sur les niveaux de structure fine obtenus en 1. À l'intérieur d'un sous-espace de  $j$  donné, le théorème de Wigner - Eckart permet d'écrire :

$$\vec{L} + g_e \vec{S} = \frac{\langle (\vec{L} + g_e \vec{S}) \cdot \vec{J} \rangle_j}{\hbar^2 j(j+1)} \vec{J} ;$$

la quantité dans la moyenne est  $\frac{1}{2}[(1 + g_e)\vec{J}^2 + (1 - g_e)\vec{L}^2 - (1 - g_e)\vec{S}^2]$ , soit avec  $g_e \rightarrow 2$ ,  $\frac{3}{2}\vec{J}^2 - \frac{1}{2}\vec{L}^2 + \frac{1}{2}\vec{S}^2$ , d'où :

$$L_z + 2S_z = \left[ \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \right] J_z ;$$

on en déduit le déplacement d'énergie dû au champ :

$$\Delta E_{\text{Zeeman } m_J} = - \left[ \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \right] m \mu_B \mathcal{B} \equiv g_{l_s j} m |\mu_B| \mathcal{B}$$

où  $-j \leq m \leq +j$  et où  $g_{l_s j}$  est le facteur de Landé. Les déplacements Zeeman pour les deux multiplets en résultent :

$$\Delta E_{\text{Zeeman } m}(2P_{3/2}) = \frac{4}{3} m |\mu_B| \mathcal{B}, \quad m = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \quad (23.54)$$

$$\Delta E_{\text{Zeeman } m}(2P_{1/2}) = \frac{2}{3} m |\mu_B| \mathcal{B}, \quad m = \pm \frac{1}{2}. \quad (23.55)$$

Noter le signe de la correction selon le signe de  $m$  : quand  $\langle J_z \rangle = m\hbar > 0$ , le moment cinétique est dans la direction du champ mais, comme la charge de l'électron est négative, le moment magnétique de l'atome est anti-parallèle au champ – et inversement. Les valeurs  $m < 0$  correspondent donc à un moment magnétique orienté comme le champ, donc à une basse énergie. Par ailleurs, l'éclatement Zeeman est deux fois moindre pour  $j = \frac{1}{2}$  que pour  $j = \frac{3}{2}$  : plus le moment cinétique total est élevé, plus l'écart Zeeman est important, pour une valeur donnée du champ.

Avec  $\mathcal{B} = 10^{-2}$  T, on a  $|\mu_B| \mathcal{B} = 5,8 \times 10^{-7}$  eV. L'écart entre les deux niveaux en champ nul est  $E_{2P_{3/2}} - E_{2P_{1/2}} = \frac{\alpha^4}{32} mc^2 \simeq 4,5 \times 10^{-5}$  eV : les déplacements Zeeman sont, pour ce champ, très inférieurs au doublet de structure fine, de sorte que l'approximation utilisée est justifiée : elle traite indépendamment l'un de l'autre les deux multiplets  $2P_{1/2}$  et  $2P_{3/2}$ , ce qui est sensé si leur différence d'énergie reste grande par rapport aux déplacements Zeeman.

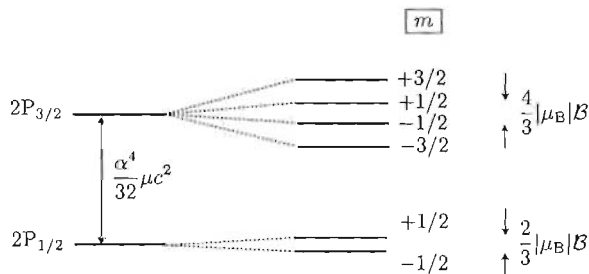


Figure 23.12: Sous-niveaux Zeeman pour le doublet de structure fine issu du terme spectral 2P de l'hydrogène.

Comme on vient de le discuter, la description précédente ne vaut pour les champs faibles,  $\lesssim 10^{-1}$  T : au-delà, les sous-niveaux Zeeman déduits du schéma en champ très faible peuvent en venir à se croiser, et tout doit être repris, en traitant conjointement, les deux multiplets  $2P_{1/2}$  et  $2P_{3/2}$ , ce qui revient à solidariser les états  $|j = 1 \pm \frac{1}{2}, m\rangle$ , étant entendu que  $m$  reste un bon nombre quantique. On va donc pouvoir définir un Hamiltonien effectif couplant les deux valeurs de  $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ , donc toujours se ramener à des problèmes au plus  $2 \times 2$ , définis dans les sous-espaces engendrés par  $|j = \frac{1}{2}, m\rangle, |j = \frac{3}{2}, m\rangle$ .

(a) On introduit maintenant le Hamiltonien effectif :

$$H'_{\text{eff}} = \frac{a}{2}(\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2) + b(J_z + S_z) ;$$

par identification avec  $H' = A(r)\vec{L}\cdot\vec{S} - \mu_B\hbar^{-1}(L_z + g_e S_z)\mathcal{B}$  avec  $g_e = 2$ , on voit que :

$$a = \langle R_{21}|A(r)|R_{21}\rangle = \frac{1}{48\hbar^2}\alpha^4\mu c^2 \equiv 2\hbar^{-2}\Delta E_0, \quad b = -\hbar^{-1}\mu_B\mathcal{B} > 0.$$

(b)  $S_z$  commute avec  $J_z$  mais pas avec  $\vec{J}^2$  ; on a donc *a priori* :

$$\langle jm|S_z|jm'\rangle = 0 \text{ si } m \neq m', \quad \langle jm|S_z|j'm\rangle \neq 0.$$

(c) Le sous-espace effectif est de dimension 6, engendré par les vecteurs  $|jm\rangle$  :

$$|\frac{3}{2} \pm \frac{3}{2}\rangle, |\frac{3}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle, |\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle.$$

Les deux vecteurs  $|\frac{3}{2} \pm \frac{3}{2}\rangle$  sont complètement découplés ; on a :

$$\begin{aligned} \langle \frac{3}{2} \pm \frac{3}{2} | H'_{\text{eff}} | \frac{3}{2} \pm \frac{3}{2} \rangle &= \frac{a\hbar^2}{2} \left[ \frac{3}{2} \left( \frac{3}{2} + 1 \right) - 1(1+1) - \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) \right] \pm \frac{3}{2} b\hbar + \\ & b \langle \frac{3}{2} \pm \frac{3}{2} | S_z | \frac{3}{2} \pm \frac{3}{2} \rangle ; \end{aligned}$$

le dernier élément de matrice se trouve de suite en notant que la composante maximum  $m = \pm \frac{3}{2}$  est forcément également propre de  $S_z$  avec la valeur propre  $\pm \frac{\hbar}{2}$ , d'où :

$$\langle \frac{3}{2} \pm \frac{3}{2} | H'_{\text{eff}} | \frac{3}{2} \pm \frac{3}{2} \rangle = \frac{a\hbar^2}{2} \pm 2b\hbar$$

et finalement :

$$\boxed{E(2P_{3/2})_{m=\pm 3/2} = E(2P) + \Delta E_0 \pm 2|\mu_B\mathcal{B}|}$$

Ces énergies sont inchangées par rapport au traitement en champ faible, puisque  $\Delta E_{\text{Zeeman } m=3/2}(2P_{3/2}) = \frac{4}{3}\frac{3}{2}|\mu_B\mathcal{B}| = 2|\mu_B\mathcal{B}|$ .

- (d) Il reste à diagonaliser dans les sous-espaces  $(|\frac{3}{2}m\rangle, |\frac{1}{2}m\rangle)$ ,  $m = \pm\frac{1}{2}$ , qui se correspondent par renversement du temps : il suffit donc de le faire dans l'un des deux. Pour cela, il faut calculer les éléments de matrice  $\langle jm|H'_{\text{eff}}|j'm\rangle$ ,  $j$  et  $j'$  prenant chacun les deux valeurs  $\frac{1}{2}$  et  $\frac{3}{2}$ . On a d'abord :

$$\langle jm|\frac{a}{2}(\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2) + bJ_z|j'm\rangle = \frac{a\hbar^2}{2} [j(j+1) - \frac{11}{4}] \delta_{jj'} + bm\hbar\delta_{jj'}.$$

Il faut maintenant trouver  $\langle jm|S_z|j'm\rangle$ , ce que l'on peut faire en exprimant  $|jm\rangle \equiv |jmls\rangle$  avec  $l = 1$  et  $s = 1/2$  en fonction des vecteurs propres  $|lsm_l m_s\rangle$ . Il suffit pour cela d'appliquer les techniques déjà employées à plusieurs reprises, notamment à propos de la somme de deux moments cinétiques. On a :

$$|jm\rangle \equiv |\frac{3}{2}\frac{3}{2}\rangle = |1\frac{1}{2}1\frac{1}{2}\rangle \equiv |lsm_l m_s\rangle,$$

de sorte que :

$$J_-|\frac{3}{2}\frac{3}{2}\rangle = (L_- + S_-)|1\frac{1}{2}1\frac{1}{2}\rangle \iff \hbar\sqrt{3}|\frac{3}{2}\frac{1}{2}\rangle = \hbar\sqrt{2}|1\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\rangle + \hbar|1\frac{1}{2}1-\frac{1}{2}\rangle,$$

d'où l'on tire  $|\frac{3}{2}\frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(\sqrt{2}|1\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\rangle + |1\frac{1}{2}1-\frac{1}{2}\rangle)$  puis, par orthogonalité :

$$|\frac{1}{2}\frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(-|1\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\rangle + \sqrt{2}|1\frac{1}{2}1-\frac{1}{2}\rangle).$$

On en déduit :

$$\langle \frac{3}{2}\frac{1}{2}|S_z|\frac{3}{2}\frac{1}{2}\rangle = \frac{\hbar}{6} = -\langle \frac{1}{2}\frac{1}{2}|S_z|\frac{1}{2}\frac{1}{2}\rangle, \quad \langle \frac{3}{2}\frac{1}{2}|S_z|\frac{1}{2}\frac{1}{2}\rangle = -\frac{\hbar}{2},$$

puis la matrice à diagonaliser pour  $m = +\frac{1}{2}$  :

$$\Delta E_0 \begin{bmatrix} 1 + 2\beta & -\sqrt{2}\beta \\ -\sqrt{2}\beta & -2 + \beta \end{bmatrix}, \quad \beta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{2b}{3a\hbar} = \frac{|\mu_B|\mathcal{B}}{3\Delta E_0}.$$

Les deux valeurs propres sont  $\lambda\Delta E_0$  où  $\lambda$  est racine de :

$$\begin{vmatrix} 1 + 2\beta - \lambda & -\sqrt{2}\beta \\ -\sqrt{2}\beta & -2 + \beta - \lambda \end{vmatrix} = 0,$$

et ont pour expression<sup>27</sup> :

$$E_{\pm, m=+1/2} = \frac{1}{2} \left( -1 + 3\beta \pm 3\sqrt{1 + 2\beta/3 + \beta^2} \right) \Delta E_0$$

Pour avoir les valeurs propres associées au sous-espace  $m = -\frac{1}{2}$ , il suffit de changer  $\beta$  en  $-\beta$  dans l'expression ci-dessus :

$$E_{\pm, m=-1/2} = \frac{1}{2} \left( -1 - 3\beta \pm 3\sqrt{1 - 2\beta/3 + \beta^2} \right) \Delta E_0$$

<sup>27</sup>Retenir qu'un élément *non-diagonal* linéaire en  $\mathcal{B}$  produit une correction du *second ordre* (quadratique en  $\mathcal{B}$ ).

(e) La variation des énergies en fonction du champ magnétique est reportée sur la figure 23.13. L'approximation utilisée en 2 se retrouve en effectuant un développement limité des  $E_{\pm, m=\pm 1/2}$  pour  $\beta \ll 1$  ; on trouve ainsi :

$$E_{+, m=+1/2} \simeq \Delta E_0 + \frac{2}{3} |\mu_B| \mathcal{B} ,$$

dont la correction Zeeman correspond à (23.55) avec  $m = +\frac{1}{2}$ , et :

$$E_{-, m=+1/2} \simeq -2\Delta E_0 + \frac{1}{3} |\mu_B| \mathcal{B} ,$$

qui correspond à (23.54), toujours avec  $m = +\frac{1}{2}$ . Les solutions  $E_{+, m}$  et  $E_{-, m}$  tendent donc respectivement vers les composantes  $m$  des deux multiplets  $2P_{3/2}$  et  $2P_{1/2}$  respectivement.

À l'inverse, en champ très fort ( $\beta \gg 1$ ), on a :

$$E_{+, m=+1/2} \simeq |\mu_B| \mathcal{B} + 2 \frac{\Delta E_0}{|\mu_B| \mathcal{B}} , \quad E_{-, m=+1/2} \simeq -\Delta E_0 - 2 \frac{\Delta E_0}{|\mu_B| \mathcal{B}} ,$$

$$E_{+, m=-1/2} \simeq -\Delta E_0 + 2 \frac{\Delta E_0}{|\mu_B| \mathcal{B}} , \quad E_{-, m=+1/2} \simeq -|\mu_B| \mathcal{B} - 2 \frac{\Delta E_0}{|\mu_B| \mathcal{B}} ,$$

avec toujours, pour les branches extrêmes :

$$E(2P_{3/2})_{m=\pm 3/2} = \Delta E_0 \pm 2 |\mu_B| \mathcal{B} .$$

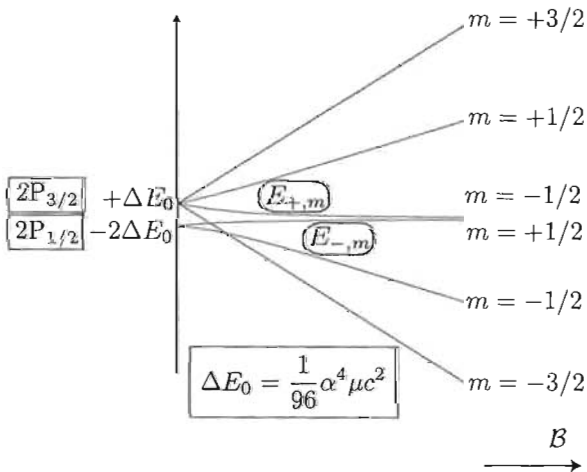


Figure 23.13: Sous-niveaux Zeeman pour le doublet de structure fine issu du terme spectral 2P de l'hydrogène.

Les deux branches  $E_{-,m=+1/2}$  et  $E_{+,m=-1/2}$  tendent donc l'une vers l'autre à fort champ. On note que pour les champs intenses, on se retrouve quasiment avec un moment cinétique effectif *entier*  $J_{\text{eff}} = 2$  puisqu'il n'existe plus de fait que 5 branches presque équidistantes, d'énergies voisines de  $m_{\text{eff}}|\mu_B|\mathcal{B}$  avec  $m_{\text{eff}} = 0, \pm 1, \pm 2$  : fermion en champ faible, l'atome devient un quasi-boson en champ intense. Réalisant que le champ *écrase* l'atome dans le plan perpendiculaire et le rend quasi-bidimensionnel, on peut soupçonner un lien avec les particularités physiques de la dimension  $D = 2$ , comme celles brièvement discutées dans le Tome II (section 22.2, Remarque 5). Enfin, et s'agissant de champ intense, il convient de revenir sur l'oubli des termes diamagnétiques, donnés en ordre de grandeur par  $\frac{e^2\mathcal{B}^2 a_0^2}{8\mu}$  ; ils deviennent comparables au terme Zeeman pour un champ  $\mathcal{B}_c$  tel que :

$$\frac{e^2\mathcal{B}_c^2 a_0^2}{8\mu} \gtrsim \frac{|e|\hbar}{2\mu} \mathcal{B}_c \iff \mathcal{B}_c \gtrsim \frac{\hbar}{|e|a_0^2} \simeq 24 \times 10^3 \text{ T} ;$$

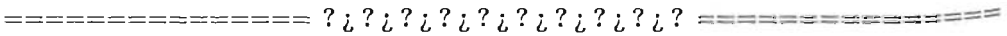
on est loin du compte dans les conditions usuelles du laboratoire...

Dans l'approximation considérée dans cette partie 3, seuls les niveaux ayant des  $m$  différents ont la possibilité de se croiser puisque le Hamiltonien a tous ses éléments de matrice nuls entre deux états ayant des  $m$  différents. Les états qui auraient pu donner lieu à un croisement évité,  $|\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$  et  $|\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$  (et de même pour  $|\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$  et  $|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ ) ne sont pas de fait en situation de devoir s'éviter puisqu'ils restent à distance l'un de l'autre :  $|\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$  fait barrage à  $|\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle -$ , qui d'ailleurs lui rend la pareille - dans sa montée vers  $|\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$ .

### 23.12 Atome d'hydrogène dans deux champs croisés

Un atome d'hydrogène dans l'état  $n = 2$  est plongé dans deux champs électrique  $\vec{\mathcal{E}}$  et magnétique  $\vec{\mathcal{B}}$  perpendiculaires, tous deux uniformes et constants. On prend la direction de  $\vec{\mathcal{B}}$  comme axe de quantification  $Oz$ , et on notera  $g_e$  le facteur anormal de l'électron.

1. Former le Hamiltonien complet.
2. Pourquoi est-il possible d'étudier indépendamment l'un de l'autre les deux sous-espaces  $m_s = \pm \frac{1}{2}$  ? Dans la suite, on ne considère que les états ayant  $m_s = +\frac{1}{2}$ .
3. Calculer, au premier ordre, les déplacements d'énergie induits par les deux champs dans les trois cas suivants :
  - (a) couplages électrique et magnétique du même ordre de grandeur ;
  - (b) couplage électrique très petit devant le couplage magnétique ;
  - (c) couplage magnétique très petit devant le couplage électrique.



1. Prenant  $\vec{\mathcal{E}}$  le long de  $Ox$ , et omettant le terme diamagnétique très petit, le Hamiltonien est :

$$H = H_0 - e\mathcal{E}x - \frac{e}{2\mu}(L_z + g_e S_z)\mathcal{B} \quad ,$$

$H_0$  étant le Hamiltonien  $\frac{\vec{p}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r}$ , d'états propres  $|nlm_l m_s\rangle$ .

2. Le Hamiltonien  $H$  commute avec  $S_z$ , de sorte que deux sous-espaces ayant des  $m_s$  différents ne sont pas couplés par  $H$  :

$$\langle nlm_l m_s | [H, S_z] | n'l' m'_l m'_s \rangle = 0 \quad \iff \quad (m'_s - m_s) \langle nlm_l m_s | H | n'l' m'_l m'_s \rangle = 0 \quad ;$$

quand  $m_s \neq m'_s$ , on en déduit  $\langle nlm_l m_s | H | n'l' m'_l m'_s \rangle = 0$ , ce que l'on peut traduire en général par :

$$H = H_{\uparrow} \oplus H_{\downarrow} \quad .$$

3. Dans la suite, on considère exclusivement la variété dégénérée  $n = 2$  réduite à  $m_s = +\frac{1}{2}$  ; elle est de dimension 4, associée aux termes spectraux 2S et 2P. Il convient donc de trouver la matrice de la perturbation projetée dans ce sous-espace, soit de calculer les éléments de matrice  $\langle 2lm_l m_s | L_z + 2S_z | 2l' m'_l m_s \rangle$  et  $\langle 2lm_l m_s | x | 2l' m'_l m_s \rangle$ , avec  $m_s = +\frac{1}{2}$  partout. On a :

$$\langle 2lm_l m_s | L_z + 2S_z | 2l' m'_l m_s \rangle = (m_l + 2m_s) \hbar \delta_{ll'} \delta_{m_l m'_l} = (m_l + 1) \hbar \delta_{ll'} \delta_{m_l m'_l} \quad .$$

En ce qui concerne  $\langle 2lm_l m_s | x | 2l' m'_l m_s \rangle$ , on remarque que,  $x$  étant impair, l'élément de matrice est nul si  $l$  et  $l'$  sont de même parité :  $x$  couple les termes S et P, et est identiquement nul dans chacun des sous-espaces. Il suffit donc de calculer  $\langle 21m_l m_s | x | 100m_s \rangle$ , sachant que  $x = r \cos \phi \sin \theta$  s'exprime en fonction des harmoniques sphériques  $Y_{1\pm 1}$  :

$$Y_{1\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi} \quad \iff \quad x = r \sqrt{\frac{2\pi}{3}} (-Y_{1+1} + Y_{1-1}) \quad ;$$

on en déduit :

$$\langle 21m_l m_s | x | 100m_s \rangle = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \langle R_{10} Y_{00} | r (-Y_{1+1} + Y_{1-1}) | R_{21} Y_{1m_l} \rangle \quad .$$

Les variables se séparent et on obtient le produit d'intégrales :

$$\langle 21m_l m_s | x | 100m_s \rangle = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \langle R_{10} | r | R_{21} \rangle \langle Y_{00} | (-Y_{1+1} + Y_{1-1}) | Y_{1m_l} \rangle \quad .$$

$Y_{00}$  étant une constante, égale à  $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ , l'intégrale angulaire est  $\frac{1}{\sqrt{4\pi}} (-\delta_{m_l 1} + \delta_{m_l -1})$ . Avec  $R_{20} = (2a_0^3)^{-1/2} (1 - \frac{\rho}{2}) e^{-\rho/2}$ ,  $R_{21} = \frac{1}{2a_0^{3/2}} \rho e^{-\rho/2}$ , ( $\rho = r/a_0$ ), l'intégrale radiale est :

$$\frac{1}{2\sqrt{12}} a_0 \int_0^{+\infty} \rho^4 d\rho (1 - \frac{1}{2}\rho) e^{-\rho} = -3\sqrt{3} \quad .$$

Il vient donc  $\langle 21m_l m_s | x | 100m_s \rangle = -\frac{3a_0}{\sqrt{2}} (-\delta_{m_l 1} + \delta_{m_l -1}) \equiv -x_0 (-\delta_{m_l 1} + \delta_{m_l -1})$ .

Avec ces résultats, la matrice de la perturbation sur la base  $|200\frac{1}{2}\rangle, |211\frac{1}{2}\rangle, |21-1\frac{1}{2}\rangle, |210\frac{1}{2}\rangle$  est ( $\omega_L \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{|e|\mathcal{B}}{2\mu}$ ,  $v \stackrel{\text{déf}}{=} e\mathcal{E}x_0$ ) :

$$\begin{bmatrix} \hbar\omega_L & -v & v & 0 \\ -v & 2\hbar\omega_L & 0 & 0 \\ v & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \hbar\omega_L \end{bmatrix} .$$

L'état  $|210\frac{1}{2}\rangle$  étant découplé, sa correction d'énergie au premier ordre est simplement  $\hbar\omega_L$ .

- (a) Quand les couplages électrique et magnétique sont du même ordre de grandeur, il faut diagonaliser le sous-bloc 3 × 3 de la matrice ci-dessus ; l'équation caractéristique est :

$$(\lambda - \hbar\omega_L)(\lambda^2 - 2\hbar\omega_L\lambda - 2v^2) = 0 ,$$

dont les racines sont :

$$\boxed{E_0(\mathcal{E}, \mathcal{B}) = \hbar\omega_L , \quad E_{\pm}(\mathcal{E}, \mathcal{B}) = \hbar\omega_L \pm \sqrt{(\hbar\omega_L)^2 + 2v^2}} \quad (23.56)$$

On obtient *in fine* une levée partielle de dégénérescence, le niveau déplacé de  $\hbar\omega_L$  étant dégénéré deux fois.

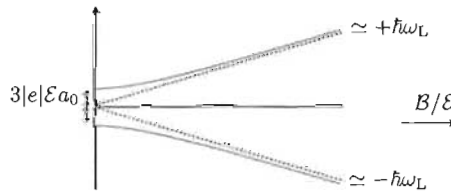


Figure 23.14: Éclatement du terme spectral 2P de l'hydrogène dans deux champs croisés.

- (b) Si le couplage électrique très petit devant le couplage magnétique,  $|v| \ll \hbar\omega_L$ , le traitement perturbatif exige de préciser d'abord la dégénérescence quand  $v = 0$  :  $|200\frac{1}{2}\rangle$  et  $|210\frac{1}{2}\rangle$  ont la même énergie  $\hbar\omega_L$  et doivent donc être considérés conjointement. Cependant, la matrice de  $-e\mathcal{E}x$  est identiquement nulle dans ce sous-espace ; il n'y a donc pas de correction électrique au premier ordre pour ces deux états :  $E_0(\mathcal{E}, \mathcal{B}) = \hbar\omega_L$ . Les deux autres états n'étant pas dégénérés, seuls les éléments diagonaux de  $-e\mathcal{E}x$  sont à considérer, mais ils sont nuls par parité :  $E_{\pm}(\mathcal{E}, \mathcal{B}) = \hbar\omega_L \pm \mathcal{O}(\mathcal{E}^2)$ .

Au total, dans cette situation, il n'y a pas de correction au premier ordre en  $\mathcal{E}$ , un résultat qui se voit sur les expressions "exactes" (23.56). On note à nouveau qu'un élément *non-diagonal* linéaire produit une correction (au moins) quadratique.

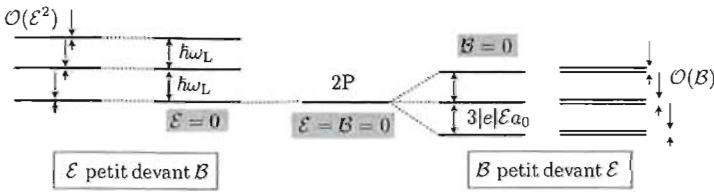


Figure 23.15: Éclatement du terme spectral 2P de l'hydrogène dans deux champs croisés, quand l'un des deux est très petit devant l'autre ; à gauche, corrections Stark sur les sous-niveaux Zeeman. À droite, déplacements Zeeman des niveaux Stark.

- (c) Dans le cas opposé, couplage magnétique très petit devant le couplage électrique,  $\hbar\omega_L \ll |v|$ , il convient d'abord de diagonaliser  $H_0 - eE\mathcal{X}$ , toujours en se restreignant à la variété  $n = 2$ , soit de trouver les valeurs et vecteurs propres de la matrice :

$$\begin{bmatrix} 0 & -v & v & 0 \\ -v & 0 & 0 & 0 \\ v & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} .$$

Les valeurs propres s'obtiennent à partir de (23.56) en y faisant  $\omega_L = 0$  :

$$E_0(\mathcal{E}, 0) = 0 , \quad E_{\pm}(\mathcal{E}, 0) = \pm\sqrt{2}v .$$

La valeur propre nulle est dégénérée deux fois ; le sous-espace propre correspondant est engendré par  $|210\frac{1}{2}\rangle$ ,  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|211\frac{1}{2}\rangle + |21-1\frac{1}{2}\rangle)$ . Dans ce sous-espace,  $\hbar^{-1}(L_z + 2S_z)$  est la matrice identité, de sorte que la correction est la même pour ces deux états, soit  $\hbar\omega_L$ .

Les deux valeurs propres à l'ordre zéro en  $\mathcal{B}$ ,  $\pm\sqrt{2}v$  sont associées aux vecteurs propres d'ordre zéro  $|E_{\pm}(\mathcal{E}, 0)\rangle = \frac{1}{2}(\pm\sqrt{2}|200\frac{1}{2}\rangle + |211\frac{1}{2}\rangle - |21-1\frac{1}{2}\rangle)$  ; comme elles ne sont pas dégénérées, la correction au premier ordre est donnée par l'élément diagonal  $\langle E_{\pm}(\mathcal{E}, 0) | -\frac{e}{2\mu}(L_z + 2S_z)\mathcal{B} | E_{\pm}(\mathcal{E}, 0)\rangle$ , qui vaut  $+\hbar\omega_L$  quel que soit  $\pm$ . Au total, les trois niveaux sont décalés en bloc de  $\hbar\omega_L$ .

Ces résultats sont évidents sur les expressions (23.56) considérées au premier ordre en  $\omega_L$  :

$$E_0(\mathcal{E}, \mathcal{B}) = \hbar\omega_L , \quad E_{\pm}(\mathcal{E}, \mathcal{B}) = \pm\sqrt{2}v + \hbar\omega_L + \mathcal{O}((\hbar\omega_L)^2) .$$

### 23.13 Effet Zeeman sur un atome alcalin

On sait (voir problème 19.15 p. 538) qu'une façon de représenter l'effet des électrons internes sur l'électron périphérique consiste à compléter l'interaction de Coulomb  $-Z\frac{e^2}{r}$  par un terme variant comme  $\frac{1}{r^2}$ . On pose plus précisément :

$$V(r) = -Z\frac{e^2}{r} + C\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} . \quad (23.57)$$

Quel est le signe de la constante  $C$  ?

1. Dans cette partie, on ignore les effets liés au spin ; soit  $E_n \stackrel{\text{dft}}{=} -\frac{Z^2\alpha^2}{2n^2}mc^2$  les énergies de l'atome quand  $C = 0$ .
  - (a) Former l'équation radiale pour la fonction  $u(r)$ .
  - (b) En admettant que  $u(r) \propto r^\beta + \dots$  quand  $r \ll a_0$ , trouver l'exposant  $\beta$  en fonction de  $l$  et de  $C$ .
  - (c) On cherche la fonction radiale sous la forme d'une série entière en  $r$ . En reprenant l'argument standard, trouver les niveaux d'énergie  $E_{nl}$ .
  - (d) Comparer le résultat précédent en utilisant la théorie des perturbations au premier ordre ; on donne l'élément de matrice<sup>28</sup> :

$$\langle \psi_{nlm} | \frac{1}{r^2} | \psi_{nlm} \rangle = \frac{2}{n^3(2l+1)a_0^2}. \quad (23.58)$$

2. On introduit maintenant l'interaction spin-orbite liée au moment magnétique de l'électron  $\vec{\mu} = \gamma_e \vec{S}$ , se traduisant par le couplage magnétique  $V_{\text{magn}} = A(r) \vec{L} \cdot \vec{S}$  (voir (II-20.20)).
  - (a) Quelles sont les observables commutant avec le Hamiltonien ainsi complété ?
  - (b) Quel est l'ordre de grandeur de  $V_{\text{magn}}/|E_1|$  ?
  - (c) Calculer, au premier ordre, la correction d'énergie due à  $V_{\text{magn}}$  pour les niveaux  $n = 1$  et  $n = 2$ . En déduire le schéma des niveaux d'énergie.
  - (d) Former les états propres communs à  $H$ ,  $\vec{J}^2$ ,  $J_z$ ,  $\vec{L}^2$  et  $\vec{S}^2$ .
3. On ajoute maintenant un très petit champ magnétique de module  $\mathcal{B}$ , autorisant à traiter chaque multiplet indépendamment des autres.
  - (a) Calculer les écarts Zeeman.
  - (b) Écrire la condition sur  $\mathcal{B}$ ,  $C$  et  $Z$  pour que l'approximation précédente soit valide.

===== ?  $\hat{L}_x$  ?  $\hat{L}_y$  ?  $\hat{L}_z$  ?  $\hat{S}_x$  ?  $\hat{S}_y$  ?  $\hat{S}_z$  ?  $\hat{J}_x$  ?  $\hat{J}_y$  ?  $\hat{J}_z$  ?  $\hat{J}^2$  ? =====

Une façon de représenter l'effet des électrons internes sur l'électron périphérique consiste à compléter l'interaction de Coulomb  $-Z\frac{e'^2}{r}$  par un terme variant comme  $\frac{1}{r^2}$  (voir problème 19.15). On pose ainsi  $V(r) = -Z\frac{e'^2}{r} + C\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}$ , avec  $C > 0$  puisqu'il s'agit de traduire la *répulsion* des électrons internes sur l'électron célibataire.

1. Dans cette partie, on omet la structure fine.

<sup>28</sup>voir problème 19.11, éq. (19.28) p. 521.

(a) L'équation radiale pour la fonction  $u(r)$  est :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}u''(r) + \left[ -Z\frac{e'^2}{r} + C\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} \right] u(r) = Eu(r)$$

(b) Ce point a été abordé dans le problème (19.15), où on a vu que l'exposant  $\beta$  est égal à :

$$\beta = \frac{1}{2} \left[ 1 + \sqrt{(2l+1)^2 + C} \right]$$

(c) Cela étant, l'argument standard donne l'énergie sous la forme :

$$-\frac{\mu Z^2 e'^4}{2 \left[ N + \frac{1}{2} \left( 1 + \sqrt{(2l+1)^2 + C} \right) \right]^2 \hbar^2} \quad (N \in \mathbb{N})$$

ou encore :

$$E_{nl} = \frac{1}{\left[ 1 + \frac{1}{2n} \left( \sqrt{(2l+1)^2 + C} - (2l+1) \right) \right]^2} E_n^{(0)} \quad (n \in \mathbb{N}^*) \quad (23.59)$$

où  $E_n^{(0)} = -\frac{\mu Z^2 e'^4}{2n^2 \hbar^2}$ .

(d) Le traitement par la théorie des perturbations au premier ordre consiste à considérer un sous-espace dégénéré d'ordre zéro ( $n$  fixé), engendré par les  $n^2$  états propres  $|\psi_{nlm}\rangle$  d'énergie  $E_n = -\frac{\alpha^2}{2n^2} \mu c^2$  ; la perturbation étant à symétrie sphérique, elle commute avec  $\vec{L}^2$  et  $L_z$  : sa matrice sur les  $|\psi_{nlm}\rangle$  est donc diagonale. Sachant que  $\langle \psi_{nlm} | \frac{1}{r^2} | \psi_{nlm} \rangle = \frac{2}{n^3(2l+1)a_0^2}$  pour  $Z=1$ , on a  $\langle \psi_{nlm}^{(Z)} | \frac{1}{r^2} | \psi_{nlm}^{(Z)} \rangle = \frac{2}{n^3(2l+1)(a_0/Z)^2}$  ; les éléments diagonaux de la perturbation sont  $\frac{Ch^2}{2\mu} \frac{2Z^2}{n^3(2l+1)a_0^2}$ , d'où :

$$\Delta E_n^{(1)} = \frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2} \frac{C}{n^3(2l+1)} \equiv \frac{C}{n(2l+1)} |E_n^{(0)}|$$

C'est aussi très exactement ce que donne l'expression (23.59) développée au premier ordre en  $C$ . La correction est positive : ainsi décrit par le terme complémentaire, l'effet est déstabilisant.

2. L'interaction spin-orbite est  $V_{\text{magn}} = A(r)\vec{L}\cdot\vec{S}$ , avec  $A(r) = \frac{g_e Z e'^2}{4m^2 c^2} \frac{1}{r^3}$  et  $g_e \simeq 2$ .

(a) Maintenant, les constantes du mouvement sont  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ ,  $\vec{L}^2$  et  $\vec{S}^2$ .

(b) En ordre de grandeur,  $V_{\text{magn}} \sim \frac{Z e'^2}{m^2 c^2 (a_0/Z)^3} \sim (Z\alpha)^2 |E_1|$ .

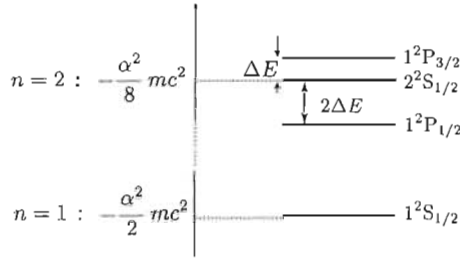


Figure 23.16: Structure fine dans l'approximation en cours ; comme expliqué, celle-ci est peu satisfaisante (comparer avec la figure 20.1).

- (c) Pour l'état fondamental, la correction de spin-orbite est nulle, tout comme pour l'état 2S. Pour le terme spectral 2P, elle vaut  $+\frac{(Z\alpha)^4}{96} \mu c^2 \stackrel{\text{def}}{=} \Delta E$  pour  $j = \frac{3}{2}$  et  $-\frac{(Z\alpha)^4}{48} \mu c^2$  pour  $j = \frac{1}{2}$  (voir problème 20.6 p. 550). Le schéma des niveaux d'énergie complet, prenant en compte toutes les corrections relativistes est donné sur la figure 20.1 ; dans l'approximation en cours (peu satisfaisante), le schéma est celui indiqué sur la figure 23.16.
- (d) Les états propres communs à  $H, \vec{J}^2, J_z, \vec{L}^2$  et  $\vec{S}^2, |2, j, m, l, \frac{1}{2}\rangle$  notés simplement  $|j, m\rangle$  ont été trouvés dans le problème 20.6 et s'écrivent :

$$|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle = R_{21} Y_{11} \otimes |+\frac{1}{2}\rangle, \quad |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (\sqrt{2} R_{21} Y_{10} \otimes |+\frac{1}{2}\rangle - R_{21} Y_{11} \otimes |-\frac{1}{2}\rangle).$$

3. On ajoute maintenant un très petit champ magnétique de module  $\mathcal{B}$ , autorisant à traiter chaque multiplet indépendamment des autres.

- (a) Les écarts Zeeman sont calculés en utilisant le théorème de Wigner - Eckart, comme indiqué dans le problème 23.11 ; ils sont donnés en (23.54) et (23.55). Pour  $2S_{1/2}, \Delta E_{\text{Zeeman } m}(2S_{1/2}) = 2m|\mu_B|\mathcal{B}, m = \pm\frac{1}{2}$ .
- (b) Compte tenu du schéma approximatif suivi, la condition de validité est :

$$|\mu_B|\mathcal{B} \ll \Delta E \ll \Delta E_2^{(1)} \ll |E_2^{(0)} - E_n^{(0)}|,$$

avec  $n = 1, 3$ , soit :

$$|\mu_B|\mathcal{B} \ll \frac{(Z\alpha)^4}{96} \mu c^2 \ll (Z\alpha)^2 \frac{C}{2 \cdot 2^3 (2l+1)_{l=0,1}} (Z\alpha)^2 \mu c^2 \ll (Z\alpha)^2 \mu c^2.$$

Exprimant toutes les énergies en eV, il faut, en gros :

$$5,8 \times 10^{-5} \mathcal{B}_{\text{Tesla}} \ll Z^4 \times 1,5 \times 10^{-5} \ll 3Z^2 C \ll 27Z^2,$$

$$\frac{2}{Z^2} \times 10^{-6} \mathcal{B}_{\text{Tesla}} \ll 5 \times 10^{-7} Z^2 \ll \frac{1}{10} C \ll 1.$$

## 23.14 Effet Zeeman sur un oscillateur harmonique isotrope : traitements perturbatif et exact

On considère un électron (masse  $m$ , charge  $e$ ) lié dans un puits harmonique isotrope dans  $\mathbb{R}^3$  (pulsation propre  $\omega_0$ ), soumis de surcroît à un champ magnétique  $\vec{B}$  définissant l'axe  $Oz$ . Il s'agit de trouver les déplacements des niveaux d'énergie, soit par un traitement exact [38], soit par perturbation quand le champ est faible. On posera :

$$\omega_L \stackrel{\text{def}}{=} \frac{|e|\hbar B}{2m} \quad (\text{pulsation de Larmor}) , \quad \omega \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\omega_0^2 + \omega_L^2} , \quad (23.60)$$

et :

$$k_0 \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\frac{m\omega_0}{\hbar}} , \quad k \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} . \quad (23.61)$$

### 1. Traitement exact

- Écrire l'expression du Hamiltonien  $H$ , en y faisant figurer le moment cinétique orbital  $\vec{L}$  ; on pourra noter  $r_\perp \stackrel{\text{def}}{=} x^2 + y^2$ .
- Montrer que  $H$  se décompose en  $H = H_\parallel + H_\perp$ , avec  $[H_\parallel, H_\perp] = 0$  ; en déduire que les fonctions propres sont de la forme  $\psi(\vec{r}) = \psi_\parallel(z)\psi_\perp(x, y)$ , et que l'énergie propre  $E$  associée à  $\psi(\vec{r})$  s'écrit  $E = E_\perp + E_\parallel$ .
- On résout maintenant successivement les deux problèmes découplés.

#### i. Mouvement parallèle à $Oz$

A. On définit les opérateurs de création et d'annihilation :

$$a_z \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\sqrt{2}}(k_0 z + \frac{i}{\hbar k_0} p_z) , \quad a_z^\dagger \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\sqrt{2}}(k_0 z - \frac{i}{\hbar k_0} p_z) . \quad (23.62)$$

Combien vaut  $[a_z, a_z^\dagger]$  ?

B. Notant  $n_z$  les valeurs propres de l'opérateur  $N_z \stackrel{\text{def}}{=} a_z^\dagger a_z$ , en déduire  $E_\parallel, n_z$ .

C. Exprimer  $|\psi_\parallel, n_z\rangle$  en fonction de l'état fondamental  $|0\rangle_z$ .

#### ii. Mouvement dans le plan $xOy$

A. On définit de façon analogue ( $u = x, y$ ) :

$$a_u \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\sqrt{2}}(ku + \frac{i}{\hbar k} p_u) , \quad a_u^\dagger \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\sqrt{2}}(ku - \frac{i}{\hbar k} p_u) , \quad (23.63)$$

puis les opérateurs  $a_r \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\sqrt{2}}(a_x - ia_y)$ ,  $a_l \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\sqrt{2}}(a_x + ia_y)$  et leurs hermitiques conjugués  $a_r^\dagger$  et  $a_l^\dagger$ . Quelles sont les relations de commutation entre ces opérateurs ?

B. On introduit les opérateurs  $N_r \stackrel{\text{def}}{=} a_r^\dagger a_r$  et  $N_l \stackrel{\text{def}}{=} a_l^\dagger a_l$ , et on note  $n_r, n_l$  leurs valeurs propres. Montrer que  $H_\perp$  s'écrit :

$$H_\perp = \hbar\omega(N_r + N_l + 1) + \hbar\omega_L(N_r - N_l) , \quad (23.64)$$

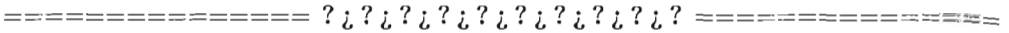
C. En déduire l'expression de  $E_{\perp, n_r, n_z}$ , et celle de  $|\psi_{\perp, n_r, n_z}\rangle$  en fonction de  $|00\rangle$ , fondamental d'un oscillateur harmonique plan.

2. *Traitement par perturbation*

Résoudre le même problème en traitant le couplage magnétique par perturbation au premier ordre, en examinant les trois premiers niveaux d'énergie de l'oscillateur non-perturbé.

3. *Comparaison des deux traitements*

- (a) Afin de préciser les situations extrêmes (champ faible et champ fort), faire les développements limités pertinents des énergies exactes.
- (b) En déduire aussi précisément que possible la variation en fonction du champ des énergies exactes des premiers niveaux, et observer les croisements de niveaux persistents.
- (c) Comparer les développements à petit champ avec le traitement perturbatif.



1. *Traitement exact*

(a) En prenant un champ transverse  $\vec{\nabla}A = 0$ ,  $\vec{p}$  et  $\vec{A}$  commutent et le développement de  $(\vec{p} - e\vec{A})^2$  conduit au Hamiltonien :

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2\vec{r}^2 - \frac{e}{m}\vec{A}\cdot\vec{p} + \frac{e^2}{2m}\vec{A}^2 .$$

Avec  $\vec{B}$  parallèle à Oz, on peut rendre  $\vec{A} = \frac{1}{2}\vec{B} \times \vec{r}$ , de sorte que  $A^2 = \frac{1}{4}B^2r_{\perp}^2$  ; par ailleurs,  $\vec{A}\cdot\vec{p} = \frac{1}{2}(\vec{B} \times \vec{r})\cdot\vec{p} \equiv \frac{1}{2}(\vec{B}, \vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{2}(\vec{r}, \vec{p}, \vec{B}) \equiv \frac{1}{2}\vec{L}\cdot\vec{B}$ . Cela fait,  $H$  prend la forme :

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2\vec{r}^2 - \frac{e}{2m}\vec{L}\cdot\vec{B} + \frac{e^2r_{\perp}^2}{8m}B^2$$

(b) Visiblement,  $H$  se décompose en  $H = H_{\parallel} + H_{\perp}$ , où  $H_{\parallel}$  n'agit que sur  $z$  et  $H_{\perp}$  n'agit que sur  $x$  et  $y$  (se souvenir que  $L_z = xp_y - yp_x$ ) :

$$H_{\parallel} = \frac{p_z^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2z^2 ,$$

$$H_{\perp} = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2) + \frac{1}{2}m\omega_0^2(x^2 + y^2) - \frac{e}{2m}\vec{L}\cdot\vec{B} + \frac{e^2B^2}{8m}(x^2 + y^2) ,$$

où  $\omega_L = \frac{e|B|}{2m}$ , soit :

$$H_{\perp} = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2) + \frac{1}{2}m\omega^2(x^2 + y^2) + \omega_L L_z , \quad \omega^2 = \omega_0^2 + \omega_L^2 .$$

$H_{\parallel}$  et  $H_{\perp}$  agissant sur des variables différentes, leur commutateur est nul :  $[H_{\parallel}, H_{\perp}] = 0$ . Les fonctions propres sont donc de simples produits de la forme  $\psi(\vec{r}) = \psi_{\parallel}(z)\psi_{\perp}(x, y)$ , où les  $\psi$  sont des fonctions propres du Hamiltonien correspondant, puisqu'alors :

$$\begin{aligned} (H_{\parallel}(z) + H_{\perp}(x, y))\psi_{\parallel}(z)\psi_{\perp}(x, y) &= \psi_{\perp}(x, y)H_{\parallel}(z)\psi_{\parallel}(z) + \\ &\psi_{\parallel}(z)H_{\perp}(x, y)\psi_{\perp}(x, y) = \\ \psi_{\perp}(x, y)E_{\parallel}\psi_{\parallel}(z) + \psi_{\perp}(x, y)E_{\perp}\psi_{\parallel}(z) &= (E_{\parallel} + E_{\perp})\psi_{\parallel}(z)\psi_{\perp}(x, y) . \end{aligned}$$

La dernière forme montre qu'un tel produit est bien propre de  $H$  avec pour valeur propre la somme des valeurs propres :  $E = E_{\perp} + E_{\parallel}$ .

(c) Les deux mouvements parallèle à  $Oz$  et dans le plan  $xOy$  étant découplés, on peut les résoudre indépendamment et successivement.

i. Mouvement parallèle à  $Oz$

A. Avec  $a_z \stackrel{\text{d'f}}{=} \frac{1}{\sqrt{2}}(k_0z + \frac{i}{\hbar k_0}p_z)$  et  $a_z^{\dagger} \stackrel{\text{d'f}}{=} \frac{1}{\sqrt{2}}(k_0z - \frac{i}{\hbar k_0}p_z)$ ,  $k_0 = \sqrt{\frac{m\omega_0}{\hbar}}$ , on a :

$$[a_z, a_z^{\dagger}] = \frac{1}{2} [k_0z + \frac{i}{\hbar k_0}p_z, k_0z - \frac{i}{\hbar k_0}p_z] = 1 .$$

B. Reprenant l'argument standard de l'oscillateur harmonique (Tome I, section 16.3), on voit que  $H_{\parallel} = (a_z^{\dagger}a_z + \frac{1}{2})\hbar\omega_0$  et que l'énergie est :

$$E_{\parallel, n_z} = (n_z + \frac{1}{2})\hbar\omega_0 \quad (n_z \in \mathbb{N})$$

C.  $a_z^{\dagger}$  créant un état avec une excitation de plus, l'état  $|\psi_{\parallel, n_z}\rangle$  s'écrit :

$$|\psi_{\parallel, n_z}\rangle = C_{n_z}(a_z^{\dagger})^{n_z}|0\rangle$$

La constante de normalisation se déduit de  $a_z^{\dagger}|n_z\rangle = \sqrt{n_z+1}|n_z+1\rangle$  et vaut  $(n_z!)^{-1/2}$  ; en définitive :

$$|\psi_{\parallel, n_z}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_z!}}(a_z^{\dagger})^{n_z}|0\rangle$$

La fonction d'onde correspondante en représentation- $q$  est :

$$\psi_{\parallel, n_z}(z) = \left(\frac{m\omega_0}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{2^{-n_z/2}}{\sqrt{n_z!}} (k_0z - \frac{i}{\hbar k_0}p_z)^{n_z} e^{-\frac{m\omega_0}{2\hbar}z^2} ,$$

soit :

$$\psi_{\parallel, n_z}(z) = \left(\frac{m\omega_0}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{2^{-n_z/2}}{\sqrt{n_z!}} (k_0z - \frac{1}{k_0} \frac{\partial}{\partial z})^{n_z} e^{-\frac{m\omega_0}{2\hbar}z^2} .$$

ii. Mouvement dans le plan  $xOy$

- A. On a maintenant  $a_u \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{1}{\sqrt{2}} \left( ku + \frac{i}{\hbar k} p_u \right)$ , avec  $k = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$ . Les opérateurs commutent entre eux si  $u \neq v$  ; pour  $u = v$ , les relations de commutation sont identiques à celles d'un oscillateur linéaire :

$$[a_u, a_v^\dagger] = (1 - \delta_{uv}) \mathbf{1} .$$

$a_r$  et  $a_l$  se déduisant de  $a_x$  et  $a_y$  par une transformation unitaire<sup>29</sup>, les relations de commutation sont invariantes en forme, et on a :

$$\boxed{[a_r, a_r^\dagger] = [a_l, a_l^\dagger] = \mathbf{1}}$$

tous les autres commutateurs étant nuls.

- B. Dans  $H_\perp$ , les termes indépendants du champ magnétique s'écrivent  $(N_x + \frac{1}{2} + N_y + \frac{1}{2})\hbar\omega_0$  ; on a aussi  $N_x + N_y = N_r + N_l$ . Par ailleurs, on vérifie sans peine que  $L_z = \hbar(N_r - N_l)$ , de sorte que :

$$H_\perp = (N_r + N_l + 1)\hbar\omega + \hbar(N_r - N_l)\omega_L ,$$

ou encore :

$$\boxed{H_\perp = \hbar\omega \mathbf{1} + N_r \hbar(\omega + \omega_L) + N_l \hbar(\omega - \omega_L)}$$

- C. Chaque nombre d'occupation  $N_r$  ou  $N_l$  a pour spectre les entiers positifs ou nuls. Les énergies du mouvement plan sont donc de la forme :

$$\boxed{E_{\perp, n_r n_l} = \hbar\omega + n_r \hbar(\omega + \omega_L) + n_l \hbar(\omega - \omega_L) \quad (n_r, n_l) \in \mathbb{N}^2}$$

Les états propres s'obtiennent formellement par :

$$\boxed{|\psi_{\perp, n_r n_l}\rangle = \frac{(a_r^\dagger)^{n_r} (a_l^\dagger)^{n_l}}{\sqrt{n_r! n_l!}} |00\rangle}$$

où  $|00\rangle$  est le fondamental d'un oscillateur plan qui, en représentation- $q$  est décrit par la fonction d'onde gaussienne :

$$\psi_{00}(x, y) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}(x^2+y^2)} .$$

La fonction d'onde  $\psi_{\perp, n_r n_l}(x, y)$  a pour expression formelle :

$$\psi_{\perp, n_r n_l}(x, y) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} \frac{2^{-\frac{1}{2}(n_r+n_l)}}{\sqrt{n_r! n_l!}} \left[ k(x+iy) - \frac{i}{\hbar k}(p_x + ip_y) \right]^{n_r} \times \\ \left[ k(x-iy) + \frac{i}{\hbar k}(p_x - ip_y) \right]^{n_l} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}(x^2+y^2)} ,$$

<sup>29</sup> Une transformation du même genre a été manipulée dans le problème 18.9, p. 469.

soit :

$$\psi_{\perp, n_r, n_l}(x, y) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} \frac{2^{-\frac{1}{2}(n_r+n_l)}}{\sqrt{n_r!n_l!}} \left[ k(x+iy) - \frac{1}{k}\left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right) \right]^{n_r} \times \\ \left[ k(x-iy) + \frac{1}{k}\left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right) \right]^{n_l} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}(x^2+y^2)} .$$

En définitive, les états complets de l'oscillateur sont les fonctions  $\psi_{\perp, n_r, n_l}(x, y)\psi_{\parallel, n_z}(z)$ , d'énergie  $E_{n_r, n_l, n_z} = E_{\perp, n_r, n_l} + E_{\parallel, n_z}(z)$  :

$$E_{n_r, n_l, n_z} = \hbar\omega + n_r\hbar(\omega + \omega_L) + n_l\hbar(\omega - \omega_L) + \left(n_z + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0 \quad (23.65)$$

## 2. Traitement par perturbation

On traite maintenant le couplage Zeeman par perturbation au premier ordre, ce qui élimine d'emblée le terme diamagnétique : la seule perturbation à considérer est  $V = \omega_L L_z$ . Les énergies de l'oscillateur non-perturbé sont :

$$E_{n_x n_y n_z}^{(0)} = (n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2})\hbar\omega_0 .$$

L'état fondamental n'est pas dégénéré, et est le produit de trois gaussiennes identiques :

$$\psi_{000}(x, y, z) = \prod_{u=x, y, z} e^{-\frac{m\omega_0}{2\hbar}u^2}$$

La correction au premier ordre est la valeur moyenne de la perturbation :

$$\Delta E_{000}^{(1)} = \omega_L \langle \psi_{000} | (xp_y - yp_x) | \psi_{000} \rangle ;$$

les intégrales se factorisent à chaque fois ; celle portant sur la gaussienne contenant  $z$  donne 1, les autres sont nulles par parité : il n'y a pas de correction linéaire en  $\mathcal{B}$  pour le fondamental.

Le premier niveau excité est dégénéré trois fois : deux des  $n_u$  sont nuls, le troisième vaut 1, l'énergie valant  $\frac{5}{2}\hbar\omega_0$  :

$$E_{100}^{(0)} = E_{010}^{(0)} = E_{001}^{(0)} = \frac{5}{2}\hbar\omega_0 .$$

Dans le sous-espace correspondant,  $V$  n'a d'élément de matrice non nul qu'entre  $|\psi_{100}\rangle$  et  $|\psi_{010}\rangle$  ; l'élément de matrice est :

$$\omega_L \langle \psi_{100} | (xp_y - yp_x) | \psi_{010} \rangle = \omega_L (\langle \psi_1 | x | \psi_0 \rangle \langle \psi_0 | p_y | \psi_1 \rangle - \langle \psi_0 | x | \psi_1 \rangle \langle \psi_1 | p_y | \psi_0 \rangle) ;$$

on connaît les matrices de la coordonnée et du moment sur la base propre de l'oscillateur harmonique (Tome I, section 16.3), ce qui permet d'obtenir l'égalité :

$$\langle \psi_{100} | V | \psi_{010} \rangle = -i\hbar\omega_L$$

et d'en déduire deux des trois corrections au premier ordre :

$$\Delta E_{1\pm}^{(1)} = \pm \hbar \omega_L$$

Le troisième état dégénéré,  $|\psi_{001}\rangle$  est isolé des deux autres, et l'élément de matrice diagonal de  $V$  est nul par parité sur les gaussiennes fondamentales portant sur  $x$  et  $y$  : la troisième correction au premier ordre est donc nulle :

$$\Delta E_{10}^{(1)} = 0 .$$

Le deuxième niveau excité est dégénéré six fois, la somme des  $n_u$  étant égale à 2, l'énergie valant  $\frac{7}{2} \hbar \omega_0$  :

$$E_{110}^{(0)} = E_{200}^{(0)} = E_{020}^{(0)} = E_{101}^{(0)} = E_{011}^{(0)} = E_{002}^{(0)} = \frac{7}{2} \hbar \omega_0 .$$

Sur la base ordonnée comme les énergies ci-dessus de gauche à droite, la matrice de  $\omega_L L_z$  est :

$$\hbar \omega_L \begin{bmatrix} 0 & i\sqrt{2} & -i\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ -i\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ i\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & +i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Le premier bloc  $3 \times 3$  donne les corrections 0 et  $\pm 2\hbar\omega_L$ , le bloc  $2 \times 2$  donne  $\pm\hbar\omega_L$ , la dernière correction étant nulle. Au total, on obtient trois niveaux équidistants corrigés par  $\Delta E_{2m}^{(1)} = m\hbar\omega_L$ ,  $m = 0, \pm 1, \pm 2$ , le niveau non déplacé étant dégénéré deux fois : au premier ordre, le champ magnétique ne lève pas toute la dégénérescence.

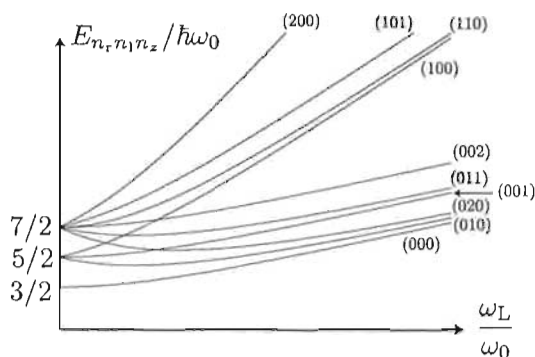


Figure 23.17: Éclatements Zeeman pour un oscillateur isotrope. Chaque branche est indexée par le triplet  $(n_r n_l n_z)$  (voir (23.65)).

## 3. Comparaison des deux traitements

(a) En champ faible, l'expression (23.65) donne ( $b = \omega_L/\omega_0$ ) :

$$E_{n_r, n_l, n_z} \simeq \hbar\omega_0 \left[ n_r + n_l + n_z + \frac{3}{2} + (n_r - n_l)b + \frac{1}{2}(n_r + n_l + n_z)b^2 \right] .$$

À l'inverse, pour  $\omega_0 \ll \omega_L$  :

$$E_{n_r, n_l, n_z} \simeq \hbar\omega_L \left[ 2n_r + 1 + \frac{1}{2}(n_l + n_r + n_z + \frac{3}{2}) \frac{\omega_0}{\omega_L} \right] .$$

- (b) La variation en fonction du champ des énergies exactes des premiers niveaux, est reportée sur la figure 23.17. Les niveaux qui se croisent sont ceux non reliés par la perturbation, évoluant en fonction du champ sans se voir les uns les autres. Un croisement de niveaux ne peut être évité que grâce à l'intervention d'un couplage effectif entre les deux niveaux qui se rapprochent, provenant par exemple de corrections négligées dans une première approche. Même si les corrections qui en résultent restent petites, elles peuvent néanmoins avoir des conséquences spectaculaires, par exemple lorsqu'elles produisent une superposition d'états de symétrie différente, déverrouillant *ipso facto* certaines règles de sélection.
- (c) Ne considérant que les termes linéaires au plus, on voit que les développements à petit champ redonnent très exactement les résultats du traitement perturbatif conduit dans l'approximation du premier ordre.

## 23.15 Matrice densité de Bloch

$\{\psi_n(\vec{r})\}_n$  étant l'ensemble des fonctions propres d'un Hamiltonien  $H$  à une particule, de valeurs propres  $E_n$ , on définit la matrice densité de Bloch par l'égalité :

$$C(\vec{r}', \vec{r}, \beta) \stackrel{\text{déf}}{=} \sum_n \psi_n^*(\vec{r}') \psi_n(\vec{r}) e^{-\beta E_n} , \quad \beta = (k_B T)^{-1} . \quad (23.66)$$

1. Montrer que  $C$  satisfait l'équation dite de Bloch :

$$\frac{\partial C}{\partial \beta} = -HC . \quad (23.67)$$

Quelle comparaison pouvez-vous faire avec l'équation de Schrödinger ? Écrire la relation précise entre  $C$  et le propagateur  $U$ .

2. Combien vaut  $C(\vec{r}', \vec{r}, 0)$  ?

3. Trouver la solution  $C_0(\vec{r}', \vec{r}, \beta)$  de l'équation de Bloch pour une assemblée de fermions libres, chacun d'entre eux ayant le Hamiltonien  $H_0 \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\vec{p}^2}{2m}$ . Faire le lien avec le propagateur d'une particule libre (voir Tome I, éq. (I-4.129)).



on passe de cette équation à l'équation de Schrödinger en faisant la transformation  $\beta \rightarrow -\frac{1}{i\hbar}t$  : c'est, comme on dit, *passer en temps imaginaire*. Si  $U(\vec{r}, t; \vec{r}')$  est le propagateur en temps, on a la relation précise :

$$C(\vec{r}, \vec{r}', \beta) = U(\vec{r}, t = -i\hbar\beta; \vec{r}')$$

2. En faisant  $\beta = 0$  (température infinie) dans l'expression de  $C(\vec{r}', \vec{r}, \beta)$ , on obtient la relation de fermeture d'où :

$$C(\vec{r}', \vec{r}, 0) = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

Physiquement, cela signifie qu'à température infinie, tous les états sont également peuplés. Ceci correspond à une entropie maximale, caractéristique d'une situation où tous les états ont la même probabilité, quelle que soit leur énergie.

3. Pour une assemblée de fermions libres et sans interaction mutuelle, la matrice de Bloch est un simple produit de matrices identiques, chacune étant relative à l'une des particules. Pour l'une de celles-ci, l'équation de Bloch s'écrit (en représentation- $q$ ) :

$$\frac{\partial C_0}{\partial \beta} = -H_0 C_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta C_0, \quad C(\vec{r}', \vec{r}, 0) = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

Cette équation est identique à celle satisfaite par le noyau<sup>31</sup> de l'équation de diffusion classique  $\frac{\partial W}{\partial t} = D\Delta W$ , donnant la probabilité conditionnelle  $W(\vec{r}, t, \vec{r}')$  de trouver une particule classique diffusive en  $\vec{r}$  à l'instant  $t$ , sachant qu'elle était avec certitude en  $\vec{r}'$  à l'instant de départ, situation traduite par la condition initiale. Ce noyau est la gaussienne :

$$W(\vec{r}, t, \vec{r}') = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} e^{-\frac{(\vec{r}-\vec{r}')^2}{4Dt}}$$

On peut aussi se référer à l'expression du propagateur de la particule libre (voir Tome I, section 14.2) et effectuer la substitution obtenue ci-dessus. D'une façon ou d'une autre, on obtient :

$$C_0(\vec{r}', \vec{r}, \beta) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3/2} e^{-\frac{m(\vec{r}-\vec{r}')^2}{2\hbar^2\beta}}$$

Tout naturellement, l'échelle caractéristique de la gaussienne est la longueur d'onde thermique de de Broglie, nulle à température infinie (cas classique), infinie à température nulle (cas ultra-quantique).

4. Pour des fermions sans interaction mutuelle mais soumis à un champ de force, le Hamiltonien à une particule est  $H = H_0 + V(\vec{r})$ , et l'équation de Bloch s'écrit  $\frac{\partial C}{\partial \beta} + H_0 C = -VC$ .

<sup>31</sup>ou fonction de Green.

5. Partant de l'expression :

$$C(\vec{r}', \vec{r}, \beta) = C_0(\vec{r}', \vec{r}, \beta) - \int d^3r_1 \int_0^\beta d\beta' C_0(\vec{r}', \vec{r}_1, \beta - \beta') V(\vec{r}_1) C(\vec{r}_1, \vec{r}, \beta') , \quad (23.72)$$

on a :

$$\frac{\partial C}{\partial \beta} = \frac{\partial C_0}{\partial \beta} - \int d^3r_1 C_0(\vec{r}', \vec{r}_1, 0) V(\vec{r}_1) C(\vec{r}_1, \vec{r}, \beta) - \int_0^\beta d\beta' \int d^3r_1 \frac{\partial C_0}{\partial \beta}(\vec{r}', \vec{r}_1, \beta - \beta') V(\vec{r}_1) C(\vec{r}_1, \vec{r}, \beta') ;$$

en utilisant l'équation de Bloch pour  $C_0$  et la condition  $C_0(\vec{r}', \vec{r}_1, 0) = \delta(\vec{r}' - \vec{r}_1)$ , il vient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial \beta} &= -H_0(\vec{r}') C_0(\vec{r}', \vec{r}, \beta) - \int d^3r_1 \delta(\vec{r}' - \vec{r}_1) V(\vec{r}_1) C(\vec{r}_1, \vec{r}, \beta) - \\ &\int_0^\beta d\beta' \int d^3r_1 \left( -H_0(\vec{r}') C_0(\vec{r}', \vec{r}_1, \beta - \beta') \right) V(\vec{r}_1) C(\vec{r}_1, \vec{r}, \beta') = \\ &-H_0(\vec{r}') C_0(\vec{r}', \vec{r}, \beta) - V(\vec{r}') C(\vec{r}', \vec{r}, \beta) + \\ &H_0(\vec{r}') \int_0^\beta d\beta' \int d^3r_1 C_0(\vec{r}', \vec{r}_1, \beta - \beta') V(\vec{r}_1) C(\vec{r}_1, \vec{r}', \beta') ; \end{aligned}$$

l'intégrale double est égale à  $C_0(\vec{r}', \vec{r}, \beta) - C(\vec{r}', \vec{r}, \beta)$ , de sorte que :

$$\frac{\partial C}{\partial \beta} = -H_0 C_0 - VC + H_0(C_0 - C) = -VC - H_0 C \equiv -HC .$$

6. L'ordre le plus bas s'obtient en remplaçant  $C$  par  $C_0$  dans l'intégrale de l'expression (23.69) :

$$C(\vec{r}', \vec{r}, \beta) \simeq C_0(\vec{r}', \vec{r}, \beta) - \int d^3r_1 \int_0^\beta d\beta' C_0(\vec{r}', \vec{r}_1, \beta - \beta') V(\vec{r}_1) C_0(\vec{r}_1, \vec{r}, \beta') . \quad (23.73)$$

$\Gamma_0(\vec{r}', \vec{r}, z)$  désignant la transformée de Laplace de  $C_0(\vec{r}', \vec{r}, \beta)$ , on a :

$$\Gamma_0(\vec{r}', \vec{r}, z) \stackrel{\text{dét}}{=} \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} \beta^{-3/2} e^{-\frac{m(\vec{r}-\vec{r}')^2}{2\hbar^2\beta}} e^{-z\beta} d\beta ;$$

Sachant que  $\int_0^{+\infty} x^{-3/2} e^{-ax-b/x} dx = \sqrt{\frac{\pi}{b}} e^{-2\sqrt{ab}}$ , on obtient :

$$\Gamma_0(\vec{r}', \vec{r}, z) = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{1}{\|\vec{r}' - \vec{r}'\|} e^{-\hbar^{-1}(2mz)^{1/2} \|\vec{r} - \vec{r}'\|} \quad (23.74)$$

où la fonction  $z^{1/2}$  est la branche satisfaisant  $(z^*)^{1/2} = (z^{1/2})^*$ , c'est-à-dire la détermination dont la coupure est le demi-axe réel négatif. Noter que  $\Gamma_0(\vec{r}', \vec{r}, z)$

n'existe que pour  $\|\vec{r} - \vec{r}'\| \neq 0$ , comme le montre déjà son intégrale de définition. D'une façon générale, dans  $\mathbb{R}^D$ , on a :

$$\Gamma_0(\vec{r}', \vec{r}, z) \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{D/2} \int_0^{+\infty} \beta^{-D/2} e^{-\frac{m(\vec{r}-\vec{r}')^2}{2\hbar^2\beta}} e^{-z\beta} d\beta ;$$

l'int\u00e9grale avec  $\vec{r} - \vec{r}' = \vec{0}$  n'existe donc que si  $\frac{D}{2} < 1$ , soit pour  $D < 2$  : on retrouve une fois de plus la marginalit\u00e9 de la dimension 2, et la fronti\u00e8re entre la Physique \u00e0 2 dimensions ou plus et en dimension inf\u00e9rieure.

7. Soit deux fonctions  $f(t)$  et  $g(t)$  dont les transform\u00e9es de Laplace sont respectivement  $F(z)$  et  $G(z)$  ; le th\u00e9or\u00e8me de convolution affirme que la transform\u00e9e de Laplace de la convolution  $h \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} f \star g \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \int_0^t f(t')g(t-t') dt'$  est la fonction  $H(z)$  \u00e9gale au produit  $F(z)G(z)$ . Revenant \u00e0 (23.73), on en d\u00e9duit l'expression int\u00e9grale de  $\Gamma(\vec{r}', \vec{r}, z)$  \u00e0 cet ordre d'approximation :

$$\Gamma(\vec{r}', \vec{r}, z) \simeq \Gamma_0(\vec{r}', \vec{r}, z) - \int d^3r_1 \Gamma_0(\vec{r}', \vec{r}_1, z) V(\vec{r}_1) \Gamma_0(\vec{r}_1, \vec{r}, z)$$

8. Pour un potentiel de contact en dimension<sup>32</sup>  $D = 1$ ,  $V(x) = g\delta(x)$ , la fonction  $\Gamma(x', x, z)$  satisfait :

$$\Gamma(x', x, z) \simeq \Gamma_0(x', x, z) - g\Gamma_0(x', 0, z)\Gamma_0(0, x, z) . \quad (23.75)$$

\u00c0  $D = 1$ , on a  $C_0(x', x, \beta) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{1/2} e^{-\frac{m(x'-x)^2}{2\hbar^2\beta}}$  et :

$$\Gamma_0(x', x, z) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{1/2} \int_0^{+\infty} \beta^{-1/2} e^{-\frac{m(x'-x)^2}{2\hbar^2\beta}} e^{-\beta z} d\beta = \frac{m}{\hbar^2 k} e^{-k|x'-x|} ,$$

avec  $k \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \hbar^{-1}(2mz)^{1/2}$ . Au premier ordre (voir (23.75)), on a ainsi :

$$\Gamma(x', x, z) \simeq \frac{m}{\hbar^2 k} \left[ e^{-k|x'-x|} - \frac{mg}{\hbar^2 k} e^{-k(|x'|+|x|)} \right]$$

9. Pour ce m\u00eame potentiel, l'\u00e9quation de Bloch sous sa forme int\u00e9grale, (23.69), et transform\u00e9e par Laplace, donne :

$$\Gamma(x', x, z) = \Gamma_0(x', x, z) - g\Gamma_0(x', 0, z)\Gamma_0(0, x, z) ,$$

et donc aussi :

$$\Gamma(0, x, z) = \Gamma_0(0, x, z) - g\Gamma_0(0, 0, z)\Gamma_0(0, x, z) ,$$

<sup>32</sup>On se met en  $D = 1$  afin d'\u00e9viter les complications li\u00e9es au fait que le potentiel de Dirac exige une r\u00e9gularisation \u00e0  $D \geq 2$  (voir Tome II, Remarque 1, p. 801). Ici, l'application brutale introduit des objets mal d\u00e9finis, comme par exemple  $\lim_{\vec{r}, \vec{r}' \rightarrow 0} C(\vec{r}, \vec{r}', \beta)$ .

d'où  $\Gamma(0, x, z) = \frac{\Gamma_0(0, x, z)}{1 + \frac{mg}{\hbar^2 k}}$  et l'expression exacte pour un potentiel de contact :

$$\Gamma(x', x, z) = \Gamma_0(x', x, z) - \frac{g}{1 + \frac{mg}{\hbar^2 k}} \Gamma_0(x', 0, z) \Gamma_0(0, x, z)$$

soit :

$$\Gamma(x', x, z) = \frac{m}{\hbar^2 k} \left[ e^{-k|x' - x|} - \frac{\frac{mg}{\hbar^2 k}}{1 + \frac{mg}{\hbar^2 k}} e^{-k(|x'| + |x|)} \right]$$

Redéveloppant au premier ordre en  $g$ , on retrouve le résultat précédent.

10. On sait que l'inversion de Laplace s'effectue en faisant la chasse aux singularités. Ceci permet de voir la différence qualitative majeure entre le résultat approché et le résultat exact, qui diffèrent essentiellement par la présence dans ce dernier d'un *dénominateur* supplémentaire, à avoir  $1 + \frac{mg}{\hbar^2 k}$ , susceptible (par exemple par ses zéros), d'apporter des singularités absentes dans l'expression du premier ordre.

# Théorie des perturbations dépendant du temps

## 24.1 Excitation coulombienne

Un projectile de masse  $M$  et de charge  $Z_1 e$  est envoyé en direction d'un atome à  $Z$  électrons. Dans le cas où le projectile passe loin de l'atome, on peut traiter son mouvement de façon purement classique en le considérant comme une charge ponctuelle repérée par le vecteur dépendant du temps  $\vec{R}(t)$  ; les électrons de la cible sont, eux, repérés par  $\vec{r}_i$  ;  $m$  désigne la masse d'un électron. Initialement ( $t = -\infty$ ), l'atome est dans l'état fondamental d'énergie  $E_1$ .

1. Écrire  $V(t)$ , opérateur d'interaction entre la cible et le projectile.
2. Compte tenu de  $r_i/R \ll 1 \forall t$ , écrire une expression simplifiée de  $V(t)$  ; faire apparaître le moment dipolaire de l'atome,  $\vec{d} = \sum_{i=1}^Z e \vec{r}_i$ .
3. Soit  $b$  le paramètre d'impact du projectile,  $v_0$  sa vitesse initiale ; son angle polaire  $\phi$  varie de  $\pi$  (pour  $t = -\infty$ ) à  $\theta$  (pour  $t = +\infty$ ). Utiliser la conservation du moment cinétique pour obtenir une relation entre  $R$ ,  $\phi$ ,  $b$  et  $v_0$ .
4. En désignant par  $|E_k\rangle$  les états propres de l'atome isolé, écrire au premier ordre l'expression de  $A_k(t)$ , amplitude de transition vers l'état  $|E_k\rangle$  à l'instant  $t$  sous l'effet de la collision.
5. On se place désormais dans l'hypothèse d'une collision de durée très courte ; exprimer la condition correspondante en désignant par  $\xi$  la portée de l'interaction cible - projectile. En déduire une expression simplifiée de  $A_k(+\infty)$ .

6. En ne considérant que la diffusion vers l'avant ( $\theta = 0$ ), trouver l'expression de la valeur moyenne de  $\Delta E$ , énergie perdue par le projectile lors de la collision. En utilisant la relation (voir problème 12.9 p. 238) :

$$\sum_k |\langle E_k | \sum_{i=1}^Z u_i | E_1 \rangle|^2 (E_k - E_1) = Z \frac{\hbar^2}{2m} \quad (u = x, y, z) , \quad (24.1)$$

montrer que la perte d'énergie  $\Delta E$  est donnée par :

$$\Delta E = 2 \frac{Z_1^2 Z e'^4}{m(bv_0)^2} . \quad (24.2)$$

==== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

1. Considérant le projectile comme purement classique, et la cible comme désincarnée physiquement, juste représentée par le potentiel qu'elle crée, l'énergie potentielle du projectile est :

$$V(t) = Z_1 e \left( - \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 R(t)} + \sum_{i=1}^Z \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{\|\vec{r}_i - \vec{R}(t)\|} \right) ,$$

l'origine ayant été prise sur le noyau.

2. Avec  $r_i/R \ll 1 \forall t$ , on peut amorcer le développement multipolaire classique :

$$\frac{1}{\|\vec{r}_i - \vec{R}(t)\|} = (\vec{R}^2 + \vec{r}_i^2 - 2\vec{r}_i \cdot \vec{R})^{-1/2} \simeq R^{-1} \left( 1 - \frac{\vec{r}_i \cdot \vec{R}}{R^2} \right) ;$$

le report dans  $V(t)$  fait apparaître le moment dipolaire électrique,  $\vec{d} = \sum_{i=1}^Z e \vec{r}_i$ , les deux termes en  $R^{-1}$  se compensant par ailleurs (l'atome est neutre). Il vient ainsi :

$$V(t) \simeq \frac{Z_1 e}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{R}(t) \cdot \vec{d}}{R^3(t)}$$

La diffusion des projectiles induite par cette interaction avec la cible est fort différente de la diffusion Rutherford résultant de l'interaction de Coulomb nue (Tome I, section 3.3) ; ici,  $V(t)$  décroît plus vite avec la distance, en conséquence du fait que le couplage est de nature dipolaire.

3. Soit  $b$  le paramètre d'impact du projectile,  $v_0$  sa vitesse initiale ; prenant l'axe polaire parallèle à la direction incidente des projectiles et orienté comme leur vitesse initiale, l'angle polaire  $\phi$  varie de  $\pi$  (pour  $t = -\infty$ ) à  $\theta$  (pour  $t = +\infty$ ),  $\theta$  étant l'angle de déviation (diffusion). La conservation du moment cinétique s'écrit  $MR^2(t)\dot{\phi} = Mbv_0$ ,  $M$  étant la masse du projectile. L'angle polaire étant visiblement une fonction décroissante du temps, la relation précise est :

$$R^2(t)\dot{\phi} = -bv_0$$

La conservation du moment cinétique assure que la trajectoire du projectile est plane.

4. D'après les résultats de cours, l'expression au premier ordre de  $a_k^{(1)}(t)$ , amplitude de transition vers l'état  $|E_k\rangle$  à l'instant  $t$  sous l'effet de la collision, est<sup>1</sup> :

$$a_{k \neq 1}(t) = \frac{1}{i\hbar} \frac{Z_1 e}{4\pi\epsilon_0} \int_{-\infty}^t e^{i\omega_k t'} \langle E_k | \frac{\vec{R}(t') \cdot \vec{d}}{R^3(t')} | E_1 \rangle e^{-i\omega_1 t'} dt' ,$$

où  $\omega_k = \hbar^{-1} E_k$ . Notant  $d_x$  et  $d_y$  les composantes de  $\vec{d}$  dans le plan de la trajectoire, l'élément de matrice sous l'intégrale est  $\frac{1}{R^2} \langle E_k | (\cos \phi d_x + \sin \phi d_y) | E_1 \rangle$  ; compte tenu de l'égalité ci-dessus exprimant la constance du moment cinétique, il vient :

$$a_{k \neq 1}^{(1)}(t) = \frac{iZ_1 e}{4\pi\epsilon_0 \hbar b v_0} \int_{-\infty}^t \phi(t') e^{i\omega_{k1} t'} \langle E_k | (\cos \phi(t') d_x + \sin \phi(t') d_y) | E_1 \rangle e^{-i\omega_1 t'} dt'$$

5. Soit  $\xi$  la portée de l'interaction cible - projectile ; dire que la collision est de durée très courte, c'est dire que le temps  $\frac{\xi}{v_0}$  est très petit devant un autre temps caractéristique. Dans les expressions précédentes, il n'y en a qu'un, et c'est  $\omega_{k1}^{-1}$  ; l'hypothèse d'une collision de durée très courte s'exprime ainsi par la condition :

$$\frac{\xi}{v_0} \omega_{k1} \ll 1$$

Dans ces conditions, les temps importants pour l'intégrale (ceux pour lesquels l'interaction prend des valeurs notables) sont tous petits devant  $\omega_{k1}^{-1}$ , ce qui autorise à remplacer simplement  $e^{i\omega_{k1} t'}$  par 1. Dès lors, l'intégration est immédiate et donne :

$$a_{k \neq 1}^{(1)}(t) = \frac{iZ_1 e}{4\pi\epsilon_0 \hbar b v_0} \left[ \langle E_k | d_x | E_1 \rangle \sin \phi(t) \Big|_{-\infty}^t - \langle E_k | d_y | E_1 \rangle \cos \phi(t) \Big|_{-\infty}^t \right] ;$$

avec l'axe polaire choisi comme indiqué ci-dessus,  $\phi(-\infty) = \pi$  :

$$a_{k \neq 1}^{(1)}(t) = \frac{iZ_1 e}{4\pi\epsilon_0 \hbar b v_0} \left[ \langle E_k | d_x | E_1 \rangle \sin \phi(t) - \langle E_k | d_y | E_1 \rangle (\cos \phi(t) + 1) \right] ;$$

enfin, l'instant de collecte des projectiles diffusés est assimilable à  $+\infty$ , l'angle  $\phi(+\infty)$  n'étant alors autre que l'angle de déviation du faisceau,  $\theta$ . En définitive, l'amplitude de diffusion s'écrit :

$$a_{k \neq 1}^{(1)}(+\infty) = \frac{iZ_1 e}{4\pi\epsilon_0 \hbar b v_0} \left[ \langle E_k | d_x | E_1 \rangle \sin \theta - \langle E_k | d_y | E_1 \rangle (\cos \theta + 1) \right]$$

On a supprimé la restriction  $k \neq 1$  : pour  $k = 1$ , l'amplitude est nulle (à cet ordre) puisque les opérateurs  $d_x$  et  $d_y$  sont impaires.

<sup>1</sup>Rappelons qu'avec  $H(t) = H_0 + V(t)$ , on peut factoriser l'opérateur d'évolution en  $U(t) = U_0(t)U_1(t)$  et que l'amplitude de la transition  $|\psi_i\rangle \rightarrow |\psi_f\rangle$  est  $A_{i \rightarrow f}(t) \stackrel{\text{déf}}{=} \langle \psi_f | U_0(t)U_1(t) | \psi_i \rangle$ . Si  $|\psi_i\rangle$  est propre de  $H_0$ , on a  $A_{i \rightarrow f}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_i t} \langle \psi_f | U_1(t) | \psi_i \rangle \equiv e^{-\frac{i}{\hbar} E_i t} a_{i \rightarrow f}(t)$ . Les probabilités de transition se calculent avec  $A_{i \rightarrow f}$  ou  $a_{i \rightarrow f}$  :  $P_{i \rightarrow f} = |A_{i \rightarrow f}|^2 = |a_{i \rightarrow f}|^2$ .

6. L'amplitude de diffusion vers l'avant s'obtient en faisant  $\theta = 0$  :

$$a_{k,\text{avant}}^{(1)}(+\infty) = \frac{Z_1 e}{2i\pi\epsilon_0 \hbar b v_0} \langle E_k | d_y | E_1 \rangle$$

La valeur moyenne de  $\Delta E$  de l'énergie perdue par le projectile lors de la collision est égale à l'énergie (interne) moyenne gagnée par la cible (infiniment massive, pas de recul), soit (au premier ordre)  $\Delta E = \sum_{k>1} (E_k - E_1) |a_{k,\text{avant}}^{(1)}(+\infty)|^2$ . Avec  $e'^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$ , il vient :

$$\Delta E = \left( \frac{2Z_1 e'^2}{\hbar b v_0} \right)^2 \sum_{k>1} (E_k - E_1) \left| \sum_{i=1}^Z \langle E_k | y_i | E_1 \rangle \right|^2.$$

En utilisant maintenant la règle de somme (voir problème 12.9, p. 238) :

$$\sum_k |\langle E_k | \sum_{i=1}^Z y_i | E_1 \rangle|^2 (E_k - E_1) = Z \frac{\hbar^2}{2m}$$

( $m$  est la masse d'un électron), on obtient la perte d'énergie moyenne pour un projectile :

$$\Delta E = 2 \frac{Z_1^2 Z e'^4}{m (b v_0)^2}$$

Posant  $E_C \stackrel{\text{déf}}{=} Z Z_1 \frac{e'^2}{b}$ ,  $E_C$  est l'énergie typique de Coulomb du projectile dans le champ de la cible : pour  $b$  de l'ordre de quelques Å,  $E_C \sim 5$  eV ; avec  $E_{\text{cin}} \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{1}{2} M v_0^2$ , on voit que la perte relative d'énergie du projectile est :

$$\frac{\Delta E}{E_{\text{cin}}} = \frac{1}{Z} \frac{M}{m} \left( \frac{E_C}{E_{\text{cin}}} \right)^2$$

et varie *quadratiquement* avec le rapport des énergies caractéristiques du problème. Pour une particule  $\alpha$  dans la matière, et pour la diffusion vers l'avant, le rapport  $\frac{E_C}{E_{\text{cin}}}$  est de l'ordre de  $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  : en dépit du facteur  $\frac{M}{m}$ , la perte d'énergie du projectile se fait par une succession de *très petites* quantités, comme on l'a vu dans le Tome I (chapitre 2 et problème 2.5, p. 31).

## 24.2 Collision de deux spins 1/2

Deux spins 1/2 discernables,  $\vec{S}_1$  et  $\vec{S}_2$ , interagissent suivant  $V(t) = f(t) \vec{S}_1 \vec{S}_2$  ; la fonction  $f(t) \equiv \hbar^{-1} \omega(t)$  est scalaire, l'état initial ( $t = -\infty$ ) des deux spins est  $|m_1 = -1/2, m_2 = +1/2\rangle$ .

- (a) Montrer que le spin total est une constante du mouvement.

- (b) Quels sont les états finals possibles ?
- (c) Calculer au premier ordre de perturbation la probabilité  $P_{\text{flip}}^{(1)}(t = +\infty)$  de basculement (*flip*) des spins sous l'effet de la collision.
- (d) En introduisant les états propres du spin total, calculer exactement  $P_{\text{flip}}^{(1)}(+\infty)$  et comparer à l'expression obtenue en 1c

2. Les deux spins sont maintenant de surcroît en interaction avec un champ magnétique  $\mathcal{B}$  dirigé le long de Oz ; le Hamiltonien statique est  $H_0 = -\mathcal{B}(\gamma_1 S_{1z} + \gamma_2 S_{2z})$ .

- (a) Donner la nouvelle expression de  $P_{\text{flip}}^{(1)}(+\infty)$ .
- (b) En prenant  $\omega(t) = \omega_0 e^{-(t/\tau)^2}$ , calculer  $P_{\text{flip}}^{(1)}(+\infty)$  explicitement et commenter sa variation en fonction de  $\mathcal{B}$ . A quelle condition l'approximation utilisée a-t-elle un sens ?

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

Les deux spins 1/2 *discernables*,  $\vec{S}_1$  et  $\vec{S}_2$ , interagissent selon  $V(t) = f(t) \vec{S}_1 \vec{S}_2$  où la fonction  $f(t) \equiv \hbar^{-1} \omega(t)$  est scalaire ; l'état initial ( $t = -\infty$ ) des deux spins est  $| - 1/2, +1/2 \rangle$ , noté simplement  $| - + \rangle$  dans la suite. La discernabilité des spins peut résulter de leurs masses et/ou de leurs charges différentes.

- 1. (a) Le spin total est  $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$  ; l'opérateur d'interaction est proportionnel à  $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{2}(\vec{S}^2 - \vec{S}_1^2 - \vec{S}_2^2)$  :  $\vec{S}^2$  commute manifestement avec cet opérateur, et est donc une constante du mouvement.
- (b) En particulier  $S_z$  est une constante du mouvement : sa valeur moyenne étant nulle au départ, elle l'est aussi à l'arrivée ; les états finals possibles sont donc des combinaisons linéaires de  $| - + \rangle$  et  $| + - \rangle$ , avec des coefficients mesurant l'amplitude de probabilité de transition.
- (c) Au premier ordre, l'amplitude de basculement  $| - + \rangle \rightarrow | + - \rangle$  est :

$$A^{(1)}(t) = a^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t f(t') \langle + - | \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 | - + \rangle dt'$$

il n'y a pas de facteur de phase temporel dans l'intégrale puisque les deux états  $| \pm \mp \rangle$  ont la même énergie. L'élément de matrice se trouve en écrivant :

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = S_{1z} S_{2z} + \frac{1}{2}(S_{1+} S_{2-} + S_{1-} S_{2+})$$

et vaut  $\frac{\hbar^2}{2}$ , d'où  $a^{(1)}(t) = -\frac{i}{2} \int_{-\infty}^t \omega(t') dt'$ . La probabilité de transition entre  $\pm\infty$  est, au premier ordre :

$$P_{\text{flip}}^{(1)}(+\infty) \equiv |a^{(1)}(+\infty)|^2 = \frac{1}{4} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \omega(t) dt \right|^2$$

(d) Les états propres du spin total sont  $|SM S_1 S_2\rangle \equiv |SM\rangle$ , avec  $S = 0, 1$  et  $M = 0$  si  $S = 0$ ,  $M = 0, \pm 1$  si  $S = 1$ . On a :

$$|11\rangle = |++\rangle, \quad |10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle), \quad |-1-1\rangle = |--\rangle,$$

et (à une phase globale près) :

$$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle).$$

L'action sur ces vecteurs de  $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{2}(\vec{S}^2 - \vec{S}_1^2 - \vec{S}_2^2)$  se calcule aisément :

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 |1M\rangle = \frac{\hbar^2}{2} [1(1+1) - \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) - \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)] |11\rangle = \frac{1}{4} \hbar^2 |1M\rangle.$$

L'action est la même sur les trois composantes puisque  $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$  est un opérateur scalaire vis-à-vis de  $\vec{S}$ . On a aussi :

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 |00\rangle = \frac{\hbar^2}{2} [0(0+1) - \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) - \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)] |11\rangle = -\frac{3}{4} \hbar^2 |00\rangle.$$

Le Hamiltonien a donc la décomposition dyadique :

$$V(t) = \frac{\hbar}{4} \omega(t) (-3|00\rangle\langle 00| + \sum_{M=0,\pm 1} |1M\rangle\langle 1M|);$$

visiblement, on a  $[V(t), V(t')] = 0$  quels que soient  $t$  et  $t'$ , de sorte que l'opérateur d'évolution est simplement :

$$U(t_1, t_0) = e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t_1} V(t) dt} = (e^{3i\alpha(t_1, t_0)} |00\rangle\langle 00| + e^{-i\alpha(t_1, t_0)} \sum_{M=0,\pm 1} |1M\rangle\langle 1M|),$$

où  $\alpha(t_1, t_0) \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{1}{4} \int_{t_0}^{t_1} \omega(t) dt$ . L'expression exacte de l'amplitude de *flip* est :

$$A(t) = \langle +- | U(t, -\infty) | -+ \rangle;$$

comme  $| -+ \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle + |00\rangle)$  et  $| +- \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle - |00\rangle)$ , il vient d'abord :

$$U(t, -\infty) | -+ \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{3i\alpha_t} |00\rangle\langle 00| + e^{-i\alpha_t} \sum_{M=0,\pm 1} |1M\rangle\langle 1M|) (|10\rangle + |00\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{3i\alpha_t} |00\rangle + e^{-i\alpha_t} |10\rangle),$$

où  $\alpha_t \stackrel{\text{déf}}{=} \alpha(t, -\infty)$ , puis :

$$A(t) = \frac{1}{2} (\langle 10| - \langle 00|) (e^{3i\alpha_t} |00\rangle + e^{-i\alpha_t} |10\rangle) = \frac{1}{2} (e^{-i\alpha_t} - e^{3i\alpha_t}),$$

soit  $A(t) = -ie^{i\alpha t} \sin 2\alpha t$ . La probabilité de basculement est donc exactement donnée par  $P_{\text{flip}}(t) = |A(t)|^2 = \sin^2 \left( \frac{1}{2} \int_{-\infty}^t \omega(t) dt \right)$ , d'où :

$$P_{\text{flip}}(+\infty) = \sin^2 \left( \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \omega(t) dt \right)$$

Si  $\left| \int_{-\infty}^{+\infty} \omega(t) dt \right| \ll 1$ , on a  $P_{\text{flip}}(+\infty) \simeq \frac{1}{4} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \omega(t) dt \right|^2 \equiv P_{\text{flip}}^{(1)}(+\infty)$  ; tout naturellement, on retrouve alors l'expression de la probabilité calculée au premier ordre dans la question 1c. Clairement, la condition est, en gros, que la perturbation n'est pas trop intense et/ou ne dure pas trop longtemps.

2. Les deux spins étant maintenant de surcroît en interaction avec un champ magnétique  $\mathcal{B}$  dirigé le long de Oz, le Hamiltonien statique est  $H_0 = -\mathcal{B}(\gamma_1 S_{1z} + \gamma_2 S_{2z})$ .

(a) On a  $H_0 | \mp \pm \rangle = \pm \frac{1}{2} \mathcal{B} \hbar (\gamma_1 - \gamma_2) H_0 | \mp \pm \rangle$  ; le point important est que, en raison des facteurs gyromagnétiques différents, les deux états  $| \pm \mp \rangle$  ne sont plus dégénérés : leur différence d'énergie est  $\mathcal{B} \hbar |\gamma_1 - \gamma_2|$ .

L'amplitude est au premier ordre :

$$a^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' a(t') (e^{+\frac{1}{2} \mathcal{B} (\gamma_1 - \gamma_2) t'})^* \langle + - | \frac{1}{2} S_{1+} S_{2-} | - + \rangle e^{-\frac{1}{2} \mathcal{B} (\gamma_1 - \gamma_2) t'}$$
 ,

soit :

$$a^{(1)}(t) = -\frac{i}{2} \int_{-\infty}^t \omega(t') e^{-i\mathcal{B}(\gamma_1 - \gamma_2)t'} dt'$$

(b) Avec  $\omega(t) = \omega_0 e^{-(t/\tau)^2}$ , on a :

$$a^{(1)}(t) = -\frac{i\omega_0}{2} \int_{-\infty}^t e^{-(t'/\tau)^2} e^{-i\mathcal{B}(\gamma_1 - \gamma_2)t'} dt'$$
 ,

qui s'exprime à l'aide de la fonction erf. Pour  $t = +\infty$ , l'intégrale gaussienne se calcule explicitement à l'aide de fonctions élémentaires, et on obtient :

$$a^{(1)}(t) = -\frac{i\sqrt{\pi}}{2} \omega_0 \tau e^{-\frac{1}{4} [\mathcal{B}(\gamma_1 - \gamma_2)\tau]^2}$$
 ,

d'où :

$$P_{\text{flip}}^{(1)}(+\infty) = \frac{\pi}{4} (\omega_0 \tau)^2 e^{-\frac{1}{2} [\mathcal{B}(\gamma_1 - \gamma_2)\tau]^2}$$

Cette probabilité décroît exponentiellement vite avec l'écart d'énergie des deux états  $| \pm \mp \rangle$ , d'autant plus grand que les facteurs gyromagnétiques ont des valeurs très différentes et que le champ est intense. Bien sûr, si  $\gamma_1 = \gamma_2$ , les deux états sont dégénérés même en présence du champ magnétique, et la probabilité de *flip* se fait à énergie constante, indépendamment de la valeur du champ appliqué.

Comme ce résultat est calculé au premier ordre, il faut  $\omega_0 \tau \ll 1$  : on retrouve la condition habituelle d'une perturbation pas trop forte et/ou de durée pas trop grande.

## 24.3 Impureté magnétique en phase solide

Un atome du genre alcalin (couches saturées et un électron périphérique s) se comporte essentiellement, à basse énergie, comme un spin  $S = 1/2$  ; les états propres de  $(\vec{S}^2, S_z)$  sont notés  $|\pm\rangle$ . En présence d'un champ magnétique de module  $\mathcal{B}$  parallèle à  $Oz$ , le Hamiltonien a la forme ( $\sigma_z$  est la matrice de Pauli usuelle) :

$$H_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega_L \sigma_z \quad (\omega_L > 0) . \quad (24.3)$$

1. (a) Donner l'expression de la pulsation de Larmor  $\omega_L$  en fonction de la masse  $m$  de l'électron, de sa charge  $e$ , du facteur anormal  $g_e$  et de  $\mathcal{B}$ .
- (b) L'atome est soumis, entre 0 et  $t$ , à un champ de radio-fréquence  $\omega$  ( $t \gg \omega^{-1}$ ) ; la perturbation correspondante  $V(t)$  est :

$$V(t) = v(\sigma_- e^{+i\omega t} + \sigma_+ e^{-i\omega t}) \quad (\omega > 0, v \in \mathbb{R}) . \quad (24.4)$$

Donner l'expression au premier ordre de  $P$ , probabilité de transition de l'état  $|-\rangle$  vers l'état  $|+\rangle$ .

- (c) Le champ magnétique étant fixé, et l'atome étant dans l'état fondamental, on balaie en fréquence le champ excitateur. Illustrer par un schéma la variation de l'énergie absorbée en fonction de  $\omega$ . Quelle est la pulsation de résonance ?
2. Quand l'atome est inséré en phase solide, le spectre de résonance des sous-niveaux Zeeman est modifié comme indiqué sur la figure 24.1 ; on obtient maintenant deux raies voisines d'intensités différentes, dont il s'agit de comprendre l'origine.

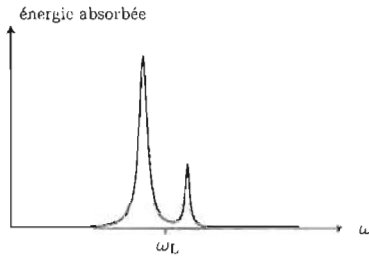


Figure 24.1: Variation de l'énergie absorbée en fonction de la fréquence du champ alternatif (phase solide)

- (a) En phase solide, l'atome peut effectuer de petites vibrations autour de sa position d'équilibre, ce que l'on représente par un oscillateur harmonique à une dimension, de fréquence propre  $\omega_0 > 0$ . Dans ces conditions, le nouvel Hamiltonien est  $H'_0$  :

$$H'_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega_L \sigma_z + \hbar \omega_0 \left( a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) . \quad (24.5)$$



où  $V_1(t')$  est la représentation interaction de  $V(t)$  :  $V_1(t) \stackrel{\text{d\'ef}}{=} U_0^\dagger(t)V(t)U_0(t)$ , avec  $U_0(t) = e^{\frac{1}{i\hbar}H_0t} = e^{-\frac{1}{2}\omega_L t\sigma_z}$ . Il en résulte :

$$\langle +|V_1(t')|-\rangle = \langle +|e^{\frac{1}{2}\omega_L t'\sigma_z}V(t')e^{-\frac{1}{2}\omega_L t'\sigma_z}|-\rangle = e^{i\omega_L t'}\langle +|V(t)|-\rangle ;$$

avec  $V(t) = v(\sigma_-e^{+i\omega t} + \sigma_+e^{-i\omega t})$ , on a  $\langle +|V(t)|-\rangle = ve^{-i\omega t}$ , d'où :

$$a^{(1)}(t) = \frac{v}{i\hbar} \int_0^t e^{i(\omega_L - \omega)t'} dt' = \frac{v}{\hbar} \frac{e^{i(\omega_L - \omega)t} - 1}{\omega - \omega_L} .$$

La probabilité  $P^{(1)}(t)$  de transition de l'état  $|-\rangle$  vers l'état  $|+\rangle$  s'en déduit suivant  $P^{(1)}(t) = |a^{(1)}(t)|^2$ , soit :

$$P^{(1)}(t) = \frac{v^2 \sin^2 \frac{1}{2}(\omega - \omega_L)t}{\hbar^2 [\frac{1}{2}(\omega - \omega_L)]^2}$$

- (c) La probabilité de transition est pratiquement nulle sauf si  $\omega \sim \omega_L$  : le champ magnétique étant fixé, et l'atome étant dans l'état fondamental, le balayage en fréquence du champ excitateur provoque une *résonance* pour  $\omega = \omega_L$ .
2. On observe que l'atome inséré dans une matrice cristalline exhibe un spectre de résonance comme indiqué sur la figure 24.1 ; la question est de comprendre l'origine des deux raies voisines, ayant d'ailleurs des intensités différentes.
- (a) Une fois dissous en phase solide, l'atome occupe une certaine position d'équilibre, mais peut effectuer de petites vibrations, décrites dans l'approximation harmonique et caractérisées par la pulsation propre  $\omega_0 > 0$ . Dans ces conditions, le Hamiltonien de l'atome est  $H'_0 = \frac{\hbar\omega_L}{2}\sigma_z + \hbar\omega_0(a^\dagger a + \frac{1}{2})$  ;  $a^\dagger$  et  $a$  sont les opérateurs de création et d'annihilation, qui commutent avec  $\sigma_z$ , de sorte que les états propres de  $H'_0$  sont les états communs à  $a^\dagger a$  et  $\sigma_z$ , et c'est pourquoi on peut les noter  $|\pm, n\rangle$  :

$$H'_0|\pm, n\rangle = E_{\pm, n}|\pm, n\rangle , \quad E_{\pm, n} = \pm \frac{1}{2}\hbar\omega_L + \hbar\omega_0(n + \frac{1}{2}) .$$

S'en tenant toujours exclusivement aux transitions dipolaires magnétiques (M1), ce spectre d'énergie, représenté à gauche sur la figure 24.2, ne permet pas de rendre compte du doublet observé : pour une valeur donnée de  $\mathcal{B}$ , les transitions M1 donnent lieu, au premier ordre, à une résonance unique en  $\omega_L$  correspondant à toutes les transitions (dégénérées)  $|-, n\rangle \rightarrow |+, n\rangle$ .

- (b) Comme on va le voir, on peut rendre compte de la structure du spectre en phase solide en introduisant un couplage entre les vibrations et le spin résultant, par exemple, de la présence dans le solide d'ions paramagnétiques. La modélisation retenue pour décrire cette interaction est la plus simple qui soit, et couple un état  $|\pm, n\rangle$  à l'état  $|\mp, n \pm 1\rangle$ .

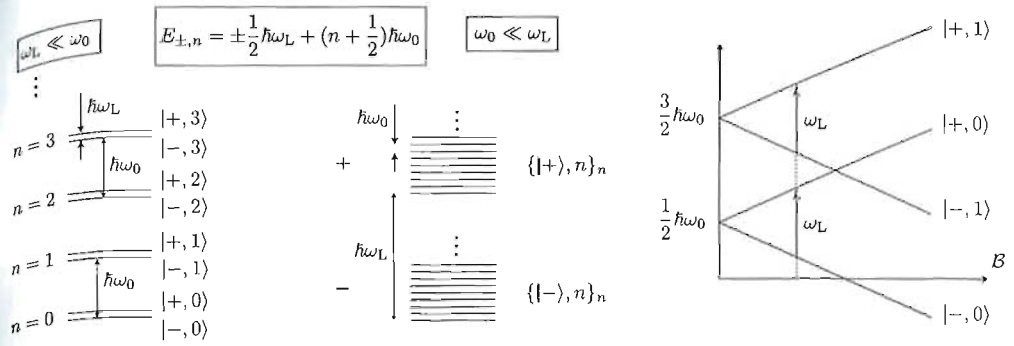


Figure 24.2: À gauche : schéma des niveaux d'énergie dans les deux cas extrêmes  $\omega_L \ll \omega_0$  et  $\omega_0 \ll \omega_L$ . Quand  $\omega_0 \sim \omega_L$ , les deux catégories d'états sont enchevêtrés. À droite : variation en fonction du champ de l'énergie des premiers niveaux en champ nul, ne permettant de prévoir qu'une résonance unique à  $\omega_L$ . Noter le(s) croisement(s) de niveaux  $|+, n\rangle \leftrightarrow |-, n+1\rangle$  dans cette approximation.

Dans la suite, on considère exclusivement le sous-espace  $\mathcal{E}$  engendré par les trois premiers niveaux de  $H'_0$ , soit  $|\psi_1\rangle = |-, 0\rangle$ ,  $|\psi_2\rangle = |+, 0\rangle$  et  $|\psi_3\rangle = |-, 1\rangle$ . Les énergies de ces trois états sont  $\frac{1}{2}\hbar(\omega_0 - \omega_L)$ ,  $\frac{1}{2}\hbar(\omega_0 + \omega_L)$  et  $\frac{1}{2}\hbar(3\omega_0 - \omega_L)$ ; elles varient en fonction du champ comme indiqué sur la fig. 24.2, à droite.

(c) L'action de  $W$  sur les  $|\psi_i\rangle$  s'obtient aisément :

$$W|\psi_1\rangle = \hbar\Omega(a^\dagger\sigma_- + a\sigma_+)|-, 0\rangle = \hbar\Omega a\sigma_+|-, 0\rangle = \hbar\Omega a|+, 0\rangle = 0,$$

$$W|\psi_2\rangle = \hbar\Omega(a^\dagger\sigma_- + a\sigma_+)|+, 0\rangle = \hbar\Omega a^\dagger\sigma_-|+, 0\rangle = \hbar\Omega a^\dagger|-, 0\rangle = \hbar\Omega|-, 1\rangle,$$

$$W|\psi_3\rangle = \hbar\Omega(a^\dagger\sigma_- + a\sigma_+)|-, 1\rangle = \hbar\Omega a\sigma_+|-, 1\rangle = \hbar\Omega a|+, 1\rangle = \hbar\Omega|+, 0\rangle,$$

soit  $W|\psi_2\rangle = \hbar\Omega|\psi_3\rangle$  et  $W|\psi_3\rangle = \hbar\Omega|\psi_2\rangle$  : le sous-espace retenu est bien stable par  $W$  (il n'y a donc à ce stade aucune approximation).

(d) L'état fondamental de  $H$  reste  $|\psi_1\rangle$ , même en champ non nul. La diagonalisation ultérieure se fait dans le sous-espace  $2 \times 2$  de  $\mathcal{E}$  engendré par  $|\psi_2\rangle$  et  $|\psi_3\rangle$ .

(e) La sous-matrice de  $H$  dans ce sous-espace est :

$$H_{\text{eff}} = \hbar \begin{bmatrix} \frac{1}{2}(\omega_0 + \omega_L) & \Omega \\ \Omega & \frac{1}{2}(3\omega_0 - \omega_L) \end{bmatrix},$$

soit  $H_{\text{eff}} = \hbar\omega_0 \mathbf{1}_2 + \hbar(\delta\sigma_z + \Omega\sigma_x)$ ,  $\delta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2}(\omega_L - \omega_0)$ , les  $\sigma_u$  étant les matrices de Pauli habituelles.

Écrivant les deux autres vecteurs propres de  $H$  contenus dans  $\mathcal{E}$  sous la forme  $|\psi_+\rangle = \cos\theta|+, 0\rangle + \sin\theta|-, 1\rangle$  et  $|\psi_-\rangle = -\sin\theta|+, 0\rangle + \cos\theta|-, 1\rangle$ , l'équation aux vecteurs propres pour  $|\psi_+\rangle$  prend la forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} \delta & \Omega \\ \Omega & -\delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\theta \\ \sin\theta \end{bmatrix} = \lambda \begin{bmatrix} \cos\theta \\ \sin\theta \end{bmatrix} \iff \begin{cases} (\delta - \lambda)\cos\theta + \Omega\sin\theta = 0 \\ \Omega\cos\theta - (\delta + \lambda)\sin\theta = 0 \end{cases};$$

Il faut donc  $\lambda^2 = \delta^2 + \Omega^2$ , d'où  $\lambda = \pm\sqrt{\delta^2 + \Omega^2} \equiv \lambda_{\pm}$ , et les deux valeurs propres de  $H$  dans  $\mathcal{E}$  :

$$E_{\pm} = \hbar\omega_0 \pm \hbar\sqrt{\frac{1}{4}(\omega_L - \omega_0)^2 + \Omega^2}$$

La variation des trois énergies propres de  $H$  en fonction de  $\mathcal{B}$  est reportée sur la figure 24.3. Par ailleurs,  $\tan\theta$  est donné par :

$$\tan\theta = \frac{\sqrt{\delta^2 + \Omega^2} - \delta}{\Omega} = \frac{\Omega}{\sqrt{\delta^2 + \Omega^2} + \delta}$$

$\tan\theta$  est une mesure de l'hybridation des états  $|+, 0\rangle$  et  $|-, 1\rangle$  par la perturbation :  $\theta \simeq 0$  correspond à  $|\psi_+\rangle \simeq |+, 0\rangle$  et  $|\psi_-\rangle \simeq |-, 1\rangle$ , soit  $\omega_L \gg \omega_0$  : c'est la situation de champ très intense. Au contraire,  $\theta \simeq \frac{\pi}{2}$  donne  $|\psi_+\rangle \simeq |-, 1\rangle$  et  $|\psi_-\rangle \simeq |+, 0\rangle$  (champ faible). L'hybridation est maximum pour  $\theta = \frac{\pi}{4}$ , soit pour  $\omega_L = \omega_0$ .

- (f) Toujours dans l'hypothèse de transitions dipolaires magnétiques, les seuls éléments de matrice non nuls sont entre  $|-, 0\rangle$  et  $|+, 0\rangle$ . Il en résulte que l'amplitude de la transition de  $|-, 0\rangle \rightarrow |\psi_+\rangle$  à l'énergie  $\hbar\omega'_L = E_+ - E_{-,0}$  contient le facteur  $\cos\theta$ , et que l'amplitude pour  $|-, 0\rangle \rightarrow |\psi_-\rangle$  à l'énergie  $\hbar\omega'_L = E_- - E_{-,0}$  est proportionnelle à  $\sin\theta$ . Au voisinage du croisement évité ( $\mathcal{B} \sim \frac{\omega_0}{\gamma}$ ), ces deux lignes trigonométriques sont du même ordre de grandeur : les deux composantes du doublet ( $\omega'_L, \omega''_L$ ) ont donc des intensités comparables, d'où le spectre observé.

D'une façon générale, pour un couplage  $\Omega$  donné, l'évolution du spectre en fonction du champ  $\mathcal{B}$  est le suivant. À très petit champ ( $\theta \simeq \frac{\pi}{2}$ ), on observe pratiquement une seule raie à  $\omega'_L \simeq \omega_L$  ; quand le champ augmente, l'intensité de celle-ci décroît cependant que la raie "haute fréquence"  $\omega''_L$  prend de l'importance et que le *splitting* décroît. Pour  $\mathcal{B} = \mathcal{B}_0$  ( $\theta = \frac{\pi}{4}$ ), les deux raies ont la même intensité et l'intervalle entre les deux composantes est minimum. Le champ continuant d'augmenter, la raie basse fréquence diminue d'intensité, l'autre prenant de l'importance, tout comme leur écart. À champ intense ( $\theta \simeq 0$ ), la raie basse fréquence a pratiquement complètement disparu et  $\omega''_L \simeq \omega_L$ .

- (g) Le champ  $\mathcal{B}$  étant fixé, le rapport des intensités donne  $\tan^2\theta$ , d'où l'on déduit facilement la constante de couplage  $\Omega$ .

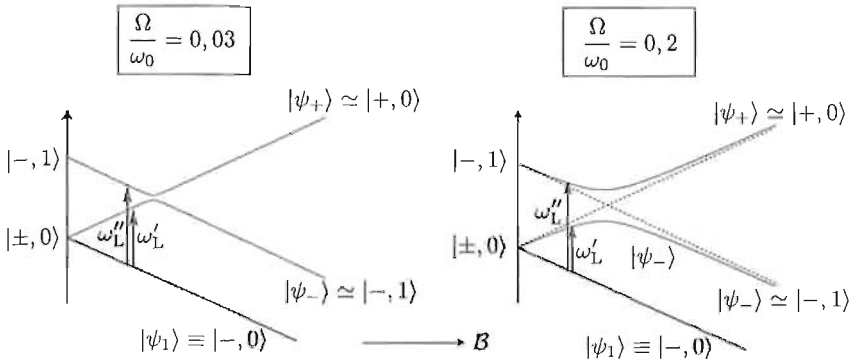


Figure 24.3: Variation de l'énergie des trois premiers niveaux en fonction du champ magnétique, pour deux valeurs de  $\frac{\Omega}{\omega_0}$ ; les énergies en champ nul sont  $\hbar(\omega_0 \pm \sqrt{\omega_0^2/4 + \Omega^2})$ , très voisines de  $\frac{1}{2}\hbar\omega_0$  et  $\frac{3}{2}\hbar\omega_0$ . Les extrema de  $E_{\pm}$  sont en  $\mathcal{B}_0 = \gamma^{-1}\omega_0$ , abscisse du croisement de niveaux en l'absence de couplage spin - vibrations. Pour une valeur de  $\mathcal{B}$ , deux transitions M1 distinctes sont possibles à partir de  $|\psi_1\rangle$ , représentées par les deux flèches (décalées pour la lisibilité).

## 24.4 Transitions à deux photons

Un atome est représenté par un système à trois niveaux<sup>2</sup> (voir fig. 24.4,  $\omega_0 \neq \omega'_0$ ). À partir de  $t = 0$ , il est soumis à un champ variable  $V(t) = v(t) + v^\dagger(t)$ , où :

$$v(t) = \hbar e^{i\omega t} (\Omega|1\rangle\langle 2| + \Omega'|2\rangle\langle 3|) \quad (\Omega, \Omega' \in \mathbb{R}) . \quad (24.9)$$

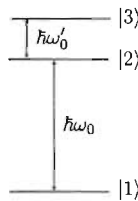


Figure 24.4: Système à trois niveaux.

1. Calculer au premier ordre  $P_{12}(t)$ , probabilité de la transition  $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ . Montrer que

<sup>2</sup>Cette situation se rencontre pour l'atome d'hydrogène, dont le fondamental est  $^2S_{1/2}$ . La dégénérescence des deux premiers états excités  $^2P_{1/2}$  et  $^2S_{1/2}^*$  est levée par les corrections radiatives (voir Tome II, p. 808). La transition  $^2S_{1/2}^* \rightarrow ^2S_{1/2}$  est une transition à deux photons, ce qui explique la durée de vie très longue (de l'ordre de  $1/7^e$  de seconde) de l'état  $^2S_{1/2}^*$ . Au contraire, la transition  $^2P_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$  est la raie  $L_\alpha$  de Lyman, la durée de vie de  $^2P_{1/2}$  étant de l'ordre de  $10^{-9}$  s (voir aussi les commentaires Tome II, p. 1074 à propos de l'effet Stark).

pour  $t \gg |\omega_0 - \omega'_0|^{-1}$ ,  $P_{12}(t)$  n'est non nulle que si  $\omega \simeq \omega_0$  (résonance). Combien vaut à cet ordre la probabilité  $P_{13}$  ?

- Calculer  $P_{13}$  au plus bas ordre non-nul.
- En déduire l'allure schématique du spectre d'absorption quand l'atome est initialement dans l'état fondamental.

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

- Notant  $E_n = \hbar\omega_n$ ,  $n = 1, 2, 3$ , l'amplitude de probabilité  $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$  est donnée au premier ordre par :

$$a_{1 \rightarrow 2}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{i\omega_2 t'} \langle 2|V(t')|1\rangle e^{-i\omega_1 t'} = -i\Omega \int_0^t dt' e^{i(\omega_2 - \omega_1)t'} e^{i\omega t'} ;$$

l'intégration est immédiate et donne  $a_{1 \rightarrow 2}^{(1)}(t) = \frac{\Omega}{\omega_0 - \omega} [1 - e^{i(\omega_0 - \omega)t}]$ . La probabilité est donnée par le module carré de cette amplitude, d'où :

$$P_{1 \rightarrow 2} \simeq P_{1 \rightarrow 2}^{(1)}(\omega, t) = \Omega^2 f^2(\omega - \omega_0, t) , \quad f(\omega, t) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{2}{\omega} \sin \frac{\omega t}{2} \quad (24.10)$$

La fonction  $f(\omega, t)$  filtre en fréquence : elle vaut  $t$  pour  $\omega = 0$  et s'annule pour la première fois pour  $|\omega| = \frac{2\pi}{t}$  : sa largeur est donc d'ordre  $\frac{1}{t}$ . En conséquence, si  $|\omega_0 - \omega'_0|t \gg 1$ , la largeur du filtre est très petite devant l'écart en fréquence  $|\omega_0 - \omega'_0|$  et la probabilité est pratiquement nulle sauf au voisinage de  $\omega_0$ , d'où la résonance. Explicitement, on a :

$$\frac{P_{1 \rightarrow 2}^{(1)}(\omega'_0, t)}{P_{1 \rightarrow 2}^{(1)}(\omega_0, t)} = \frac{4}{[(\omega'_0 - \omega_0)t]^2} \sin^2 \frac{\omega'_0 t}{2} \ll 1 .$$

À cet ordre, la probabilité  $P_{13}$  est nulle puisque  $\langle 1|V(t)|3\rangle = 0$ .

- Pour avoir  $P_{13} \neq 0$ , il faut visiblement aller au second ordre, le mécanisme élémentaire étant la séquence  $|1\rangle \rightarrow |2\rangle \rightarrow |3\rangle$ . On a ainsi :

$$\begin{aligned} a_{1 \rightarrow 3} \simeq a_{1 \rightarrow 3}^{(2)} &= (i\hbar)^{-2} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \langle 3|U_0^\dagger(t_1)V(t_1)U_0(t_1) \times \\ &\quad U_0^\dagger(t_2)V(t_2)U_0(t_2)|1\rangle = \\ &= (i\hbar)^{-2} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 e^{i(\omega_0 + \omega'_0)t_1} e^{-i\omega_0(t_1 - t_2)} \langle 3|V(t_1)|2\rangle \langle 2|V(t_2)|1\rangle = \\ &\quad -\Omega\Omega' \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 e^{i(\omega_0 + \omega'_0)t_1} e^{-i\omega_0(t_1 - t_2)} e^{-i\omega t_1} e^{-i\omega t_2} ; \end{aligned}$$

l'intégration sur  $t_2$  conduit à :

$$a_{1 \rightarrow 3}^{(2)} = i \frac{\Omega \Omega'}{\omega_0 - \omega} \int_0^t dt_1 [e^{i(\omega_0 + \omega'_0 - 2\omega)t_1} - e^{i(\omega'_0 - \omega)t_1}] .$$

Le module carré de  $a_{1 \rightarrow 3}^{(2)}$  donne deux termes carrés,  $f(\omega_0 + \omega'_0 - 2\omega, t)$  et  $f(\omega'_0 - \omega, t)$  (la fonction  $f$  étant définie en (24.10)), et un terme croisé. Si  $t$  est beaucoup plus grand que  $|\omega'_0 - \frac{1}{2}(\omega_0 + \omega'_0)|$ , les deux termes résonnants sont disjoints et leur recouvrement peut être négligé. Avec cette hypothèse, on a donc :

$$P_{1 \rightarrow 3}^{(2)} \simeq \left( \frac{\Omega \Omega'}{\omega_0 - \omega} \right)^2 [(f(\omega_0 + \omega'_0 - 2\omega, t))^2 + (f(\omega'_0 - \omega, t))^2] \quad (t \gg |\omega_0 - \omega'_0|^{-1})$$

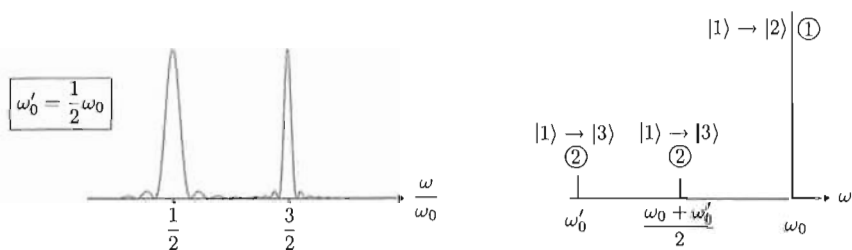


Figure 24.5: À gauche : Résonances au second ordre de la transition  $|1\rangle \rightarrow |3\rangle$ , dans le cas où  $\omega'_0 = \frac{1}{2}\omega_0$ . À droite : allure schématique du spectre d'absorption quand l'atome est initialement au fondamental, montrant les résonances en  $\omega_0$  (transition à un photon) et en  $\omega'_0$  et  $\frac{1}{2}(\omega_0 + \omega'_0)$  (transitions à deux photons). Le nombre cerclé indique l'ordre perturbatif de la raie d'absorption.

3. L'allure schématique du spectre d'absorption quand l'atome est initialement dans l'état fondamental est tracé sur la fig. 24.5, à droite. Notamment, la résonance à  $\frac{1}{2}(\omega_0 + \omega'_0)$  évoque l'association de deux photons de même fréquence se faisant la courte échelle pour hisser l'atome du fondamental vers le deuxième état excité.

## 24.5 Retournement d'un spin par un champ magnétique éphémère

Un spin  $1/2$ , de facteur gyromagnétique positif, est initialement dans l'état  $|+1/2\rangle$ , propre de  $S_z$ . Entre  $t = 0$  et  $t = T$ , il est soumis à un champ magnétique de module  $\mathcal{B}$  dirigé le long de  $Ox$ .

1. Trouver, au premier ordre, à  $t > T$ , la probabilité de transition vers l'état  $|-1/2\rangle$ .

2. Résoudre le même problème exactement ; préciser la condition permettant de se borner à un calcul au premier ordre.

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

1. Le Hamiltonien se réduit à la seule perturbation :

$$V(t) = -\gamma BS_x \Theta(t)\Theta(T-t) \equiv -\frac{1}{2}\hbar\omega_L\sigma_x\Theta(t)\Theta(T-t) ,$$

$\Theta(t)$  étant la fonction échelon - unité. Désignant par  $|\pm\rangle$  les états propres de  $S_z$ , l'amplitude de transition  $|+\rangle \rightarrow |-\rangle$  au premier ordre à  $t > T$  est :

$$a_{+\rightarrow-}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \langle -|V_1(t')|+\rangle = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \langle -|V(t')|+\rangle = \frac{i}{2}\omega_L T ,$$

d'où :

$$P_{+\rightarrow-}^{(1)}(t) = \frac{1}{4}(\omega_L T)^2 \quad (t \geq T)$$

Le comportement quadratique en temps est typique pour une transition entre états discrets bien séparés ; en pareil cas, il n'existe pas de probabilité de transition par unité de temps indépendante du temps.

2. Le propagateur exact est égal à  $\mathbf{1}_2$  si  $t < 0$  ou si  $t > T$  ; dans l'intervalle  $[0, T]$ , il vaut  $e^{\frac{i}{2}\omega_L t \sigma_x} = \cos \frac{1}{2}\omega_L t \mathbf{1}_2 + i \sin \frac{1}{2}\omega_L t \sigma_x$ . L'amplitude de retournement du spin est donc, pour  $t \geq T$ ,  $a_{+\rightarrow-}(t) = \langle -|\cos \frac{1}{2}\omega_L T \mathbf{1}_2 + i \sin \frac{1}{2}\omega_L T \sigma_x|+\rangle = i \sin \frac{1}{2}\omega_L T$ , d'où la probabilité correspondante :

$$P_{+\rightarrow-}(t) = \sin^2 \frac{1}{2}\omega_L T \quad (t \geq T)$$

La condition permettant de se borner à un calcul au premier ordre est évidemment  $\omega_L T \ll 1$ .

## 24.6 Retour sur l'oscillation de Rabi

Soit un système à deux niveaux  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$  séparés en énergie de  $\hbar\omega_0$  (voir fig. 18.5 p. 476) ; le Hamiltonien est :

$$H_0 = \frac{\hbar\omega_0}{2} (-|1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2|) . \quad (24.11)$$

À partir de  $t = 0$ , où le système est dans l'état fondamental, on applique une perturbation  $V(t)$  monochromatique donnée par :

$$V(t) = v(e^{i\omega t} |1\rangle\langle 2| + e^{-i\omega t} |2\rangle\langle 1|) \quad (v = \hbar\Omega \in \mathbb{R}) . \quad (24.12)$$

1. (a) Exprimer  $H(t) = H_0 + V(t)$  à l'aide des matrices de Pauli.
- (b) Calculer la probabilité de transition  $P_{12}(t)$  au premier puis au second ordre. Comment s'écrit la contribution d'ordre  $n$  à l'amplitude  $A_{12}(t)$  ?
2. Comparer ces résultats approchés au traitement exact (voir problème 18.11, p. 475).

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

Le Hamiltonien du système est  $H_0 = \frac{\hbar\omega_0}{2} (|1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2|) = -\frac{\hbar\omega_0}{2}\sigma_z$  (voir fig. 18.5, p. 476). Partant de l'état fondamental, le système est soumis, à partir de  $t = 0$ , à la perturbation  $V(t)$  monochromatique  $V(t) = v(e^{i\omega t} |1\rangle\langle 2| + e^{-i\omega t} |2\rangle\langle 1|)$  ( $v = \hbar\Omega \in \mathbb{R}$ ).

1. (a) Sur la base  $\{|1\rangle, |2\rangle\}$ , la matrice de  $H$  est :

$$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2}\hbar\omega_0 & v(\cos\omega t + i\sin\omega t) \\ v(\cos\omega t - i\sin\omega t) & +\frac{1}{2}\hbar\omega_0 \end{bmatrix},$$

matrice égale à  $-\frac{1}{2}\hbar\omega_0\sigma_z + v(\cos\omega t\sigma_x - \sin\omega t\sigma_y)$ .

- (b) L'amplitude de transition  $a_{1\rightarrow 2}(t)$  au premier ordre est :

$$a_{1\rightarrow 2}^{(1)}(t) = \frac{v}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{\frac{i}{2}\omega_0 t'} \langle 2 | (\cos\omega t' \sigma_x - \sin\omega t' \sigma_y) | 1 \rangle e^{\frac{i}{2}\omega_0 t' },$$

soit  $a_{1\rightarrow 2}^{(1)}(t) = \frac{v}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{i(\omega_0 - \omega)t'}$ , d'où  $P_{1\rightarrow 2}^{(1)}(t) = \frac{v^2}{\hbar^2} |f(\omega - \omega_0, t)|^2$ ,  $f$  étant toujours la fonction définie en (24.10), soit explicitement :

$$P_{1\rightarrow 2}^{(1)}(t) = \frac{4v^2}{\hbar^2(\omega - \omega_0)^2} \sin^2 \frac{(\omega - \omega_0)t}{2} \quad (24.13)$$

Noter que si  $\omega \rightarrow \omega_0$  (résonance), on obtient :

$$P_{1\rightarrow 2}^{(1),\text{res}}(t) = \frac{v^2 t^2}{\hbar^2}. \quad (24.14)$$

La contribution du second ordre à l'amplitude est :

$$a_{1\rightarrow 2}^{(2)}(t) = \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \langle 2 | V_1(t_1) V_1(t_2) | 1 \rangle =$$

$$\frac{1}{(i\hbar)^2} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 e^{-\frac{i}{2}\omega_0 t_1} \langle 2 | V(t_1) e^{+\frac{i}{2}\omega_0(t_1-t_2)\sigma_z} V(t_2) | 1 \rangle e^{\frac{i}{2}\omega_0 t_2};$$

l'élément de matrice s'écrit :

$$v^2 \langle 2 | (\cos\omega t_1 \sigma_x - \sin\omega t_1 \sigma_y) \left[ \cos \frac{1}{2}\omega_0(t_1-t_2)\mathbf{1}_2 + i \sin \frac{1}{2}\omega_0(t_1-t_2)\sigma_z \right] \times$$

$$(\cos\omega t_2 \sigma_x - \sin\omega t_2 \sigma_y) | 1 \rangle,$$

soit :

$$\langle 2|V(t_1)e^{+\frac{i}{2}\omega_0(t_1-t_2)\sigma_z}V(t_2)|1\rangle = \langle 2|\cos[(\omega - \omega_0)(t_1 - t_2)]\mathbf{1}_2 + i \sin[(\omega - \omega_0)(t_1 - t_2)]\sigma_z|1\rangle ,$$

d'où  $a_{1 \rightarrow 2}^{(2)}(t) = 0$ . D'une façon générale, on a, quel que soit  $n \in \mathbb{N}$  :

$$\boxed{a_{1 \rightarrow 2}^{(2n+1)}(t) \neq 0 \quad a_{1 \rightarrow 2}^{(2n)}(t) = 0} \quad (24.15)$$

En effet, on remarque que l'opérateur de perturbation est le transformé de  $v\sigma_x$  par la rotation de  $-\omega t$  autour de  $Oz$ , soit  $V(t) = v e^{i\frac{\omega t}{2}\sigma_z} \sigma_x e^{-i\frac{\omega t}{2}\sigma_z}$ , de sorte que :

$$V_1(t_1) = v e^{-i\frac{\omega_0 t_1}{2}\sigma_z} e^{i\frac{\omega t_1}{2}\sigma_z} \sigma_x e^{-i\frac{\omega t_1}{2}\sigma_z} e^{i\frac{\omega_0 t_1}{2}\sigma_z} = v e^{\frac{i}{2}(\omega - \omega_0)t_1\sigma_z} \sigma_x e^{-\frac{i}{2}(\omega - \omega_0)t_1\sigma_z} ,$$

qui montre que  $V_1(t_1)|1\rangle \propto |2\rangle$ . On a aussi :

$$V_1(t_1)V_1(t_2) = v^2 e^{\frac{i}{2}(\omega - \omega_0)t_1\sigma_z} \sigma_x e^{-\frac{i}{2}(\omega - \omega_0)(t_1-t_2)\sigma_z} \sigma_x e^{-\frac{i}{2}(\omega - \omega_0)t_2\sigma_z} ;$$

cette expression montre clairement que  $\langle 2|V_1(t_1)V_1(t_2)|1\rangle = 0$  puisque  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$  sont propres de  $\sigma_z$ , autrement dit :

$$V_1(t_1)V_1(t_2)\dots V_1(t_{2n})|1\rangle \propto |1\rangle ;$$

comme au contraire  $V_1(t)$  est purement non-diagonal sur cette même base :

$$V_1(t_1)V_1(t_2)\dots V_1(t_{2n})V_1(t_{2n+1})|1\rangle \propto V_1(t_1)|1\rangle \propto |2\rangle ,$$

d'où le résultat (24.15).

2. Ce système a été traité exactement dans le problème 18.11, où on a trouvé :

$$P_{12}(t) = \frac{4v^2}{\hbar^2(\omega - \omega_0)^2 + 4v^2} \sin^2 \left( \sqrt{[(\omega - \omega_0)/2]^2 + \hbar^{-2}v^2} t \right)$$

La comparaison avec l'expression (24.13) montre que cette dernière est correcte à condition que  $|v| \ll \hbar|\omega - \omega_0|$ , ce qui exclut de traiter par perturbation au premier ordre le problème à la résonance  $\omega = \omega_0$ , où se produit justement le phénomène remarquable de l'oscillation de Rabi. Comme on l'a noté dans le problème 18.11, la description (et la mise en évidence) de ce phénomène est hors de portée d'une théorie de perturbation tronquée à un ordre donné. Noter aussi que le résultat (24.13) aux temps courts  $t \ll \frac{1}{|\omega - \omega_0|}$  s'écrit  $P_{1 \rightarrow 2}^{(1)}(t) \simeq \frac{v^2 t^2}{\hbar^2}$  ; à la résonance, la contrainte s'évanouit, mais la comparaison avec l'expression exacte montre alors que l'on doit avoir  $\frac{vt}{\hbar} \ll 1$ , comme d'habitude.

## 24.7 Perturbations constante et gaussienne

On désigne par  $U(t)$  l'opérateur d'évolution permettant de construire le vecteur d'état  $|\Psi(t)\rangle$  à partir de l'état initial  $|\Psi(0)\rangle$  :  $|\Psi(t)\rangle = U(t)|\Psi(0)\rangle$ .

1. Quelle est l'équation satisfaite par  $U(t)$  ? Que vaut  $U(0)$  ?
2. Pour un Hamiltonien  $H$  indépendant du temps, quelle est l'expression de  $U(t)$  ?
3. Avec  $H = H_0 + V(t)$ ,  $H_0$  étant indépendant du temps et  $V(t)$  une perturbation non-nulle à  $t > 0$ , on pose  $U(t) = U_0(t)U_1(t)$ , où  $U_0$  est l'opérateur d'évolution associé à  $H_0$ . Quelle est l'équation satisfaite par  $U_1(t)$  ? Que vaut  $U_1(0)$  ?
4. Expliquer comment on peut engendrer un développement de  $U_1(t)$  en puissances de la perturbation  $V(t)$ .
5. Dans toute la suite, on arrête ce développement après l'ordre 1 en  $V$ . Donner l'expression approchée de  $U_1$  qui en résulte.
6. Soit  $|\psi_i\rangle$  et  $|\psi_f\rangle$  deux états propres quelconques de  $H_0$ , d'énergies  $E_i$  et  $E_f$  respectivement. Donner l'expression au premier ordre de  $A_{i \rightarrow f}$ , amplitude de transition de l'état  $|\psi_i\rangle$  à l'état  $|\psi_f\rangle$  sous l'effet de la perturbation  $V(t)$ .
7. On considère les transitions d'un état  $|\psi_i\rangle$  donné vers des états propres  $|\psi_m\rangle \neq |\psi_i\rangle$  de  $H_0$ , d'énergies  $E_m$ . Les éléments de matrice de  $V(t)$  sont de la forme :

$$\langle E_m | V(t) | \psi_i \rangle = \theta(t) f(t) V_m \quad , \quad (24.16)$$

où  $\theta(t)$  est la fonction échelon-unité ( $\theta(t < 0) = 0$ ,  $\theta(t > 0) = 1$ ). Montrer que la probabilité de transition  $P_{i \rightarrow m}$  est de la forme  $F(t) |V_m|^2$ , où  $F(t)$  est une certaine fonction à préciser.

8. On pose  $(E_m - E_i) = \hbar\omega_{mi}$ . Dédurre de ce qui précède la fonction  $F(t)$  dans les deux cas suivants :

(a)  $f(t) = C^{\text{ste}} = f_0$ . Pour une durée  $T$  donnée de la perturbation, quelle est la largeur en pulsation de la bande d'états accessibles sous l'effet  $V(t)$  ?

(b)  $f(t) = f_0 e^{-\frac{(t-t_0)^2}{2\tau^2}}$ . Donner l'expression approchée de  $F(t)$  quand  $t \gg t_0 \gg \tau$ . Quelle est l'énergie des états accessibles par  $V(t)$  ?

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

On désigne par  $U(t)$  l'opérateur d'évolution permettant de construire le vecteur d'état  $|\Psi(t)\rangle$  à partir de l'état initial  $|\Psi(0)\rangle$  :  $|\Psi(t)\rangle = U(t)|\Psi(0)\rangle$ .

1. On a vu dans le cours que  $U(t)$  satisfait l'équation  $i\hbar \frac{\partial U}{\partial t} = HU(t)$ , avec l'évidente condition initiale  $U(0) = \mathbf{1}$ .

2. Pour un Hamiltonien  $H$  indépendant du temps, l'expression de  $U(t)$  est  $e^{\frac{i}{\hbar}Ht}$ .
3. Avec  $H = H_0 + V(t)$ ,  $H_0$  étant indépendant du temps et  $V(t)$  une perturbation non-nulle à  $t > 0$ , l'opérateur  $U_1(t) \stackrel{\text{déf}}{=} U_0^{-1}(t)U(t)$  satisfait l'équation déduite immédiatement de  $\frac{\partial}{\partial t}(U_0 U_1) = (H_0 + V(t))(U_0 U_1)$  avec  $\frac{\partial U_0}{\partial t} = H_0 U_0$  :

$$\boxed{\frac{\partial U_1}{\partial t} = U_0^\dagger(t)V(t)U_0(t)U_1(t) \equiv V_1(t)U_1(t)}$$

$V_1(t)$  est par définition la représentation - interaction de la perturbation  $V(t)$ . De toute évidence, la condition initiale est  $U_1(0) = \mathbf{1}$ .

4. On peut engendrer le développement de  $U_1(t)$  en puissances de la perturbation  $V(t)$  en intégrant formellement l'équation dynamique pour  $U_1(t)$  entre 0 et  $t$ , ce qui donne, compte tenu de la condition initiale :

$$U_1(t) = \mathbf{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt_1 V_1(t_1)U_1(t_1) ,$$

puis en itérant la substitution :

$$U_1(t) = \mathbf{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt_1 V_1(t_1) \left[ \mathbf{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_1} dt_2 V_1(t_2)U_1(t_2) \right] = \\ \mathbf{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt_1 V_1(t_1) + \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 V_1(t_1)V_1(t_2)U_1(t_2) ;$$

remplaçant  $U_1(t_2)$  par  $\mathbf{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_2} dt_3 V_1(t_3)U_1(t_3)$ , on voit s'amorcer le développement :

$$U_1(t) = \mathbf{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt_1 V_1(t_1) + \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 V_1(t_1)V_1(t_2) + \dots .$$

5. Si on arrête ce développement après l'ordre 1, l'expression approchée de  $U_1(t)$  est :

$$\boxed{U_1(t) \simeq \mathbf{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t V_1(t') dt'}$$

6. L'expression au premier ordre de  $a_{i \rightarrow f}$ , amplitude de transition de l'état  $|\psi_i\rangle$  à l'état  $|\psi_f\rangle$  sous l'effet de la perturbation  $V(t)$  est :

$$a_{i \rightarrow f}^{(1)} = \langle \psi_f | \mathbf{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t V_1(t') dt' | \psi_i \rangle ;$$

supposant  $i \neq f$ , il vient :

$$a_{i \rightarrow f}^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \langle \psi_f | U_0^\dagger(t')V(t')U_0(t') | \psi_i \rangle = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{i\frac{1}{\hbar}(E_f - E_i)t'} \langle \psi_f | V(t') | \psi_i \rangle .$$

7. Posant  $E_m = \hbar\omega_m$ , l'amplitude au premier ordre est, à  $t > 0$  :

$$a_{i \rightarrow m}^{(1)} = \frac{V_m}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{i(\omega_m - \omega_i)t'} f(t') = \frac{V_m}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{i(\omega_m - \omega_i)t'} \theta(t') f(t') .$$

La probabilité de transition correspondante,  $P_{i \rightarrow m}$ , est, au premier ordre :

$$P_{i \rightarrow m}^{(1)} = \left| \frac{V_m}{\hbar} \right|^2 \left| \int_0^t dt' e^{i(\omega_m - \omega_i)t'} f(t') \right|^2 ,$$

soit :

$$P_{i \rightarrow m}^{(1)} = F(t) |V_m|^2 \quad F(t) \stackrel{\text{déf}}{=} \hbar^{-2} \left| \int_0^t dt' e^{i(\omega_m - \omega_i)t'} f(t') \right|^2$$

8. (a) Avec  $(E_m - E_i) = \hbar\omega_{mi}$  et  $f(t) = C^{\text{ste}} = f_0$ , il vient :

$$F(t) = \hbar^{-2} f_0^2 \left| \int_0^t e^{i\omega_{mi}t'} dt' \right|^2 = \frac{4f_0^2}{\hbar^2 \omega_{mi}^2} \sin^2 \frac{\omega_{mi}t}{2} .$$

Pour une perturbation constante d'amplitude  $f_0$  de durée  $T$ , la probabilité de transition est donc :

$$P_{i \rightarrow m}^{(1)}(T) = f_0^2 \frac{4|V_m|^2}{\hbar^2 \omega_{mi}^2} \sin^2 \frac{\omega_{mi}T}{2}$$

L'état de départ étant donné, la probabilité n'est sensiblement différente de zéro que si  $|\omega_{mi}| \lesssim \frac{1}{T}$  : les états accessibles par une perturbation constante de durée  $T$  sont donc situés essentiellement dans une bande d'énergie de largeur  $\Delta E \sim \frac{\hbar}{T}$  autour de l'énergie  $E_i$  de l'état de départ.

(b) La gaussienne  $f(t) = f_0 e^{-\frac{(t-t_0)^2}{2\tau^2}}$  modélise une perturbation transitoire de durée d'ordre  $\tau$  et passant à son maximum à l'instant  $t_0$ . Avec ce choix, on a :

$$F(t) = \hbar^{-2} f_0^2 \left| \int_0^t e^{i(\omega_m - \omega_i)t'} e^{-\frac{(t'-t_0)^2}{2\tau^2}} dt' \right|^2 ;$$

l'intégrale s'exprime à l'aide de la fonction erf (aussi appelée *fonction erreur*). Si l'intervalle  $[0, t]$  englobe très largement l'enveloppe gaussienne, on peut rejeter les bornes à  $\pm\infty$  ; dès lors, avec :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\omega_m - \omega_i)t'} e^{-\frac{(t'-t_0)^2}{2\tau^2}} dt' = \sqrt{2\pi} \tau e^{-\frac{1}{2}(\omega_m - \omega_i)^2 \tau^2} ,$$

il vient :

$$P_{i \rightarrow m}^{(1)} = 8\pi f_0^2 \frac{\tau^2 |V_m|^2}{\hbar^2} e^{-\frac{1}{2}(\omega_m - \omega_i)^2 \tau^2}$$



Écrivant  $U_z(t) = U_{z0}(t)U_{z1}(t)$ , on a au premier ordre :

$$U_{z1}(t) \simeq 1 - \frac{q}{i\hbar} \int_{-\infty}^t \mathcal{E}(t') U_{z0}^\dagger(t') z U_{z0}(t') dt' .$$

L'amplitude de probabilité de transition vers un état excité est, au même ordre :

$$A_{n_z}(t) \simeq A_{n_z}^{(1)}(t) = e^{-in_z\omega t} \langle \psi_{n_z} | [1 + \frac{i}{\hbar} q \int_{-\infty}^t \mathcal{E}(t') U_{z0}^\dagger(t') z U_{z0}(t') dt'] | \psi_0 \rangle =$$

$$e^{-in_z\omega t} \delta_{n_z 0} + \frac{i}{\hbar} q e^{-in_z\omega t} \mathcal{E}_0 \langle \psi_{n_z} | z | \psi_0 \rangle \int_{-\infty}^t e^{-(t'/\tau)^2} e^{i\omega t'} dt' .$$

$z$  n'ayant d'élément de matrice non nul qu'entre deux états différant d'un *quantum*, le seul état accessible à partir du fondamental est l'état  $n_z = 1$ . L'amplitude cherchée est :

$$A_{n_z}^{(1)}(t) = \delta_{n_z 1} \frac{i}{\hbar} q e^{-i\omega t} \mathcal{E}_0 \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle \psi_1 | a^\dagger | \psi_0 \rangle \int_{-\infty}^t e^{-(t'/\tau)^2} e^{in_z\omega t'} dt' ;$$

l'élément de matrice vaut 1, d'où la probabilité :

$$P_{n_z}^{(1)}(t) = \delta_{n_z 1} \frac{q^2 \mathcal{E}_0^2}{2m\hbar\omega} \left| \int_{-\infty}^t e^{-(t'/\tau)^2} e^{i\omega t'} dt' \right|^2 .$$

En particulier, la probabilité de transition après la fin de la perturbation est :

$$P_{n_z}^{(1)}(+\infty) = \frac{q^2 \mathcal{E}_0^2}{2m\hbar\omega} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(t'/\tau)^2} e^{i\omega t'} dt' \right|^2 \delta_{n_z 1} ;$$

l'intégrale vaut  $\sqrt{\pi} \tau e^{-\frac{1}{4}(\omega\tau)^2}$  d'où :

$$P_{n_z}^{(1)}(+\infty) = \frac{\pi q^2 \mathcal{E}_0^2}{2m\hbar\omega} \tau^2 e^{-\frac{1}{2}\omega^2 \tau^2} \delta_{n_z 1}$$

La probabilité d'excitation tend vers zéro si la perturbation dure très longtemps : on retrouve l'aspect iso-énergétique des transitions possibles avec une perturbation variant lentement. D'un autre côté, la probabilité tend aussi vers zéro si la durée effective de la perturbation est trop courte, ce qui se conçoit fort bien. Finalement, il existe une durée optimale, qui correspond à  $\tau \sim T$ , où  $T$  est la période propre de l'oscillateur (voir fig. 24.6).

$P_{n_z}^{(1)}(+\infty)$  s'écrit aussi  $P_{n_z}^{(1)}(+\infty) = \pi \frac{z_0^2}{\Delta z^2} (\omega\tau)^2 e^{-\frac{1}{2}(\omega\tau)^2} \delta_{n_z 1}$ , où  $z_0 \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{q\mathcal{E}_0}{m\omega^2}$  serait la position d'équilibre déplacée de l'oscillateur soumis à un champ constant de module  $\mathcal{E}_0$ , et où  $\Delta z^2 = \frac{\hbar}{2m\omega}$  est l'écart quadratique de la position dans l'état fondamental. Pour viser la probabilité maximale, tout en respectant la condition de validité de la théorie au premier ordre (qui *doit* – au moins – se traduire par une probabilité toute petite !), il faut donc  $\frac{z_0^2}{\Delta z^2} \ll 1$ , c'est-à-dire un petit champ – pas de surprise.

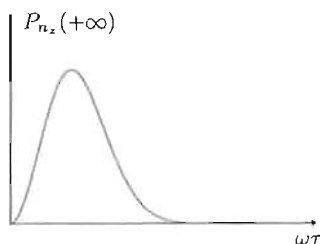


Figure 24.6: Variation de la probabilité d'excitation en fonction du paramètre  $\tau$  caractérisant la durée effective de la perturbation.

## 24.9 Oscillateur en champ alternatif : traitements approché et exact

Un oscillateur harmonique linéaire, (masse  $m$ , charge  $q$ , pulsation propre  $\omega_0$ ) est soumis à un petit<sup>3</sup> champ électromagnétique dérivant du potentiel vecteur  $\vec{A}$ , dont la seule composante non nulle (écrite d'emblée dans l'approximation dipolaire électrique) est :

$$A(t) = A_0 \cos \omega t . \quad (24.18)$$

Le Hamiltonien  $H$  est :

$$H = \frac{1}{2m} [p - qA(t)]^2 + \frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2 . \quad (24.19)$$

Il s'agit de montrer que, moyennant des transformations unitaires judicieusement choisies, il est possible de se ramener à un problème *indépendant* du temps.

1. (a) On pose  $x_0 = \frac{qE_0}{m\omega_0^2}$  avec  $E_0 = \omega A_0$ . Quelle est la dimension de  $x_0$  ? Quelle est sa signification physique ?
  - (b) Fabriquer une longueur, notée  $\Delta x$ , avec les trois grandeurs  $\hbar$ ,  $m$  et  $\omega_0$ .
  - (c) Utiliser ces derniers résultats pour énoncer la condition entre  $A_0$ ,  $q$ ,  $m$ ,  $\omega_0$  et  $\omega$  exprimant que l'on se trouve dans une situation de champ faible, à toute fréquence raisonnable.
2. (a) Expliquer l'origine des différents termes apparaissant dans  $H$ .
  - (b) Soit  $\Psi(x, t)$  une fonction d'onde. On pose :

$$\Psi(x, t) = e^{i\alpha(t)} U_p(a) U_x(k) \Phi(x, t) \equiv U(a, k, \alpha) \Phi(x, t) , \quad (24.20)$$

où  $U_p(a) \stackrel{\text{dét}}{=} e^{(i/\hbar)a(t)p}$  et  $U_x(k) \stackrel{\text{dét}}{=} e^{ik(t)x}$  ;  $\alpha$ ,  $a$  et  $k$  sont des scalaires, fonctions de la seule variable temps. À quelles conditions les deux transformations  $U_x$  et  $U_p$  sont-elles unitaires ? Que faut-il de plus pour que  $U$  le soit aussi<sup>4</sup> ?

<sup>3</sup>La signification de ce qualificatif sera précisée ultérieurement. On rappelle que le champ électrique  $\vec{E}$  se déduit du potentiel vecteur  $\vec{A}$  par  $\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$ .

<sup>4</sup>Toutes ces conditions sont supposées réalisées dans la suite.



Pour un oscillateur harmonique linéaire, (masse  $m$ , charge  $q$ , pulsation  $\omega_0$ ) soumis à un champ électromagnétique dérivant du potentiel vecteur  $\vec{A}$ , le Hamiltonien  $H$  est :

$$H = \frac{1}{2m} [p - qA(t)]^2 + \frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2 .$$

La seule composante non nulle (écrite d'emblée dans l'approximation dipolaire électrique) est  $A(t) = A_0 \cos \omega t$ . Il s'agit de montrer que, moyennant des transformations unitaires judicieusement choisies, il est possible de se ramener à un problème *indépendant* du temps, et de le résoudre sans aucune approximation. À la résonance,  $\omega = \omega_0$ , la solution exacte ainsi obtenue se démarque nettement du traitement perturbatif.

1. (a)  $E_0 = \omega A_0$  est le module du champ électrique de l'onde ;  $x_0 \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{qE_0}{m\omega_0^2}$ , homogène à une longueur, vient de l'égalité  $m\omega^2 x_0 = qE_0$  : ce serait donc la position d'équilibre décalée d'un oscillateur soumis à un champ électrique statique de module  $E_0$ .
- (b) Avec les trois grandeurs  $\hbar$ ,  $m$  et  $\omega_0$ , on peut former d'une part l'énergie  $\hbar\omega_0$ , d'autre part une énergie  $m\omega_0^2 \times \text{longueur}^2$  : le rapport est donc un simple nombre ; notant  $\Delta x$  cette longueur, il vient  $\Delta x = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_0}}$ , qui est l'ordre de grandeur de l'écart quadratique de la position dans l'état fondamental.
- (c) La condition de champ faible, à toute fréquence raisonnable, est  $\frac{x_0}{\Delta x} \ll 1$ , soit  $\frac{qE_0}{m\omega_0^2} \ll \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_0}}$ , c'est-à-dire :

$$\frac{\omega A_0}{m\omega_0^2} \ll \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_0}} \iff E_0 = \omega A_0 \ll \sqrt{m\hbar\omega_0^3}$$

2. (a) Le terme en  $p - qA$  est le terme cinétique en présence d'un champ magnétique ; le second terme est l'énergie potentielle harmonique.
- (b) Soit  $\Psi(x, t)$  une fonction d'onde ; on pose l'égalité (24.20), avec les définitions  $U_p(a) \stackrel{\text{déf}}{=} e^{(i/\hbar)a(t)p}$  et  $U_x(k) \stackrel{\text{déf}}{=} e^{ik(t)x}$  ;  $\alpha$ ,  $a$  et  $k$  sont des scalaires, fonctions de la seule variable temps. Les deux transformations  $U_x$  et  $U_p$  sont unitaires si  $a$  et  $k$  sont des quantités réelles ; pour que  $U$  le soit aussi, il faut  $\alpha \in \mathbb{R}$ . Toutes ces conditions sont supposées réalisées dans la suite.
- (c) La fonction d'onde satisfait  $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi$ , de sorte que :

$$i\hbar \left( \frac{\partial U}{\partial t} \Phi + U \frac{\partial \Phi}{\partial t} \right) = HU\Phi ,$$

d'où :

$$i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \tilde{H}\Phi \quad \tilde{H} \stackrel{\text{déf}}{=} -i\hbar U^\dagger \frac{\partial U}{\partial t} + U^\dagger HU$$

(d) On a :

$$U_x^\dagger p U_x = e^{-ikx} p e^{ikx} = (1 - ikx + \dots) p (1 + ikx + \dots) = p - ik[x, p] + 0 = p + \hbar k ,$$

$$U_p^\dagger x U_p = e^{-i\frac{a}{\hbar} p} x e^{i\frac{a}{\hbar} p} = x - i\frac{a}{\hbar} [p, x] + 0 = x - a ,$$

soit :

$$\boxed{f(a) = -a \quad g(k) = \hbar k}$$

Les deux autres égalités  $U_x^\dagger x U_x = x$  et  $U_p^\dagger p U_p = p$  sont évidentes.

(e) Avec  $\frac{\partial U}{\partial t} = ie^{i\alpha} (\dot{\alpha} U_p U_x + \frac{\dot{a} p}{\hbar} U_p U_x + U_p \dot{k} x U_x)$ , il vient :

$$\begin{aligned} U^\dagger \frac{\partial U}{\partial t} &= U_x^\dagger U_p^\dagger e^{-i\alpha} \left[ ie^{i\alpha} (\dot{\alpha} U_p U_x + \frac{\dot{a} p}{\hbar} U_p U_x + U_p \dot{k} x U_x) \right] = \\ &= i(\dot{\alpha} + \frac{\dot{a}}{\hbar} U_x^\dagger p U_x + \dot{k} x) = i(\dot{\alpha} + \frac{\dot{a}}{\hbar} (p + \hbar k) + \dot{k} x) . \end{aligned}$$

(f) On a aussi :

$$\begin{aligned} U^\dagger H U &= U_x^\dagger U_p^\dagger \left[ \frac{1}{2m} (p - qA)^2 + \frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2 \right] U_p U_x = \\ &= \frac{1}{2m} (p + \hbar k - qA)^2 + \frac{1}{2} m \omega_0^2 (x - a)^2 . \end{aligned}$$

(g) En reconstituant  $\tilde{H}$  selon sa définition ci-dessus, on trouve que le coefficient de  $x$  est  $\hbar \dot{k} - m \omega_0^2 a$  ; de même, le coefficient de  $p$  est  $\dot{a} + \frac{1}{m} (\hbar k - qA)$ . Pour faire disparaître les termes linéaires en  $x$  et  $p$  dans  $\tilde{H}$ , il faut donc :

$$\boxed{\hbar \dot{k} - m \omega_0^2 a = 0 \quad \dot{a} + \frac{1}{m} (\hbar k - qA) = 0} \quad (24.25)$$

Par ailleurs, l'annulation du terme ne dépendant que du temps donne :

$$\hbar \dot{\alpha} + \hbar k \dot{a} + \frac{1}{2m} (\hbar k - qA)^2 + \frac{1}{2} m \omega_0^2 a^2 = 0 ,$$

équation qui permet de trouver la phase  $\alpha(t)$  par intégration, une fois déterminées les fonctions  $a(t)$  et  $k(t)$ . Compte tenu de l'équation différentielle ci-dessus à droite, cette dernière équation s'écrit aussi :

$$\boxed{\hbar \dot{\alpha} = \frac{1}{2m} [(\hbar k)^2 - (qA)^2] - \frac{1}{2} m \omega_0^2 a^2}$$

(h) Quand toutes les équations écrites en 2g sont satisfaites, le Hamiltonien  $\tilde{H}$  se réduit à  $\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2$ , simple Hamiltonien harmonique. Dès lors, les solutions particulières  $\Phi(x, t)$  de l'équation de Schrödinger sont les états stationnaires d'oscillateur harmonique, soit  $\Phi(x, t) = \Psi_n(x, t) \stackrel{\text{def}}{=} e^{i\frac{1}{\hbar} E_n t} \psi_n(x)$ , où  $\psi_n(x)$

est une fonction propre de cet oscillateur (produit d'une gaussienne par un polynôme de Hermite). On en déduit :

$$\Psi(x, t) = e^{i\alpha(t)} U_p(a(t)) U_x(k(t)) \Psi_n(x, t)$$

(i) Si  $F(x)$  une fonction infiniment dérivable, on :

$$U_p(a) F(x) = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{ia}{\hbar}\right)^n \left(-i\hbar \frac{d}{dx}\right)^n F(x) = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{a^n}{n!} \frac{d^n}{dx^n} F(x) ;$$

le développement à droite est la série de Taylor de somme est égale à  $F(x+a)$  :

$$U_p(a) F(x) = F(x+a)$$

(j) Les solutions de l'équation de Schrödinger de l'oscillateur soumis au champ sont de la forme :

$$\Psi(x, t) = e^{i\alpha} U_p(a) U_x(k) e^{\frac{i}{\hbar} E_n t} \psi_n(x, t) = e^{i\alpha} e^{i\frac{1}{\hbar} E_n t} U_p(a) e^{ikx} \psi_n(x, t) = e^{i\alpha} e^{i\frac{1}{\hbar} E_n t} e^{ik(x+a)} \psi_n(x+a, t) ;$$

soit  $\Psi(x, t) = e^{i\alpha(t)} \tilde{\Phi}(x, t)$ , avec :

$$\tilde{\Phi}(x, t) = e^{ik[x+a(t)]} \Psi_n(x+a(t), t)$$

(k) Il ne s'agit pas de trouver la solution la plus générale des équations (24.25) : pour le problème posé, il suffit d'en obtenir une solution particulière. Une dérivation supplémentaire donne  $\ddot{k} = \frac{m\omega_0^2}{\hbar} \dot{a} = \frac{\omega_0^2}{\hbar} (qA - \hbar k)$ , d'où l'équation pour  $k(t)$  :

$$\ddot{k} + \omega_0^2 k = \hbar^{-1} q\omega_0^2 A_0 \cos \omega t ;$$

c'est l'équation classique d'un oscillateur excité par une source harmonique ; on sait bien qu'il existe une solution particulière représentant le régime forcé, de la forme  $k_0 \cos \omega t$ . La constante  $k_0$  est obtenue par report dans l'équation ; on trouve ainsi<sup>6</sup>  $k_0 = \frac{qA_0}{\hbar} \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2}$ .  $a(t)$  se trouve en utilisant  $a(t) = \frac{\hbar}{m\omega_0^2} \dot{k}(t)$  ; finalement :

$$k(t) = \frac{qA_0}{\hbar} \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \cos \omega t \equiv \frac{q}{\hbar} \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2} A(t) ,$$

$$a(t) = -\frac{qA_0}{m} \frac{\omega}{\omega_0^2 - \omega^2} \sin \omega t \equiv -\frac{q}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} E(t) ,$$

<sup>6</sup>On reconnaîtra au passage la susceptibilité  $\chi(\omega)$  d'un oscillateur non-amorti.

ou, éliminant  $A_0$  au profit de  $x_0$  suivant  $A_0 = \frac{m\omega_0^2 x_0}{q\omega}$  :

$$k(t) = \frac{m\omega_0^4 x_0}{\hbar\omega(\omega_0^2 - \omega^2)} \cos \omega t \quad a(t) = -\frac{\omega_0^2 x_0}{\omega_0^2 - \omega^2} \sin \omega t$$

Reportant ces expressions dans l'équation pour la phase  $\alpha(t)$  et l'intégrant, on trouve :

$$\alpha(t) = \frac{q^2 A_0^2}{4m\hbar} \frac{\omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \left[ t + \frac{3\omega_0^2 - \omega^2}{2\omega(\omega_0^2 - \omega^2)} \sin 2\omega t \right]$$

Noter que la phase est un scalaire ne dépendant que du temps et disparaît de toutes les valeurs moyennes d'observables.

À titre d'application, supposons l'oscillateur dans l'état fondamental  $\psi_0(x)$  au moment où arrive la perturbation ( $t = 0$ ), supposée coupée plus tard à l'instant  $T$ . L'état à  $T + 0$  est :

$$\Psi(x, T + 0) = e^{i\alpha(T)} U_p(a(T)) U_x(k(T)) \psi_0(x) ;$$

la probabilité de trouver l'oscillateur dans le fondamental à l'issue de la perturbation est donc :

$$P_{0 \rightarrow 0}(t \geq T) = |\langle \psi_0 | U_p(a(T)) U_x(k(T)) | \psi_0 \rangle|^2 ;$$

le produit scalaire est :

$$\left( \frac{m\omega_0}{\pi\hbar} \right)^{1/2} \int_{\mathbb{R}} e^{-\frac{m\omega_0}{2\hbar} x^2} e^{-\frac{m\omega_0}{2\hbar} [x+a(T)]^2} dx = e^{-\frac{m\omega_0}{4\hbar} a^2(T)} .$$

En particulier, si le champ est coupé juste après un nombre entier de périodes, l'oscillateur est à coup sûr laissé dans l'état fondamental. À l'inverse, si le champ est éteint après un nombre impair de demi-périodes, la probabilité  $P_{0 \rightarrow 0}(t \geq T)$  prend sa plus petite valeur. Au total, on a :

$$e^{-\frac{q^2}{4m\hbar} \frac{\omega_0}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2} E_0^2} \leq P_{0 \rightarrow 0}(t \geq T) \leq 1$$

Bien évidemment, la borne inférieure est d'autant plus petite que le champ est fort. En outre, elle est nulle à la résonance, aussi petit soit le champ, symptôme de la divergence de la susceptibilité de l'oscillateur.

3. (a) Dans l'état  $e^{i\alpha(t)} e^{ik(x+a)} \Psi_n(x + a, t)$ , la valeur moyenne de la coordonnée s'écrit  $\langle x \rangle_n(t) \equiv \langle x + a \rangle_n(t) - a = 0 - a$ , d'où :

$$\langle x \rangle_n(t) = -a(t) = \frac{q}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} E(t)$$

(b) La valeur moyenne de l'impulsion,  $\langle p \rangle_n(t)$ , dans le même état est :

$$\begin{aligned} \langle U_p U_x \Psi_n | p | U_p U_x \Psi_n \rangle &= \langle \Psi_n | U_x^\dagger U_p^\dagger p U_p U_x | \Psi_n \rangle = \langle \Psi_n | U_x^\dagger p U_x | \Psi_n \rangle = \\ &= \langle \Psi_n | (p + \hbar k) | \Psi_n \rangle = \hbar k \quad : \end{aligned}$$

$$\langle p \rangle_n(t) = \hbar k(t) = q \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2} A(t)$$

(c) Si  $\omega \ll \omega_0$ ,  $\langle x \rangle_n(t) \simeq x_0 \sin \omega t$  : le mouvement s'effectue autour du point d'équilibre d'abscisse  $x_0 \sin \omega t$ , qui oscille lentement en phase avec le champ électrique. Le mouvement du point d'équilibre a une amplitude proportionnelle à celle du champ : celui-ci variant assez lentement, le point d'équilibre a le temps de "suivre le mouvement" induit par l'excitation. Tout ceci évoque une approximation de type adiabatique, donnant un mouvement libre rapide autour d'un point lentement variable.

Si  $\omega \gg \omega_0$ ,  $\langle x \rangle_n(t) \simeq -x_0 \left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)^2 \sin \omega t$ . Cette fois, le point d'équilibre oscille très vite avec une très faible amplitude en raison de la grande rapidité de variation du champ : partant d'un côté, le champ le tire rapidement en sens inverse, et ainsi de suite, d'où une faible et rapide oscillation, en opposition de phase avec le champ électrique.

(d) Lorsque  $\omega \rightarrow \omega_0$ , les écarts divergent, comme toujours quand l'oscillateur non-amorti est conduit à la résonance. Quantiquement, la divergence de la réponse de l'oscillateur se comprend bien : tous les niveaux sont équidistants et en nombre infini, de sorte que l'oscillateur résonne et peut escalader ses niveaux les uns après les autres.

Il y a de ce point de vue une différence majeure entre un tel oscillateur (qui est un système fondamentalement *linéaire*) et un système à deux niveaux : ce dernier peut saturer (égalité des populations), caractéristique d'une forte non-linéarité, alors qu'un oscillateur peut toujours gagner arbitrairement de l'énergie, en raison de l'existence d'une infinité de couples de niveaux *tous* résonnants à la même fréquence  $\omega_0$ . Plus généralement, et toute dissipation mise à part, c'est la variation de l'écart entre deux niveaux consécutifs du spectre d'un système plus complexe qui interdit la divergence de la susceptibilité. C'est elle aussi qui autorise à *singulariser* un couple de niveaux parmi tous les autres, ceux qui précisément sont à peu près en résonance avec l'excitation, et de traiter – avec toutefois les précautions requises – un système complexe (un atome par exemple) comme un système à deux niveaux.

4. Tous les résultats précédents peuvent être analysés dans la limite  $A_0 \rightarrow 0$ , en effectuant des développements limités arrêtés à un ordre donné.  $a(t)$  et  $k(t)$  étant linéaires par rapport à  $A_0$ , l'expression de  $\tilde{\Phi}(x, t)$  est, au premier ordre :

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi}(x, t) &= [1 + ik(x+a) + \dots] \Psi_n(x+a, t) = \Psi_n(x, t) + a \frac{\partial \Psi_n}{\partial x} + ikx \Psi_n(x, t) + \mathcal{O}(A_0^2) \equiv \\ &= \Psi_n(x, t) - \frac{ap}{i\hbar} \Psi_n(x, t) + ikx \Psi_n(x, t) + \mathcal{O}(A_0^2) \quad , \end{aligned}$$

soit :

$$\begin{aligned}\tilde{\Phi}(x, t) &= \left[1 - \frac{\alpha p}{i\hbar} + ikx + \mathcal{O}(A_0^2)\right] \Psi_n(x, t) = \\ &= \left[1 + \frac{q}{i\hbar} \frac{A_0}{\omega_0^2 - \omega^2} \left(\frac{\omega p}{m} \sin \omega t - \omega_0^2 x \cos \omega t\right) + \mathcal{O}(A_0^2)\right] \Psi_n(x, t) .\end{aligned}$$

Comme la phase  $\alpha(t)$  est d'ordre 2 en  $A_0$ , cette expression est aussi celle de  $\Psi(x, t)$ , au même ordre.

Si l'état initial  $|\psi_i\rangle$  est l'état propre  $|\psi_n\rangle$  de l'oscillateur, l'amplitude de probabilité de transition vers l'état  $|\psi_f\rangle$  linéarisée au premier ordre est  $\langle\psi_f|\tilde{\Phi}(t)\rangle$  :

$$A_{i \rightarrow f}^{(1), \text{lin}}(t) = \langle\psi_f| \left[1 + \frac{q}{i\hbar} \frac{A_0}{\omega_0^2 - \omega^2} \left(\frac{\omega p}{m} \sin \omega t - \omega_0^2 x \cos \omega t\right)\right] |\psi_n\rangle e^{-i(n+\frac{1}{2})\omega_0 t} .$$

Comme les opérateurs  $x$  et  $p$  n'ont d'éléments de matrice non-nuls qu'entre deux états différant d'un *quantum*, on a :

$$\begin{aligned}A_{i \rightarrow f}^{(1), \text{lin}}(t) &= e^{-i(n+\frac{1}{2})\omega_0 t} \left[ \delta_{fn} + \frac{q}{i\hbar} \frac{A_0}{\omega_0^2 - \omega^2} \langle n+1 | \frac{\omega p}{m} \sin \omega t - \omega_0^2 x \cos \omega t | n \rangle \delta_{mn+1} + \right. \\ &\quad \left. \frac{q}{i\hbar} \frac{A_0}{\omega_0^2 - \omega^2} \langle n-1 | \frac{\omega p}{m} \sin \omega t - \omega_0^2 x \cos \omega t | n \rangle \delta_{mn-1} \right] ;\end{aligned}$$

Ce sont donc les seules transitions possibles, comme avec un calcul perturbatif au premier ordre. Plus précisément, avec  $x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}}(a + a^\dagger)$  et  $p = -i\sqrt{\frac{m\hbar\omega_0}{2}}(a - a^\dagger)$ , on obtient pour la transition  $n \rightarrow n+1$  :

$$A_{n \rightarrow n+1}^{(1), \text{lin}}(t) = iq \sqrt{\frac{\omega_0}{2m\hbar}} \frac{A_0 \sqrt{n+1}}{\omega_0^2 - \omega^2} e^{-i(n+\frac{1}{2})\omega_0 t} (\omega_0 \cos \omega t - i\omega \sin \omega t) . \quad (24.26)$$

Tout comme l'amplitude exacte, cette approximation diverge à la résonance, cette pathologie étant intrinsèque à l'oscillateur non-amorti.

Le traitement par la théorie de perturbation au premier ordre dissimule cette anomalie, pourtant inscrite dans la modélisation supposant l'oscillateur parfait – idéalisation qui est d'ailleurs une pure vue de l'esprit. En effet, avec la perturbation  $V(t) \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{q}{m} A(t)p$ , l'amplitude pour la transition  $n \rightarrow n+1$  est, au premier ordre :

$$A_{n \rightarrow n+1}^{(1), \text{pert}}(t) = -\frac{q}{i\hbar m} A_0 e^{-i(n+\frac{3}{2})\omega_0 t} \int_0^t e^{i\omega_0 t'} \langle n+1 | p | n \rangle \cos \omega t' dt' ;$$

après intégration, on trouve :

$$A_{n \rightarrow n+1}^{(1), \text{pert}}(t) = iq \sqrt{\frac{\omega_0}{2m\hbar}} A_0 \sqrt{n+1} e^{-i(n+\frac{3}{2})\omega_0 t} \left[ \frac{e^{i(\omega_0+\omega)t} - 1}{\omega_0 + \omega} + \frac{e^{i(\omega_0-\omega)t} - 1}{\omega_0 - \omega} \right] .$$

On retrouve les deux fonctions du temps habituelles, le module carré de chacune d'entre elles étant la fonction  $[f(\omega \pm \omega_0, t)]^2$  rencontrée à plusieurs reprises (voir

(24.10)). D'un autre côté, des opérations élémentaires sur le grand crochet, tel qu'il est, donnent l'expression suivante :

$$A_{n \rightarrow n+1}^{(1), \text{pert}}(t) = iq \sqrt{\frac{\omega_0}{2m\hbar}} \frac{A_0 \sqrt{n+1}}{\omega_0^2 - \omega^2} e^{-i(n+\frac{1}{2})\omega_0 t} (\omega_0 \cos \omega t - i\omega \sin \omega t - \omega_0 e^{-i\omega_0 t}) .$$

La comparaison avec l'expression exacte linéarisée (24.26) montre l'existence d'un terme supplémentaire... qui a la vertu de ne pas faire diverger l'amplitude de probabilité à la résonance, laquelle est finie et vaut :

$$A_{n \rightarrow n+1}^{(1), \text{pert}}(t) = iq \sqrt{\frac{\omega_0}{2m\hbar}} A_0 \sqrt{n+1} e^{-i(n+\frac{3}{2})\omega_0 t} \left( \frac{e^{2i\omega_0 t} - 1}{2\omega_0} + it \right) .$$

Ce résultat fini doit être considéré comme un heureux (!?) *artefact* de la théorie de perturbation, dont on doit douter qu'elle soit applicable à la résonance, puisque la réponse du système est divergente. Il y a tout lieu de penser que la série a un rayon de convergence nul et que le terme fini ci-dessus n'est que le tout premier d'un développement asymptotique dont il conviendrait d'étudier soigneusement les suivants.

## 24.10 Deux spins en interaction

Soit deux spins 1/2 de facteurs gyromagnétiques  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  soumis à un champ magnétique statique  $\mathcal{B}$  et en interaction mutuelle par  $V(t) \stackrel{\text{def}}{=} \hbar^{-1} \omega(t) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ . L'état initial des deux spins est  $|-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$ . On posera :

$$\omega_L \stackrel{\text{def}}{=} \hbar(\gamma_1 - \gamma_2)\mathcal{B} . \tag{24.27}$$

1. Expliquer pourquoi le système se promène exclusivement dans le sous-espace engendré par les deux vecteurs  $|-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle, |+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ .
2. On pose  $|\Psi(t)\rangle = a(t)|+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle + b(t)|-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$ . Écrire les équations différentielles pour les coefficients  $a(t)$  et  $b(t)$ .
3. On introduit les fonctions auxiliaires  $A(t)$  et  $B(t)$  telles que :

$$a(t) = e^{\frac{i}{4} \int_{-\infty}^t \omega(t') dt'} A(t) , \quad b(t) = e^{\frac{i}{4} \int_{-\infty}^t \omega(t') dt'} B(t) . \tag{24.28}$$

Écrire les équations satisfaites par  $A(t)$  et  $B(t)$ , et en déduire l'équation différentielle pour la fonction  $r(t) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{A(t)}{B(t)}$ .

4. On choisit une perturbation *carrée* agissant pendant la durée  $T$  :

$$\omega(t) = g\omega_L \theta\left(t + \frac{T}{2}\right) \theta\left(t - \frac{T}{2}\right) . \tag{24.29}$$

Le Hamiltonien étant statique, on sait résoudre directement ce problème pour  $a$  et  $b$  ; une autre méthode consiste à résoudre l'équation pour la fonction  $r(t)$  : trouver  $r(T)$ .

5. En déduire la probabilité  $P_{\text{flip}}$  pour que le système soit trouvé dans l'état  $|+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$  après la perturbation.
6. Dans un gaz de spins, on peut modéliser les collisions entre spins par un terme du genre  $V(t)$ , avec  $\omega(t)$  comme en (24.29). La durée des collisions,  $T$ , est supposée aléatoire, distribuée suivant la loi normale :

$$P(T) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta T} e^{-\frac{(T-\bar{T})^2}{2\Delta T^2}} \quad (\Delta T \ll \bar{T}) . \quad (24.30)$$

Trouver la probabilité moyenne  $P_{\text{flip}}$  pour que deux spins se retournent par collision.

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

Pour deux spins 1/2 de facteurs gyromagnétiques  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  soumis à un champ magnétique statique  $\mathcal{B}$  parallèle à Oz et en interaction mutuelle par  $V(t) \stackrel{\text{def}}{=} \hbar^{-1}\omega(t)\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ , le Hamiltonien est :

$$H = -(\gamma_1 S_{1z} + \gamma_2 S_{2z})\mathcal{B} + \hbar^{-1}\omega(t)\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \equiv H_0 + V(t) .$$

L'état initial des deux spins est  $|-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$ , et on pose  $\omega_L \stackrel{\text{def}}{=} \hbar(\gamma_1 - \gamma_2)\mathcal{B}$ .

1. La perturbation  $V(t)$  étant scalaire vis-à-vis du spin total  $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ , elle commute notamment avec  $S_z$ , et ne peut donc modifier la valeur de  $M$ , valeur propre de  $S_z$ . Le système partant de l'état  $|-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$ , il ne peut que transiter vers  $|+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$  et, de là, revenir dans son état initial. Au total, le système se promène exclusivement dans le sous-espace engendré par  $|-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$  et  $|+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ .
2. La matrice de  $H$  se trouve facilement en faisant agir  $H$  sur chacun des deux vecteurs de base, après avoir écrit  $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = S_{1z}S_{2z} + \frac{1}{2}(S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+})$  :

$$H|+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = -(\gamma_1 - \gamma_2)\frac{\hbar}{2}\mathcal{B}|+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle - \frac{1}{4}\hbar\omega(t)|+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle + \frac{\hbar}{2}\omega(t)|-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle ,$$

$$H|-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle = -(-\gamma_1 + \gamma_2)\frac{\hbar}{2}\mathcal{B}|-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle - \frac{1}{4}\hbar\omega(t)|-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle + \frac{\hbar}{2}\omega(t)|+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle ,$$

d'où la matrice de  $H$  :

$$-\frac{\hbar}{4}\omega(t)\mathbf{1}_2 + \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} -\omega_L & \omega(t) \\ \omega(t) & \omega_L \end{bmatrix} .$$

Le système différentiel pour les coefficients  $a(t)$  et  $b(t)$  est donc :

$$\begin{cases} i\dot{a} = -[\frac{1}{4}\omega(t) + \frac{1}{2}\omega_L]a(t) + \frac{1}{2}\omega(t)b(t) \\ i\dot{b} = \frac{1}{2}\omega(t)a(t) - [\frac{1}{4}\omega(t) - \frac{1}{2}\omega_L]b(t) \end{cases} .$$

3. Pour les fonctions auxiliaires  $A(t)$  et  $B(t)$  :

$$a(t) = e^{\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \omega(t') dt'} A(t) , \quad b(t) = e^{\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \omega(t') dt'} B(t) ,$$

on trouve le système :

$$\begin{cases} i \dot{A} = -\frac{1}{2} \omega_L A(t) + \frac{1}{2} \omega(t) B(t) \\ i \dot{B} = \frac{1}{2} \omega(t) A(t) + \frac{1}{2} \omega_L B(t) \end{cases}$$

Formant maintenant la combinaison  $\frac{AB - A\dot{B}}{B^2}$ , on en déduit l'équation différentielle non-linéaire pour la fonction  $r(t) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{A(t)}{B(t)}$  :

$$\dot{r} = i\omega_L r + \frac{i}{2} \omega(t) (r^2 - 1)$$

4. La perturbation est *carrée* et agit pendant la durée  $T$  :  $\omega(t) = g\omega_L \theta(t + \frac{T}{2})\theta(t - \frac{T}{2})$ . Comme le Hamiltonien est statique par morceaux, le propagateur est :

$$U(t > \frac{T}{2}, t_0 < -\frac{T}{2}) = U_0(t, \frac{T}{2})U(+\frac{T}{2}, -\frac{T}{2})U_0(-\frac{T}{2}, t_0) ,$$

où  $U_0(t_1, t_0) = e^{i\hbar^{-1}H_0(t_1-t_0)}$ ,  $U(+\frac{T}{2}, -\frac{T}{2}) = e^{i\hbar^{-1}(H_0 + g\hbar^{-1}\omega_L \bar{S}_1 \cdot \bar{S}_2)T}$ , d'où  $a(t)$  et  $b(t)$ .

Une autre méthode consiste à résoudre l'équation pour la fonction  $r(t)$  ; pour  $t \in [-T/2, +T/2]$ , elle s'écrit  $\dot{r} = i\omega_L r + \frac{ig}{2} \omega_L (r^2 - 1)$ . Il s'agit d'une équation à variables séparées qui, posant  $x \stackrel{\text{def}}{=} \omega_L t$ ,  $r(t) \stackrel{\text{def}}{=} f(x)$ , prend la forme :

$$\frac{df}{f^2 + \frac{2}{g}f - 1} = \frac{ig}{2} dx .$$

Il est commode de paramétrer en posant  $\sinh \lambda \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{g}$  ; la décomposition en éléments simples du premier membre permet de récrire :

$$\frac{1}{2 \cosh \lambda} \left( \frac{1}{f - f_+} - \frac{1}{f - f_-} \right) df = \frac{i}{2 \sinh \lambda} dx , \quad f_{\pm} = \pm e^{\mp \lambda} ;$$

l'intégration fournit  $\frac{1}{2 \cosh \lambda} \ln \frac{f - f_+}{f - f_-} + C = \frac{ix}{2 \sinh \lambda}$ . À  $t = -\frac{T}{2} - 0$ , soit  $x = -\frac{1}{2} \omega_L T$ , le système est dans l'état  $|- \frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$ , d'où  $r = 0 = f$  à cet instant ; le calage sur cette condition initiale donne  $\frac{1}{2 \cosh \lambda} \ln \frac{f_+}{f_-} + C = -\frac{i\omega_L T/2}{2 \sinh \lambda}$ , d'où, faisant la différence membre à membre pour éliminer la constante  $C$  :

$$\ln \frac{(f - f_+)f_-}{(f - f_-)f_+} = i \coth \lambda \left( x + \frac{1}{2} \omega_L T \right) ;$$

le logarithme complexe est l'une quelconque des déterminations, choisie une fois pour toutes. On en déduit, en particulier, la valeur de  $r$  à  $t = +\frac{T}{2}$  :

$$r\left(+\frac{T}{2}\right) = e^{-\lambda} \frac{1 - e^{i\alpha}}{1 + e^{-2\lambda + i\alpha}} \quad (\alpha \stackrel{\text{def}}{=} \omega_L T \coth \lambda)$$

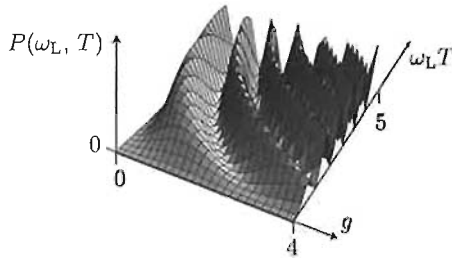


Figure 24.7: Variation, à champ magnétique fixé, de la probabilité de *flip*  $P_{\text{flip}}(\omega_L T, g)$  en fonction de la constante de couplage et de la durée de la perturbation.

5. La probabilité  $P$  pour que le système soit trouvé dans l'état  $|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$  après la perturbation est  $|a(T/2)|^2$ , soit  $\frac{|r(T/2)|^2}{1+|r(T/2)|^2}$ ; après calcul, on trouve :

$$P_{\text{flip}}(\omega_L T, g) = \frac{g^2}{1+g^2} \sin^2\left(\frac{1}{2}\sqrt{1+g^2}\omega_L T\right) \quad (24.31)$$

La probabilité est donc maximum pour  $\omega_L T = \frac{(2k+1)\pi}{\sqrt{1+g^2}}$ , le maximum étant égal à  $\frac{g^2}{1+g^2}$ , d'autant plus proche de 1 que  $g$  est grand (voir fig. 24.7).

La paramétrisation adoptée jusqu'ici permet aussi d'analyser le cas où les deux spins ont le même facteur gyromagnétique ( $\omega_L = 0$ ) en prenant la limite  $\omega_L \rightarrow 0$ ,  $g \rightarrow \infty$ ,  $g\omega_L = C^{\text{ste}} = \Omega$ ; il vient alors :

$$P_{\text{flip}}(\omega_L T, g) \rightarrow P_{\text{flip}}(\Omega T) = \sin^2 \frac{1}{2} \Omega T ,$$

exactement comme pour l'oscillation de Rabi à la résonance (voir problème 18.11 p. 475).

Une fois la perturbation éteinte à  $t = \frac{T}{2}$ , on a :

$$A(t) = A(T/2) e^{\frac{1}{2}i\omega_L(t-\frac{T}{2})} , \quad B(t) = B(T/2) e^{-\frac{1}{2}i\omega_L(t-\frac{T}{2})} ,$$

soit  $a(t) = e^{\frac{1}{2}g\omega_L t} A(T/2) e^{\frac{1}{2}i\omega_L(t-\frac{T}{2})}$ ,  $b(t) = e^{\frac{1}{2}g\omega_L t} B(T/2) e^{-\frac{1}{2}i\omega_L(t-\frac{T}{2})}$ , de sorte que l'état à  $t \geq \frac{T}{2}$  est :

$$|\psi(t)\rangle = C \left[ e^{-\lambda} (1 - e^{i\omega_L T \coth \lambda}) \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + (1 + e^{-2\lambda + i\omega_L T \coth \lambda}) \left| -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \right] ,$$

où  $C$  est une constante.

6. Dans le gaz parfait de spins, on modélise les collisions par un terme du genre  $V(t)$ , avec  $\omega(t)$  comme en (24.29), la durée des collisions  $T$  étant aléatoire. La supposant distribuée suivant la loi normale  $P(T) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta T} e^{-\frac{(T-\bar{T})^2}{2\Delta T^2}}$ , la moyenne de la probabilité  $P_{\text{flip}}$  pour que deux spins se retournent par collision a pour expression :

$$\langle P_{\text{flip}} \rangle = \frac{g^2}{\sqrt{2\pi}\Delta T (1+g^2)} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(T-\bar{T})^2}{2\Delta T^2}} \sin^2\left(\frac{1}{2}\sqrt{1+g^2}\omega_L T\right) dT .$$

L'intégrale est gaussienne et se calcule avec  $\int_{\mathbb{R}} e^{-ax^2+ibx} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{-\frac{b^2}{4a}}$  ; on trouve :

$$\langle P_{\text{flip}} \rangle = \frac{g^2}{2(1+g^2)} \left[ 1 - e^{-\frac{1}{2}(1+g^2)(\omega_L \Delta T)^2} \cos(\sqrt{1+g^2} \omega_L \bar{T}) \right]$$

On vérifie que si  $\Delta T \rightarrow 0$  (collision de durée non aléatoire),  $\langle P_{\text{flip}} \rangle$  se confond avec l'expression (24.31). Au contraire, si la durée est très distribuée,  $\Delta T \gg \omega_L^{-1}$ , la probabilité moyenne est pratiquement indépendante de  $\omega_L$  (donc, par exemple, du champ appliqué) et vaut à peu près  $\frac{g^2}{2(1+g^2)}$  : à fort couplage, une collision de durée gaussienne mais large donne un *flip* dans près de 50% des cas.

Le choix de la distribution des temps de collision affecte évidemment la forme finale de la probabilité moyenne de retournement des spins. Si la gaussienne peut s'imposer en raison de son caractère universel lié à l'existence du Théorème limite central, il est utile d'examiner un cas où, au contraire, les temps de collision sont distribués suivant une loi large, dénuée par nature de moments d'ordre peu élevé, comme une loi-puissance. À titre d'exemple, supposons que les durées de collision suivent une loi de Cauchy,  $\frac{1}{\pi} \frac{\tau}{(T-\bar{T})^2 + \tau^2}$  (le prototype de la loi *large*) : la moyenne des durées est égale à  $\bar{T}$ , mais si  $\tau$  donne une estimation de la fluctuation de ces durées, il ne s'agit nullement de leur écart-type, puisqu'il est ici infini. Avec cette distribution, la probabilité moyenne est :

$$\langle P_{\text{flip}} \rangle = \frac{g^2 \tau}{\pi(1+g^2)} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{(T-\bar{T})^2 + \tau^2} \sin^2\left(\frac{1}{2} \sqrt{1+g^2} \omega_L T\right) dT ;$$

l'intégration est immédiate par résidus et donne :

$$\langle P_{\text{flip}} \rangle = \frac{g^2}{2(1+g^2)} \left[ 1 - e^{-\sqrt{1+g^2} \omega_L \tau} \cos(\sqrt{1+g^2} \omega_L \bar{T}) \right]$$

L'interprétation physique de cette expression est essentiellement la même que pour la distribution gaussienne, la nature de celle-ci n'influant que la forme du préfacteur du terme incorporant exclusivement la *moyenne*  $\bar{T}$  des collisions. On note toutefois que la dépendance de celui-ci vis-à-vis du champ magnétique  $\mathcal{B}$  est modifiée, et plus faible que précédemment, passant d'un comportement en  $e^{-C\mathcal{B}^2}$  à  $e^{-C'\mathcal{B}}$  : la grande fluctuation des temps de collisions biaise sensiblement plus le jeu de pile ou face, même à champ relativement intense.

## 24.11 Réponse linéaire d'un système dans un état pur : susceptibilité

On s'intéresse à une observable  $\Omega$  d'un système perturbé par un certain opérateur  $V(t)$ , appliqué à partir d'un certain instant  $t_0$  où l'état du système est  $|\Psi(t_0)\rangle$ . La valeur moyenne de  $\Omega$  en présence de  $V(t)$  est notée  $\langle \Omega \rangle_V(t)$ .



expression qui, limitée au premier ordre, donne :

$$\langle \Omega \rangle_V = \langle \Psi_I(t_0) | \Omega_I(t) | \Psi_I(t_0) \rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t \langle \Psi_I(t_0) | [\Omega_I(t), V_I(t')] | \Psi_I(t_0) \rangle dt' + \mathcal{O}(V^2) .$$

Le premier terme est :

$$\langle \Psi(t_0) | U_0(t_0) U_0^\dagger(t) \Omega U_0(t) U_0^\dagger(t_0) | \Psi(t_0) \rangle \equiv \langle \Psi(t_0) | U_0^\dagger(t - t_0) \Omega U_0(t - t_0) | \Psi(t_0) \rangle ;$$

c'est tout naturellement la valeur moyenne de  $\Omega$  en l'absence de perturbation, notée  $\langle \Omega \rangle_0(t)$ .

Le terme du premier ordre contient deux contributions ; la première est l'intégrale de  $\langle \Psi_I(t_0) | \Omega_I(t) V_I(t') | \Psi_I(t_0) \rangle$ , soit :

$$\begin{aligned} \langle \Psi(t_0) | U_0(t_0) U_0^\dagger(t) \Omega U_0(t) U_0^\dagger(t') V(t') U_0(t') U_0^\dagger(t_0) | \Psi(t_0) \rangle = \\ \langle \Psi(t_0) | (U_0(t - t') U_0(t' - t_0))^\dagger \Omega U_0(t - t') V(t') U_0(t' - t_0) | \Psi(t_0) \rangle = \\ \langle \Psi_0(t') | U_0^\dagger(t - t') \Omega U_0(t - t') V(t') | \Psi_0(t') \rangle = \langle \Psi_0(t') | \Omega_I(t - t') V(t') | \Psi_0(t') \rangle . \end{aligned}$$

Le deuxième terme sous l'intégrale est  $\langle \Psi_I(t_0) | V_I(t') \Omega_I(t) | \Psi_I(t_0) \rangle$  et se manipule de la même façon :

$$\begin{aligned} \langle \Psi(t_0) | U_0(t_0) U_0^\dagger(t') V(t') U_0(t') U_0^\dagger(t) \Omega U_0(t) U_0^\dagger(t_0) | \Psi(t_0) \rangle = \\ \langle \Psi(t_0) | U_0^\dagger(t' - t_0) V(t') U_0(t' - t) \Omega U_0(t - t_0) | \Psi(t_0) \rangle = \\ \langle \Psi_0(t') | V(t') U_0^\dagger(t' - t) \Omega | \Psi_0(t) \rangle = \langle \Psi_0(t') | V(t') U_0^\dagger(t' - t) \Omega U_0(t' - t) | \Psi_0(t') \rangle = \\ \langle \Psi_0(t') | V(t') \Omega_I(t - t') | \Psi_0(t') \rangle . \end{aligned}$$

Rassemblant ces résultats, on obtient pour la différence des valeurs moyennes représentant l'écart<sup>7</sup> induit par la perturbation :

$$\delta\Omega(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t \langle \Psi_0(t') | [\Omega_I(t - t'), V(t')] | \Psi_0(t') \rangle dt' + \mathcal{O}(V^2)$$

2. On suppose la perturbation de la forme  $V(t) = v(t)V$ ,  $v(t)$  étant un scalaire réel ; dès lors :

$$\delta\Omega(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t \langle \Psi_0(t') | [\Omega_I(t - t'), V] | \Psi_0(t') \rangle v(t') dt' + \mathcal{O}(V^2) ,$$

d'où par identification avec  $\delta\Omega(t) = \int_{t_0}^{+\infty} \chi_{\Omega V}(t - t') v(t') dt'$ , la susceptibilité  $\chi_{\Omega V}(t, t')$  :

$$\chi_{\Omega V}(t, t') = \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi_0(t') | [\Omega_I(t - t'), V] | \Psi_0(t') \rangle \theta(t - t')$$

<sup>7</sup>C'est la réponse du système en ce qui concerne l'observable  $\Omega$ .

où  $\theta(t)$  est la fonction échelon-unité, exprimant le Principe de causalité.

Usuellement, le système est dans l'un de ses états stationnaires lorsque la perturbation démarre ; dans ces conditions, on a  $|\Psi_0(t')\rangle = e^{\frac{1}{i\hbar}E_i t'} |\psi_i(t)\rangle$  où  $|\psi_i(t)\rangle$  est l'état propre de  $H_0$  d'énergie  $E_i$ . Les facteurs de phase se compensent et il reste :

$$\chi_{\Omega V}(t, t') = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_i | [\Omega_I(t - t'), V] | \psi_i \rangle \theta(t - t') \stackrel{\text{def}}{=} \chi_{\text{st}}(t - t')$$

Avec une telle condition initiale, très physique, la susceptibilité est stationnaire : elle ne dépend que de la différence des temps (elle est invariante par translation dans le temps), et la réponse en  $\Omega$  du système est donnée, *au premier ordre*, par l'égalité fondamentale :

$$\delta\Omega(t) = \int_{t_0}^{+\infty} \chi_{\text{st}}(t - t') v(t') dt'$$

sur laquelle se construit la Théorie de la réponse linéaire, que ce soit dans un cadre classique ou quantique, d'ailleurs.

Physiquement, il y a toujours forcément un régime *transitoire* au moment où on branche la perturbation ; la susceptibilité stationnaire décrit la réponse *permanente* du système, qui ne dépend tout naturellement que de la durée écoulée depuis le début de l'observation : pour un système qui n'a pas le temps de vieillir – qui vieillit très lentement – une expérience bien définie a toujours le même résultat, qu'elle doit démarrée à midi ou à l'heure du goûter ! C'est pourquoi, une fois le transitoire éteint, il est justifié de rejeter éventuellement pour la commodité l'instant  $t_0$  à  $-\infty$ .

Le facteur imaginaire pur est bien nécessaire :  $v(t)$  est réel puisque  $V(t)$  est hermitique ;  $\Omega_I(t)$  l'est aussi. Le commutateur de deux opérateurs hermitiques est anti-hermitique, donc le même commutateur multiplié par  $i$  est hermitique : la susceptibilité est bien une fonction à valeurs réelles.

3. Définissant la transformée de Fourier de  $\chi_{\Omega V}(t)$  par  $\hat{\chi}_{\Omega V}(\omega) \stackrel{\text{def}}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{+i\omega t} \chi_{\Omega V}(t) dt$ , la transformation inverse prend la forme précise :

$$\chi_{\Omega V}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{\chi}_{\Omega V}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega .$$

En admettant que la fonction  $\hat{\chi}_{\Omega V}(z)$  est telle que  $|\hat{\chi}_{\Omega V}(z)| \rightarrow 0$  si  $|z| \rightarrow \infty$ , on peut utiliser le lemme de Jordan, puis le théorème des résidus en refermant la droite réelle d'intégration sur  $\omega$  avec un demi-cercle à l'infini dans  $\mathbb{C}$ . Si  $t > 0$ , le "bon" demi-cercle est le demi-cercle inférieur, et on ramasse les résidus aux singularités de la fonction  $\hat{\chi}_{\Omega V}(z)$ . Au contraire, si  $t < 0$ , on referme par en-haut ; la susceptibilité étant nulle (causalité), il ne doit s'y trouver aucune singularité :  $\hat{\chi}_{\Omega V}(z)$  est bien analytique (holomorphe) dans tout le demi-plan supérieur.

## 24.12 Réponse linéaire d'un système dans un état mixte : susceptibilité, fonctions de corrélation et relaxation

Un système est décrit par le Hamiltonien  $H_0$ , d'états propres notés  $|n\rangle : H_0|n\rangle = \hbar\omega_n|n\rangle$ . Dans l'état d'équilibre canonique, l'opérateur densité est  $\rho(\beta) = Z^{-1}e^{-\beta H_0}$  où  $Z$  désigne la trace  $\text{Tr} e^{-\beta H_0}$ . Dans ce qui suit, on étudie la réponse *linéaire* de ce système lorsque, situé dans l'état d'équilibre à  $t = -\infty$ , il est soumis à une petite perturbation de la forme  $V(t) \stackrel{\text{def}}{=} v(t)V$ .  $v(t)$  est une fonction scalaire,  $V$  un opérateur statique purement non-diagonal,  $\langle n|V|n\rangle = 0$  quel que soit  $n$ .

On note  $H(t) \stackrel{\text{def}}{=} H_0 + V(t)$ ,  $U_0(t) \stackrel{\text{def}}{=} e^{i\hbar^{-1}H_0 t}$ ,  $\omega_{nm} \stackrel{\text{def}}{=} \omega_n - \omega_m$ ,  $\rho_n \stackrel{\text{def}}{=} \langle n|\rho|n\rangle$ . Par ailleurs, le symbole  $\langle \dots \rangle_{\text{eq}}$  désigne une valeur moyenne calculée avec l'état d'équilibre défini par  $\rho(\beta)$ .

1. Soit  $\Omega$  une observable indépendante du temps dans la représentation de Schrödinger ; en l'absence de perturbation, la valeur moyenne  $\langle \Omega \rangle_{\text{eq}}$  de  $\Omega$  est constante (expliquer pourquoi) ; en présence de la sonde  $V(t)$ , cette valeur moyenne évolue dans le temps et on pose :  $\delta\Omega(t) \stackrel{\text{def}}{=} \langle \Omega \rangle(t) - \langle \Omega \rangle_{\text{eq}}$ .

- (a) En partant de l'équation de Liouville, calculer l'écart  $\delta\Omega(t)$  au premier ordre en  $V$ , et l'exprimer à l'aide de la susceptibilité  $\chi_{\Omega V}$  précisément définie comme :

$$\chi_{\Omega V}(t - t') \stackrel{\text{def}}{=} \frac{i}{\hbar} \theta(t - t') \langle [\Omega_I(t), V_I(t')] \rangle_{\text{eq}} ; \quad (24.35)$$

$\theta(t)$  est la fonction échelon-unité, l'indice  $I$  désigne la représentation interaction des opérateurs.

- (b) Montrer que  $\chi_{\Omega V}$  ne dépend bien que de la différence des temps ; s'assurer que  $\delta\Omega$  est une quantité réelle et que la réponse linéaire est nulle pour une observable commutant avec  $H_0$ .
- (c) On note  $\Omega_{nm} = \langle n|\Omega|m\rangle$ ,  $V_{nm} = \langle n|V|m\rangle$  ; montrer que la susceptibilité s'écrit aussi :

$$\chi_{\Omega V}(t - t') = \frac{1}{2\pi} \int_C e^{-izt} G_{\Omega V}(z) dz , \quad (24.36)$$

où  $C$  est une droite allant de  $-\infty$  à  $+\infty$  juste au-dessus de l'axe réel, et où  $G_{\Omega V}(z)$  est la fonction :

$$G_{\Omega V}(z) \stackrel{\text{def}}{=} \hbar^{-1} \sum_{n,m} (\rho_n - \rho_m) \Omega_{nm} V_{mn} \frac{1}{\omega_{mn} - z} . \quad (24.37)$$

2. Sous l'effet de la perturbation, le système transite entre ses états propres et échange de l'énergie avec l'extérieur, son énergie moyenne  $E(t) \stackrel{\text{def}}{=} \text{Tr}(H\rho)$  variant au cours du temps.

(a) Montrer que, au plus bas ordre :

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{dv}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{VV}(t-t')v(t') dt' . \quad (24.38)$$

(b) On choisit  $v(t) = v_0 e^{-\gamma t} \cos \omega_0 t$  ( $\gamma > 0$ ), et on mesure la variation de l'énergie du système pendant un intervalle de temps  $\Delta t \gg \omega_0^{-1}$ . Montrer que la puissance  $\mathcal{P}(t)$  ainsi mesurée est, dans la limite  $\gamma \rightarrow 0$ , égale à :

$$\mathcal{P}(t) = \frac{1}{4i} v_0^2 \omega_0 [\tilde{\chi}_{VV}(\omega_0) - \tilde{\chi}_{VV}(-\omega_0)] , \quad (24.39)$$

où  $\tilde{\chi}_{VV}(\omega)$  est la transformée de Fourier  $\tilde{\chi}_{VV}(\omega) \stackrel{\text{def}}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{VV}(t) e^{i\omega t} dt$ .

(c) Étudier la symétrie de  $\tilde{\chi}_{VV}(\omega)$  et en déduire une forme simplifiée de  $\mathcal{P}(t)$ .

(d) Établir une relation simple entre  $\tilde{\chi}_{VV}(\omega)$  et  $G_{VV}(z)$ .

(e) Montrer que pour un système à l'équilibre, il y a toujours absorption nette d'énergie.

3. Soit la fonction de corrélation d'équilibre symétrisée :

$$C_{\Omega V}(t, t') \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2} [(\Omega_I(t)V_I(t') + V_I(t')\Omega_I(t))]_{\text{eq}} ; \quad (24.40)$$

montrer que sa transformée de Fourier est égale à  $\hbar \coth \frac{\beta \hbar \omega}{2} \Im [\tilde{\chi}_{\Omega V}(\omega)]$  quand  $\Omega$  et  $V$  admettent une représentation réelle ou quand  $\Omega = V$ .

4. La fonction  $G_{\Omega V}$  introduite plus haut permet aussi de décrire la dynamique de relaxation à partir d'un état *faiblement* hors d'équilibre. Pour établir ceci, on choisit maintenant  $v(t) = v_0 \theta(-t) e^{\gamma t}$  ( $\gamma > 0$ ).

(a) Montrer que, quel que soit  $t$ , l'écart à l'équilibre est donné par :

$$\delta\Omega(t) = i \frac{v_0}{2\pi} \int_C e^{-izt} \frac{1}{z - i\gamma} G_{\Omega V}(z) dz , \quad (24.41)$$

et en déduire que l'on a  $\delta\Omega(t) = -v_0 e^{\gamma t} G(i\gamma)$  si  $t < 0$ , et pour  $t > 0$  :

$$\langle \Omega \rangle(t) - \langle \Omega \rangle(0) = \frac{v_0}{2\pi} \int_0^t dt' \int_C e^{-izt'} \frac{z}{z - i\gamma} G_{\Omega V}(z) dz . \quad (24.42)$$

(b) Examiner la limite  $\gamma \rightarrow 0$ , correspondant à une montée adiabatique de la perturbation. En particulier, exprimer la relaxation de l'observable  $\Omega$  à l'aide de la fonction de Kubo définie comme :

$$K_{\Omega V}(\beta, t) \stackrel{\text{def}}{=} \beta^{-1} \int_0^\beta \langle V_I(-i\hbar\beta') \Omega_I(t) \rangle_{\text{eq}} d\beta' . \quad (24.43)$$

5. *Application* : Soit un gaz parfait de spins discernables  $S_i = 1/2$  ; en présence d'un champ magnétique statique  $\vec{B}$  parallèle à  $Oz$ , le Hamiltonien est  $H_0 = -\omega_L \sum_i S_{zi}$ , où  $\omega_L$  est la pulsation de Larmor, qui est proportionnelle à  $B$ . La perturbation est un petit champ magnétique transverse  $b(t)$  polarisé suivant  $Ox$ .
- Calculer  $\chi_{ux}$  ( $u = x, y, z$ ), réponse linéaire associée à la valeur moyenne de  $S_u$ .
  - Trouver la puissance  $\mathcal{P}(t)$  pour un petit champ oscillant à la pulsation  $\omega_0$ , et expliquer sa variation en température.
  - Donner la dynamique à  $t > 0$  de la petite composante transverse créée à  $t = 0$ . Examiner le cas limite de la montée adiabatique.
6. Commenter les variations des fonctions de corrélation  $C_{ux}(t)$ .
7. Déterminer la fonction de Kubo, et examiner la limite classique.

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

1. Pour un système purement mécanique, qui suit l'équation de Liouville, l'intégration de celle-ci donne  $\rho(t) = e^{\frac{1}{i\hbar}H_0 t} \rho(0) e^{-\frac{1}{i\hbar}H_0 t}$ , d'où la valeur moyenne à l'instant  $t$  :

$$\langle \Omega \rangle(t) = \text{Tr} (\Omega \rho(t)) = \text{Tr} (\Omega e^{\frac{1}{i\hbar}H_0 t} \rho(0) e^{-\frac{1}{i\hbar}H_0 t}) = \text{Tr} (e^{-\frac{1}{i\hbar}H_0 t} \Omega e^{\frac{1}{i\hbar}H_0 t} \rho(0)) ;$$

pour une constante du mouvement, caractérisée par  $[\Omega, H_0] = 0$ , la dernière expression se transforme en  $\text{Tr} (\Omega \rho(0)) \equiv \langle \Omega \rangle(0)$ , et l'on retrouve l'invariance temporelle de la moyenne de toute constante du mouvement. Si  $[\Omega, H_0] \neq 0$ , la valeur moyenne dépend *a priori* du temps ; toutefois, si  $\rho(0)$  est l'état d'équilibre  $\rho_{\text{eq}}$ , alors  $\text{Tr} (\Omega e^{\frac{1}{i\hbar}H_0 t} \rho(0) e^{-\frac{1}{i\hbar}H_0 t}) = \text{Tr} (\Omega \rho_{\text{eq}})$ , qui ne dépend pas du temps. Pour un système à l'équilibre thermodynamique, aucune moyenne à un temps ne dépend du temps<sup>8</sup>. Une telle valeur moyenne se met à évoluer (en général) si l'on applique une perturbation au système.

- (a) L'équation de Liouville est  $i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H_0 + V(t), \rho(t)]$  ; posant :

$$\rho(t) \stackrel{\text{def}}{=} U_0(t) \rho_I(t) U_0^\dagger(t) ,$$

on obtient :

$$i\hbar \left( \frac{\partial U_0}{\partial t} \rho_I U_0^\dagger + U_0 \frac{\partial \rho_I}{\partial t} U_0^\dagger + U_0 \rho_I \frac{\partial U_0^\dagger}{\partial t} \right) = [H_0 + V(t), \rho(t)] .$$

Utilisant  $i\hbar \frac{\partial U_0}{\partial t} = H_0 U_0$ , les premier et troisième termes du premier membre se compensent avec  $[H_0, \rho]$  au second ; multipliant à gauche par  $U_0^\dagger$  et à droite par  $U_0$ , il vient :

$$i\hbar \frac{\partial \rho_I}{\partial t} = v(t) [V_I(t), \rho_I(t)]$$

<sup>8</sup>En ce qui concerne les fonctions de corrélation d'équilibre à deux temps, elles ne dépendent que de la différence des temps.

où  $V_I \stackrel{\text{déf}}{=} U_0^\dagger(t) V U_0(t)$ . Cette équation s'intègre formellement en :

$$\rho_I(t) = \rho_I(-\infty) + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt_1 v(t_1) [V_I(t_1), \rho(t_1)]$$

et, itérant une fois de plus :

$$\rho_I(t) = \rho_I(-\infty) + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt_1 v(t_1) v(t_2) \left[ V_I(t_1), \rho_I(-\infty) + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 [V_I(t_2), \rho_I(t_2)] \right].$$

La réponse de l'opérateur densité au premier ordre est donc :

$$\rho_I(t) \simeq \rho_I(-\infty) + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt_1 v(t_1) [V_I(t_1), \rho_I(-\infty)]$$

Si l'état initial est l'état d'équilibre canonique  $\rho(\beta) \stackrel{\text{déf}}{=} Z^{-1} e^{-\beta H_0}$ , ceci s'écrit :

$$\rho_I(t) \simeq \rho(\beta) + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt_1 v(t_1) [V_I(t_1), \rho(\beta)] \equiv \rho(\beta) + \rho^{(1)}(t),$$

et la valeur moyenne de l'observable  $\Omega$  est, à cet ordre :

$$\begin{aligned} \langle \Omega \rangle &= \text{Tr}(\Omega \rho(t)) = \text{Tr}(\Omega_I(t) \rho_I(t)) = \\ &= \text{Tr} \left( \Omega_I(t) \left( \rho(\beta) + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt_1 v(t_1) [V_I(t_1), \rho(\beta)] \right) \right). \end{aligned}$$

Le premier terme est :

$$\text{Tr} (U_0^\dagger(t) \Omega U_0(t) \rho(\beta)) = \text{Tr} (\Omega U_0(t) \rho(\beta) U_0^\dagger(t)) = \text{Tr} (\Omega \rho(\beta)),$$

la dernière égalité venant de  $[\rho(\beta), H_0] = 0$ . Ce premier terme n'est autre que la valeur moyenne de  $\Omega$  dans l'état d'équilibre en-dehors de toute perturbation.

Le second terme est :

$$\frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt_1 v(t_1) \text{Tr} \left( \Omega_I(t) [V_I(t_1), \rho(\beta)] \right);$$

par permutation dans la trace, la moyenne sous l'intégrale s'écrit :

$$\begin{aligned} \text{Tr} \left( \Omega_I(t) V_I(t_1) \rho(\beta) - \Omega_I(t) \rho(\beta) V_I(t_1) \right) &= \text{Tr} \left( \Omega_I(t) V_I(t_1) \rho(\beta) - \Omega_I(t) V_I(t_1) \rho(\beta) \right) = \\ &= \langle [\Omega_I(t), V_I(t_1)] \rangle_{\text{eq}}. \end{aligned}$$

En définitive, l'écart  $\delta\Omega(t)$  au premier ordre en  $V$  sous l'effet de la perturbation

$v(t)V$  est<sup>9</sup> :

$$H(t) \stackrel{\text{déf}}{=} H_0 + v(t)V \implies \delta\Omega(t) = - \int_{-\infty}^{+\infty} v(t')\chi_{\Omega V}(t-t') dt' , \quad (24.44)$$

avec  $\chi_{\Omega V}(t-t') \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{i}{\hbar}\theta(t-t')\langle[\Omega_I(t), V_I(t')]\rangle_{\text{eq}}$ ,  $V_I(t) = U_0^\dagger(t)VU_0(t)$ .

(b)  $\chi_{\Omega V}$  implique des produits d'opérateurs en représentation - interaction. D'une façon générale, on a :

$$\langle A_I(t)B_I(t')\rangle_{\text{eq}} = \text{Tr}(U_0^\dagger(t)AU_0(t)U_0^\dagger(t')BU_0(t')\rho(\beta)) ;$$

en utilisant l'invariance de la trace par permutation circulaire et le fait que  $\rho(\beta)$  commute avec  $H_0$ , donc avec  $U_0$ , on peut écrire :

$$\langle A_I(t)B_I(t')\rangle_{\text{eq}} = \text{Tr}(U_0^\dagger(t-t')AU_0(t-t')B\rho(\beta)) \equiv \langle A_I(t-t')B\rangle_{\text{eq}} ,$$

égalité qui montre que  $\chi_{\Omega V}$  ne dépend que de la différence des temps, et s'écrit finalement en prenant  $t' = 0$  et avec  $V_I(0) \equiv V$  :

$$\chi_{\Omega V}(t) = \frac{i}{\hbar}\theta(t)\langle[\Omega_I(t), V]\rangle_{\text{eq}}$$

$\delta\Omega$  est bien une quantité réelle puisque le commutateur de deux opérateurs hermitiques est antihermitique : sa valeur moyenne est donc imaginaire pure ; le  $i$  en facteur dans  $\chi_{\Omega V}$  assure que  $\delta\Omega(t)$  est réel.

Pour une observable  $C$  commutant avec  $H_0$ , on a  $C_I(t) = C$ , d'où :

$$\langle[C_I(t), V]\rangle_{\text{eq}} = \langle[C, V]\rangle_{\text{eq}} ;$$

la moyenne du commutateur est (permutations circulaires sous la trace) :

$$\text{Tr}(CV\rho(\beta) - VC\rho(\beta)) = \text{Tr}(\rho(\beta)CV - \rho(\beta)VC) = \text{Tr}(V\rho(\beta)C - VC\rho(\beta)) ;$$

comme  $C$  est une constante du mouvement,  $C$  commute avec  $H_0$ , et aussi avec  $\rho(\beta)$  qui est une fonction de  $H_0$ . La dernière expression est donc égale à  $\text{Tr}(VC\rho(\beta) - VC\rho(\beta)) = 0$ , d'où le résultat :

$$C \text{ commute avec } H_0 \implies \text{la réponse linéaire de } C \text{ est nulle}$$

<sup>9</sup>La définition adoptée de la susceptibilité relève de conventions ; comme il est fréquent que le couplage avec la sonde apparaisse spontanément avec le signe - (exemples :  $-\vec{d}\cdot\vec{\mathcal{E}}$ ,  $-\vec{\mu}\cdot\vec{\mathcal{B}}$ ,...), on écrit souvent la perturbation sous la forme  $-a(t)V$ , auquel cas la réponse est :

$$H(t) \stackrel{\text{déf}}{=} H_0 - a(t)V \implies \delta\Omega(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} a(t')\chi_{\Omega V}(t-t') dt' ,$$

avec la même définition de la susceptibilité que ci-dessus - laquelle est parfois définie avec le signe contraire, en laissant  $H(t)$  sous la forme  $H_0 + v(t)V$  (c'est d'ailleurs la convention utilisée dans le problème 24.11 p. 774), ce qui fait disparaître le signe devant l'intégrale donnant la réponse  $\delta\Omega(t)$  : d'un ouvrage à l'autre, on vérifiera la convention précise adoptée.

(c) On note  $|n\rangle$  les états propres de  $H_0$  d'énergies  $E_n \equiv \hbar\omega_n$ ,  $\Omega_{nm} = \langle n|\Omega|m\rangle$ ,  $V_{nm} = \langle n|V|m\rangle$  et  $\omega_{nm} = \omega_n - \omega_m$  ; avec la définition adoptée ci-dessus pour la susceptibilité, on a :

$$\chi_{\Omega V}(t) = \frac{i}{\hbar}\theta(t) \sum_n \langle n|(\Omega_I(t)V - V\Omega_I(t)|n\rangle\rho_n(\beta) ;$$

la somme se manipule comme suit :

$$\begin{aligned} & \sum_{n,m} (\langle n|\Omega_I(t)|m\rangle\langle m|V|n\rangle - \langle n|V|m\rangle\langle m|\Omega_I(t)|n\rangle)\rho_n(\beta) = \\ & \sum_{n,m} e^{-i(\omega_m - \omega_n)t} \Omega_{nm} V_{mn} \rho_n(\beta) - \sum_{n,m} e^{-i(\omega_n - \omega_m)t} V_{nm} \Omega_{mn} \rho_n(\beta) ; \end{aligned}$$

échangeant les indices muets de la deuxième somme, on peut finalement écrire :

$$\chi_{\Omega V}(t) = \frac{i}{\hbar}\theta(t) \sum_{n,m} e^{i\omega_{nm}t} \Omega_{nm} V_{mn} (\rho_n - \rho_m)$$

Cette expression montre bien que la susceptibilité est nulle si  $\Omega$  est diagonal en même temps que  $H_0$ .

La susceptibilité s'écrit également comme :

$$\chi_{\Omega V}(t) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_C e^{-izt} \sum_{n,m} (\rho_n - \rho_m) \frac{\Omega_{nm} V_{mn}}{\omega_{mn} - z} dz \equiv \frac{1}{2\pi} \int_C e^{-izt} G_{\Omega V}(z) dz , \quad (24.45)$$

où  $C$  est une droite (ou n'importe quelle ligne homotope avec les mêmes extrémités) allant de  $-\infty$  à  $+\infty$  juste au-dessus de l'axe réel. En effet, avec  $t > 0$ , on referme avec un demi-cercle à l'infini dans le demi-plan inférieur ; par le théorème des résidus, chaque terme  $\frac{e^{-izt}}{\omega_{mn} - z}$  donne  $(-2i\pi)(-e^{-i\omega_{mn}t})$ , soit  $2i\pi e^{i\omega_{nm}t}$ .

Pour  $t < 0$ , on referme par en-haut ; il n'y a pas de singularités, donc pas de résidus : l'expression intégrale de  $\chi_{\Omega V}(t)$  contient bien le fait que la susceptibilité est identiquement nulle pour  $t < 0$ .

2. La perturbation force le système à se promener parmi ses états propres, d'où un échange d'énergie avec l'extérieur ; l'énergie moyenne  $E(t) \stackrel{\text{déf}}{=} \text{Tr}(H\rho)$  varie donc au cours du temps. Avec  $H = H_0 + v(t)V$ , on a précisément :

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d}{dt} \text{Tr}(H\rho) = \text{Tr}\left(\frac{d}{dt}(H\rho)\right) = \text{Tr}\left(\frac{dH}{dt}\rho + H\frac{d\rho}{dt}\right) = \dot{v}(t)\text{Tr}(V\rho) + \text{Tr}\left(H\frac{1}{i\hbar}[H, \rho]\right) ;$$

le terme de droite est nul, comme on le voit en effectuant des permutations dans la trace, d'où la puissance moyenne instantanée :

$$\frac{dE}{dt} = \dot{v}(t)\text{Tr}(V\rho(t))$$

(a) Au plus bas ordre, on a :

$$\langle V \rangle(t) \stackrel{\text{def}}{=} \text{Tr}(V\rho(t)) = \text{Tr}(V_I(t)\rho_I(t)) = \text{Tr}[V_I(\rho(\beta) + \rho_I^{(1)}(t))] ;$$

le premier terme est nul puisque  $V$  est supposé dénué<sup>10</sup> d'éléments diagonaux sur la base propre de  $H_0$ . Comme  $\langle V \rangle_{\text{eq}} = 0$ ,  $\text{Tr}(V\rho(t))$  est de fait la valeur moyenne d'une quantité du genre  $\delta\Omega(t)$  avec  $\Omega \equiv V$  ; on peut donc introduire une autre susceptibilité  $\chi_{VV}$  telle que :

$$\delta V(t) = - \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{VV}(t-t')v(t') dt' ,$$

et donc donnée par :

$$\chi_{VV}(t, t') = \frac{i}{\hbar} \theta(t-t') \langle [V_I(t), V_I(t')] \rangle_{\text{eq}} .$$

Cette fonction ne dépend que de la différence des temps, toujours pour les mêmes raisons, et s'écrit plus simplement  $\chi_{VV}(t) = \frac{i}{\hbar} \theta(t) \langle [V_I(t), V] \rangle_{\text{eq}}$ , d'où l'on déduit :

$$\mathcal{P}(t) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dE}{dt} = - \frac{dv}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{VV}(t-t')v(t') dt'$$

(b) La réponse linéaire apparaît sous la forme d'une convolution ; en particulier, la puissance moyenne instantanée<sup>11</sup> est donnée par :

$$\frac{dE}{dt} = - \frac{dv}{dt} (\chi_{VV} * v)(t) ;$$

en définissant la transformation de Fourier comme :

$$f(t) \rightarrow \tilde{f}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t)e^{i\omega t} dt \iff \tilde{f}(\omega) \rightarrow f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{f}(\omega)e^{-i\omega t} d\omega , \tag{24.46}$$

la transformée de Fourier de la convolution  $\chi_{VV} * v$  est  $\tilde{\chi}_{VV}(\omega)\tilde{v}(\omega)$ , de sorte que la formule d'inversion de Fourier donne :

$$\frac{dE}{dt} = - \frac{dv}{dt} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\chi}_{VV}(\omega)\tilde{v}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega .$$

Avec  $v(t) = v_0 e^{-\gamma t} \cos \omega_0 t$ , il vient  $\tilde{v}(\omega) = \frac{\gamma v_0}{(\omega + \omega_0)^2 + \gamma^2} + \frac{\gamma v_0}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2}$  ; dans la limite  $\gamma \rightarrow 0$ , chaque terme se comporte comme  $\pi v_0 \delta(\omega \pm \omega_0)$  ; par ailleurs  $\dot{v}(t) = -v_0 \omega_0 \sin \omega_0 t + \mathcal{O}(\gamma)$ .

<sup>10</sup>Cette hypothèse n'est pas restrictive : si tel n'est pas le cas, on redéfinit les valeurs propres d'un Hamiltonien "non perturbé"  $\tilde{H}_0$  d'éléments diagonaux  $E_n + \langle n|V|n \rangle$ .

<sup>11</sup>C'est la variation par unité de temps de l'énergie moyenne (au sens quantique) de l'énergie reçue par le système en conséquence de son interaction avec la sonde externe modélisée par  $v(t)V$ .

Il vient donc, dans les conditions de mesure précisées dans l'énoncé :

$$\frac{dE}{dt} = \frac{1}{2} v_0^2 \omega_0 \sin \omega_0 t \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\chi}_{VV}(\omega) [\delta(\omega - \omega_0) + \delta(\omega + \omega_0)] e^{-i\omega t} d\omega = \\ \frac{1}{2} v_0^2 \omega_0 \sin \omega_0 t \left[ \tilde{\chi}_{VV}(\omega_0) e^{-i\omega_0 t} + \tilde{\chi}_{VV}(-\omega_0) e^{+i\omega_0 t} \right] .$$

La puissance moyenne entre deux instants  $t$  et  $t + \Delta t$  est :

$$\mathcal{P}(t) = \frac{1}{\Delta t} [E(t + \Delta t) - E(t)] = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} \frac{dE(t')}{dt'} dt' ,$$

soit :

$$\mathcal{P}(t) = \frac{v_0^2 \omega_0}{2 \Delta t} \int_t^{t+\Delta t} \sin \omega_0 t' \left[ \tilde{\chi}_{VV}(\omega_0) e^{-i\omega_0 t'} + \tilde{\chi}_{VV}(-\omega_0) e^{+i\omega_0 t'} \right] dt' .$$

Les conditions  $\omega_0^{-1} \ll \Delta t \ll \gamma^{-1}$  signifient d'une part que la mesure d'énergie se fait comme si la sonde était presque monochromatique, d'autre part que le système est dans un régime très sous-amorti (il a le temps de compter un très grand nombre de périodes de l'excitation avant l'extinction de celle-ci). Dans l'intégrale ci-dessus, seuls importent alors les termes constants dans le temps. On obtient alors le résultat très important :

$$\mathcal{P} = \frac{1}{4i} v_0^2 \omega_0 [\tilde{\chi}_{VV}(\omega_0) - \tilde{\chi}_{VV}(-\omega_0)] \quad (24.47)$$

Dans ces conditions expérimentales, la puissance moyenne mesurée est indépendante du temps.

- (c) La susceptibilité  $\chi_{VV}(t)$  étant une fonction à valeurs réelles, sa transformée de Fourier possède la symétrie  $\tilde{\chi}_{VV}(-\omega) = \tilde{\chi}_{VV}^*(\omega)$ , d'où la forme simplifiée de  $\mathcal{P}$  :

$$\mathcal{P} = \frac{1}{2} v_0^2 \omega_0 \Im \tilde{\chi}_{VV}(\omega_0)$$

La puissance est proportionnelle à  $\frac{1}{2} v_0^2$ , qui mesure l'intensité de l'excitation, et à  $\omega_0$  : plus l'écart d'énergie  $\hbar \omega_0$  est grand, plus l'absorption est forte, toutes choses égales par ailleurs. Le point le plus important est le lien étroit entre puissance et partie imaginaire de la susceptibilité, laquelle est donc déductible directement des mesures d'absorption d'énergie par le système, relativement aisées en général.

- (d) La comparaison entre la relation (24.45) et la formule de Fourier inverse (24.46) montre que  $\tilde{\chi}_{VV}(\omega) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} G_{VV}(z = \omega + i\varepsilon) \stackrel{\text{déf}}{=} G_{VV}^{(+)}(\omega)$ . Revenant à la définition de  $G_{VV}(z)$  et utilisant  $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{x - i\varepsilon} = \mathcal{P} \frac{1}{x} + i\pi \delta(x)$ , on en déduit :

$$\Im \chi_{VV}(\omega_0) = \frac{\pi}{\hbar} \sum_{n,m} (\rho_n - \rho_m) |V_{nm}|^2 \delta(\omega_{mn} - \omega_0) ,$$

d'où :

$$\mathcal{P} = \frac{\pi}{2\hbar} v_0^2 \omega_0 \sum_{n,m} (\rho_n - \rho_m) |V_{nm}|^2 \delta(\omega_{mn} - \omega_0)$$

(e) On peut toujours convenir de définir  $\omega_0 > 0$  ; avec cette convention (l'autre donne la même conclusion physique !), on voit que les transitions  $|n\rangle \rightarrow |m\rangle$  ne se produisent que si  $0 < \omega_0 = \omega_{mn} \equiv \omega_m - \omega_n$ , soit si le système passe d'un état d'énergie  $E_n$  à un état d'énergie  $E_m$  avec  $E_n < E_m$  ; avec cette inégalité, on a  $\rho_n > \rho_m$  à toute température finie : il y a donc toujours *absorption nette* d'énergie. En revanche, à saturation (température "infinie"),  $\rho_n = \rho_m$  et aucune absorption d'énergie n'est possible.

D'un autre côté, s'il est possible d'inverser les populations, ce qui correspond formellement à une température négative (seulement possible pour un système ayant un nombre *fini* d'états), et si le cadre de travail garde sa pertinence dans ces conditions exotiques, le gaz *cède* de l'énergie à la sonde externe venue le perturber - c'est pourquoi il est usuel de dire qu'un système à température négative est plus "chaud" qu'un système à température positive (d'où l'affirmation commune : "une température négative est plus qu'infiniment chaude").

3. La fonction de corrélation d'équilibre symétrisée est définie comme :

$$C_{\Omega V}(t, t') \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2} \langle \Omega_I(t) V_I(t') + V_I(t') \Omega_I(t) \rangle_{\text{eq}} ;$$

en utilisant l'invariance de la trace par permutation circulaire, on voit aisément que  $C_{\Omega V}(t, t')$  est une fonction de la seule variable  $t - t'$  ; c'est aussi visiblement une fonction paire :

$$C_{\Omega V}(t, t') \equiv C_{\Omega V}(t - t') = C_{\Omega V}(t' - t) .$$

L'expression explicite de  $C_{\Omega V}(t)$  est :

$$C_{\Omega V}(t) = \frac{1}{2} \sum_{n,m} (e^{-i\omega_{mn}t} \Omega_{nm} V_{mn} + V_{nm} \Omega_{mn} e^{-i\omega_{nm}t}) \rho_n(\beta) = \frac{1}{2} \sum_{n,m} e^{i\omega_{nm}t} \Omega_{nm} V_{mn} (\rho_n(\beta) + \rho_m(\beta)) .$$

En écrivant  $\rho_n(\beta) + \rho_m(\beta) = [\rho_n(\beta) - \rho_m(\beta)] \frac{\rho_n(\beta) + \rho_m(\beta)}{\rho_n(\beta) - \rho_m(\beta)}$  et en utilisant<sup>12</sup> :

$$\frac{\rho_n(\beta) + \rho_m(\beta)}{\rho_n(\beta) - \rho_m(\beta)} = \frac{e^{-\beta E_n} + e^{-\beta E_m}}{e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}} = \coth \beta \frac{\hbar \omega_{mn}}{2} ,$$

l'expression de la fonction de corrélation devient :

$$C_{\Omega V}(t) = \frac{1}{2} \sum_{n,m} [\rho_n(\beta) - \rho_m(\beta)] \coth \beta \frac{\hbar \omega_{mn}}{2} e^{i\omega_{nm}t} \Omega_{nm} V_{mn} .$$

<sup>12</sup>Les éléments diagonaux sont  $\rho_n = C e^{-\beta E_n}$  ; la constante  $C$  disparaît dans la fraction.

Ceci est aussi égal à :

$$C_{\Omega V}(t) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \coth \beta \frac{\hbar\omega}{2} e^{-i\omega t} \sum_{n,m} [\rho_n(\beta) - \rho_m(\beta)] \Omega_{nm} V_{mn} \delta(\omega - \omega_{mn}) ;$$

dans le cas où  $\Omega$  et  $V$  admettent une représentation réelle, ou si  $\Omega \equiv V$ , on obtient :

$$C_{\Omega V}(t) = \frac{\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \coth \beta \frac{\hbar\omega}{2} e^{-i\omega t} \Im \tilde{\chi}_{\Omega V}(\omega) , \quad (24.48)$$

qui se lit :

$$\text{transformée de Fourier de } C_{\Omega V}(t) \equiv \tilde{C}_{\Omega V}(\omega) = \hbar \coth \beta \frac{\hbar\omega}{2} \Im \tilde{\chi}_{\Omega V}(\omega)$$

Quand  $\Omega$  et  $V$  admettent une représentation imaginaire pure, on obtient le même type de relation, où  $-i\Re \tilde{\chi}_{\Omega V}$  remplace  $\Im \tilde{\chi}_{\Omega V}$ .

4. La fonction  $G_{\Omega V}$  introduite plus haut permet en effet de décrire la dynamique de relaxation à partir d'un état *faiblement* hors d'équilibre. Pour établir ceci, on choisit maintenant  $v(t) = v_0 \theta(-t) e^{\gamma t}$  ( $\gamma > 0$ ), qui représente une perturbation montant à partir de  $t = -\infty$  pour culminer à  $t = 0$ , au moment où on la coupe et où on laisse le système évoluer à  $t > 0$  à partir de l'état ainsi préparé ; l'échelle de temps de la montée de la perturbation est  $\gamma^{-1}$ . Pour que le formalisme de la réponse *linéaire* soit valide, il faut bien sûr que la perturbation soit faible, ce qui signifie physiquement que l'état ainsi préparé est *un peu* hors d'équilibre. La relaxation à partir d'un état violemment hors d'équilibre exige d'autres traitements (équation maîtresse, équation de Fokker - Planck, etc.).

- (a) Comme précédemment, la réponse linéaire est donnée par l'églité (24.44) ; en y reportant l'expression en fonction de  $G_{\Omega V}(z)$  (voir (24.45)), on obtient :

$$\delta\Omega(t) = - \int_{-\infty}^{+\infty} dt' v(t') \chi_{\Omega V}(t-t') = - \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt' v(t') \int_C dz e^{-iz(t-t')} G_{\Omega V}(z) .$$

Reportant  $v(t) = v_0 \theta(-t) e^{\gamma t}$ , échangeant l'ordre des intégrations, et intégrant sur  $t'$ , on obtient, quel que soit  $t$  :

$$\delta\Omega(t) = - \frac{v_0}{2i\pi} \int_C \frac{G_{\Omega V}(z)}{z - i\gamma} e^{-izt} dz .$$

Pour  $t < 0$ , on ferme par en-haut et on ramasse l'unique résidu en  $i\gamma$  puisque  $G_{\Omega V}(z)$  est holomorphe partout dans le demi-plan supérieur ; on obtient ainsi :

$$\delta\Omega(t) = -v_0 e^{\gamma t} G_{\Omega V}(i\gamma) . \quad (24.49)$$

Pour  $t > 0$ , on peut écrire :

$$\langle \Omega \rangle(t) - \langle \Omega \rangle(0) \equiv \delta\Omega(t) - \delta\Omega(0) = - \frac{v_0}{2i\pi} \int_C \frac{G_{\Omega V}(z)}{z - i\gamma} (e^{-izt} - 1) dz ,$$

ou encore :

$$\langle \Omega \rangle(t) - \langle \Omega \rangle(0) = \frac{v_0}{2\pi} \int_0^t dt' \int_C e^{-izt'} \frac{z}{z - i\gamma} G_{\Omega V}(z) dz \quad (24.50)$$

(b) La limite  $\gamma \rightarrow 0$  représente une perturbation montant infiniment lentement (branchement adiabatique). Quel que soit  $t$  négatif et fini, l'écart adiabatique est  $\delta\Omega_{\text{adiab}}(t) = -v_0 G_{\Omega V}(i0_+)$ . Pour  $t > 0$ , on a :

$$[\langle \Omega \rangle(t) - \langle \Omega \rangle(0)]_{\text{adiab}} = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{v_0}{2\pi} \int_0^t dt' \int_C e^{-izt'} \left(1 + \frac{i\gamma}{z - i\gamma}\right) G_{\Omega V}(z) dz .$$

La limite du deuxième terme est nulle et il reste :

$$[\langle \Omega \rangle(t) - \langle \Omega \rangle(0)]_{\text{adiab}} = \frac{v_0}{2\pi} \int_0^t dt' \int_C e^{-izt'} G_{\Omega V}(z) dz \equiv v_0 \int_0^t dt' \chi_{\Omega V}(t')$$

d'où la relaxation à  $t > 0$  de l'observable  $\Omega$  après une préparation adiabatique :

$$\langle \Omega \rangle_{\text{adiab}}(t) = \langle \Omega \rangle_{\text{adiab}}(0) + v_0 \int_0^t \chi_{\Omega V}(t') dt'$$

Cette relation simple et remarquable montre à nouveau l'importance de la fonction de réponse.

Faisons maintenant le lien avec la fonction de Kubo définie en (24.43). On a :

$$\begin{aligned} \langle \Omega \rangle_{\text{adiab}}(t) &= \langle \Omega \rangle_{\text{adiab}}(0) + v_0 \int_0^t dt' \frac{i}{\hbar} \sum_{n,m} (\rho_n - \rho_m) \Omega_{nm} V_{mn} e^{-i\omega_{mn}t'} = \\ &= \langle \Omega \rangle_{\text{eq}} - v_0 G_{\Omega V}(i0_+) + \frac{iv_0}{\hbar} \sum_{n,m} (\rho_n - \rho_m) \Omega_{nm} V_{mn} \frac{1 - e^{-i\omega_{mn}t}}{i\omega_{mn}} . \end{aligned}$$

Comme :

$$G_{\Omega V}(i0_+) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \hbar^{-1} \sum_{n,m} (\rho_n - \rho_m) \Omega_{nm} V_{mn} \frac{1}{\omega_{mn} - \omega - i\epsilon} ,$$

ce terme se compense avec la contribution constante de la sommation et il reste :

$$\begin{aligned} \delta\Omega_{\text{adiab}} &= -v_0 \sum_{n,m} (\rho_n - \rho_m) \Omega_{nm} V_{mn} \frac{e^{i\omega_{nm}t}}{E_m - E_n} = \\ &= -\frac{v_0}{Z(\beta)} \sum_{n,m} \frac{e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}}{E_m - E_n} \Omega_{nm} V_{mn} e^{i\omega_{nm}t} , \end{aligned}$$

où on a introduit la fonction de partition  $Z(\beta) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_n e^{-\beta E_n}$  assurant la normalisation à l'unité de l'opérateur densité d'équilibre. La fraction contenant les poids de Boltzmann peut se transformer comme suit :

$$\frac{e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}}{E_m - E_n} = e^{-\beta E_m} \frac{e^{\beta(E_m - E_n)} - 1}{E_m - E_n} = e^{-\beta E_m} \int_0^\beta e^{\beta'(E_m - E_n)} d\beta' ;$$

reportant cette dernière forme dans  $\delta\Omega_{\text{adiab}}$ , il vient :

$$\delta\Omega_{\text{adiab}} = -v_0 \sum_{n,m} \frac{e^{-\beta E_m}}{Z(\beta)} \int_0^\beta d\beta' e^{\beta'(E_m - E_n)} V_{mn} \Omega_{nm} e^{i\omega_{nm}t} ;$$

on note maintenant que  $e^{\beta'(E_m - E_n)} V_{mn} = \langle m | V_1(-i\hbar\beta') | n \rangle$  ; tout à fait à droite, on retrouve  $\langle n | \Omega_I(t) | m \rangle$ , quant au facteur  $\frac{e^{-\beta E_m}}{Z(\beta)}$ , c'est simplement  $\rho_m(\beta)$  d'où :

$$\begin{aligned} \delta\Omega_{\text{adiab}} &= -v_0 \int_0^\beta d\beta' \sum_{n,m} \rho_m(\beta) \langle m | V_1(-i\hbar\beta') | n \rangle \langle n | \Omega_I(t) | m \rangle = \\ &= -v_0 \int_0^\beta d\beta' \sum_m \rho_m(\beta) \langle m | V_1(-i\hbar\beta') \Omega_I(t) | m \rangle \equiv \\ &= -v_0 \int_0^\beta d\beta' \text{Tr}(\rho(\beta) V_1(-i\hbar\beta') \Omega_I(t)) , \end{aligned}$$

et enfin l'écart adiabatique exprimé à l'aide de la fonction de Kubo :

$$\boxed{\delta\Omega_{\text{adiab}} = -v_0 \beta K_{\Omega V}(\beta, t)}$$

Dans la limite classique,  $\Omega_I(t)$  - qui satisfait les équations de Heisenberg avec le Hamiltonien libre  $H_0$  - devient la fonction classique  $\Omega_{\text{class}}(t)$ ,  $V_1(-i\hbar\beta')$  devient  $V_{\text{class}}$  car tout commute dans cette limite (les opérateurs deviennent des nombres). Il en résulte :

$$\text{limite classique de } K_{\Omega V}(\beta, t) = \beta^{-1} \int_0^\beta \langle V_{\text{class}} \Omega_{\text{class}}(t) \rangle d\beta' ;$$

l'intégrand ne dépendant plus de  $\beta'$ , l'intégrale vaut simplement  $\beta$ , et on a finalement :

$$\boxed{\text{limite classique de } \delta\Omega_{\text{adiab}} = -\frac{v_0}{k_B T} \langle V_{\text{class}} \Omega_{\text{class}}(t) \rangle}$$

qui reproduit le résultat classique : la réponse (linéaire) adiabatique est donnée essentiellement par la (bonne) fonction de corrélation classique.

5. *Application* : le gaz étant parfait et les spins discernables, il suffit de raisonner avec un seul spin. Le Hamiltonien libre d'un spin est :

$$H_0 = -\gamma \vec{S} \cdot \vec{B} = -\frac{1}{2} \hbar \gamma B \sigma_z \equiv -\frac{1}{2} \hbar \omega_L \sigma_z .$$

La perturbation est un petit champ magnétique transverse  $\vec{b}(t)$  polarisé suivant  $Ox$ , donnant le couplage  $-\gamma b(t) S_x = -\frac{1}{2} \hbar \gamma b(t) \sigma_x$ . Dans les formules générales, on pourra donc identifier la perturbation  $V(t) = v(t)V$ , avec  $v(t) = -\gamma b(t)$  et  $V = S_x$ .

(a) Le formalisme général donne :

$$\chi_{ux}(t) = \frac{i}{\hbar} \theta(t) \langle [S_{uI}(t), S_x] \rangle_{\text{eq}} = \frac{i\hbar}{4} \theta(t) \langle [\sigma_{uI}(t), \sigma_x] \rangle_{\text{eq}} ,$$

d'où :

$$\chi_{xx}(t) = \frac{i}{\hbar} \theta(t) \langle [S_{xI}(t), S_x] \rangle_{\text{eq}} = \frac{i\hbar}{4} \theta(t) \langle [\sigma_{xI}(t), \sigma_x] \rangle_{\text{eq}} .$$

Comme  $\sigma_{xI}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}(-\frac{1}{2}\hbar\omega_L\sigma_z)t} \sigma_x e^{\frac{i}{\hbar}(-\frac{1}{2}\hbar\omega_L\sigma_z)t} = \sigma_x \cos \omega_L t + \sigma_y \sin \omega_L t$  :

$$\chi_{xx}(t) = \frac{i\hbar}{4} \theta(t) \langle [\sigma_x \cos \omega_L t + \sigma_y \sin \omega_L t, \sigma_x] \rangle_{\text{eq}} ;$$

avec  $[\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z = \frac{4i}{\hbar} S_z$ , on obtient  $\chi_{xx}(t) = \theta(t) \sin \omega_L t \langle S_z \rangle_{\text{eq}}$ . De même,  $\sigma_{yI}(t) = -\sigma_x \sin \omega_L t + \sigma_y \cos \omega_L t$ , d'où :

$$\chi_{yx}(t) = \frac{i\hbar}{4} \theta(t) \langle [-\sigma_x \sin \omega_L t + \sigma_y \cos \omega_L t, \sigma_x] \rangle_{\text{eq}} = \theta(t) \cos \omega_L t \langle S_z \rangle_{\text{eq}} .$$

La valeur moyenne d'équilibre  $\langle S_z \rangle_{\text{eq}}$  est :

$$\langle S_z \rangle_{\text{eq}} = \frac{\hbar}{2} \langle \sigma_z \rangle_{\text{eq}} = \frac{\hbar}{2Z(\beta)} \text{Tr}(\sigma_z e^{-(-\frac{1}{2}\hbar\omega_L\sigma_z)}) =$$

$$\frac{\hbar}{2Z(\beta)} \text{Tr} \left( \left( \cosh \frac{\beta\hbar\omega_L}{2} \mathbf{1}_2 + \sinh \frac{\beta\hbar\omega_L}{2} \sigma_z \right) \sigma_z \right) = \frac{\hbar}{2} \frac{2 \sinh \frac{\beta\hbar\omega_L}{2}}{\text{Tr}(e^{\beta\hbar\omega_L\sigma_z/2})} ,$$

soit  $\langle S_z \rangle_{\text{eq}} = \frac{\hbar}{2} \tanh \frac{1}{2} \beta \hbar \omega_L$  ; finalement :

$\chi_{xx}(t) = \theta(t) \frac{\hbar}{2} \tanh \frac{1}{2} \beta \hbar \omega_L \sin \omega_L t \quad \chi_{yx}(t) = \theta(t) \frac{\hbar}{2} \tanh \frac{1}{2} \beta \hbar \omega_L \cos \omega_L t$
---

Notons que :

$$\langle S_z \rangle_{\text{eq}} = \frac{\hbar}{2} \tanh \frac{\hbar\gamma B}{2k_B T} \simeq \begin{cases} \frac{\hbar}{2} (1 - 2e^{-\frac{\hbar\gamma B}{k_B T}}) , & k_B T \ll \hbar\omega_L \\ \frac{\hbar^2 \gamma B}{4k_B T} , & k_B T \gg \hbar\omega_L \end{cases} . \quad (24.51)$$

La susceptibilité statique longitudinale  $\chi_{zz}$ ,  $\chi_{zz} \stackrel{\text{def}}{=} (\partial_B \langle S_z \rangle_{\text{eq}})_{B=0}$ , est égale à  $\frac{\hbar^2 \gamma}{4k_B T}$  à toute température, en tout point similaire à la loi de Curie du paramagnétisme classique.

Les transformées de Fourier des susceptibilités sont :

$$\tilde{\chi}_{ux}(\omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\omega+i\epsilon)t} \chi_{ux}(t) dt ,$$

soit :

$$\tilde{\chi}_{xx}(\omega) = \langle S_z \rangle_{\text{eq}} \frac{1}{2} \left[ \mathcal{P} \frac{1}{\omega - \omega_L} - \mathcal{P} \frac{1}{\omega + \omega_L} + i\pi (\delta(\omega - \omega_L) - \delta(\omega + \omega_L)) \right] , \quad (24.52)$$

$$\tilde{\chi}_{yx}(\omega) = \langle S_z \rangle_{\text{eq}} \frac{1}{2} \left[ i\mathcal{P} \frac{1}{\omega + \omega_L} + i\mathcal{P} \frac{1}{\omega - \omega_L} + \pi (\delta(\omega - \omega_L) + \delta(\omega + \omega_L)) \right] .$$

Les parties réelle et imaginaire des susceptibilités sont une partie principale de Cauchy et une fonction de Dirac : ce sont, respectivement, les images idéalisées d'une courbe de dispersion  $f_1(\omega)$  et d'une courbe de résonance  $f_2(\omega)$ , transformées de Hilbert l'une de l'autre par les relations de Kramers-Kronig. Retrouvons enfin que la réponse linéaire d'une constante du mouvement (libre) est nulle. La susceptibilité  $\chi_{zx}(t)$  est :

$$\chi_{zx}(t) = \frac{i}{\hbar} \theta(t) \langle [S_z I(t), S_x] \rangle_{\text{eq}} = \frac{i\hbar}{4} \theta(t) \langle [\sigma_z I(t), \sigma_x] \rangle_{\text{eq}} = \frac{i\hbar}{4} \theta(t) \langle [\sigma_z, \sigma_x] \rangle_{\text{eq}} ,$$

la dernière égalité venant du fait que  $\sigma_z$  commute avec  $H_0$ . On en déduit :

$$\chi_{zx}(t) = \frac{i\hbar}{4} \theta(t) \langle 2i\sigma_y \rangle_{\text{eq}} = -\langle S_y \rangle_{\text{eq}} = 0 .$$

(b) La puissance  $\mathcal{P}(t)$  s'obtient par (24.47) avec  $\Omega = V = S_x$  et  $v_0 = -\gamma b_0$ , soit<sup>13</sup> :

$$\mathcal{P} = \frac{1}{2} v_0^2 \omega_0 \Im \tilde{\chi}_{xx}(\omega_0) = \frac{1}{2} (\gamma b_0)^2 \omega_0 \langle S_z \rangle_{\text{eq}} \pi \delta(\omega_0 - \omega_L) ,$$

d'où :

$$\mathcal{P}(T) = \frac{\pi}{8} (\gamma b_0)^2 \hbar \omega_0 \tanh \frac{\hbar \omega_L}{2k_B T} \delta(\omega_0 - \omega_L)$$

Ce résultat signifie que le gaz de spins n'absorbe de l'énergie que si l'excitation est calée sur la fréquence propre  $\omega_L$  due au *splitting* Zeeman, et que la puissance absorbée est proportionnelle à la valeur moyenne thermique de  $S_z$  à la température considérée. À très haute température,  $k_B T \gg \hbar \omega_L$ , les deux niveaux sont presque également peuplés (saturation),  $\langle S_z \rangle_{\text{eq}} \simeq 0$  : le système est incapable d'absorber de l'énergie.

Au contraire, à basse température, le niveau excité est très peu peuplé et l'absorption est maximale. Quand la température part de zéro, la chute de la puissance absorbée est lente, puisqu'il s'agit d'une variation comme  $\tanh \frac{1}{x}$  quand  $x \gtrsim 0$  ; à haute température,  $\mathcal{P} \propto \frac{1}{T}$  - ce qui correspond également au régime classique prévu par la loi de Curie, la susceptibilité statique longitudinale étant alors de la forme  $\frac{C_{\text{stat}}}{T}$ .

Ces deux tendances sont illustrées sur la fig. 24.8.

<sup>13</sup> On vérifie sans peine que  $\mathcal{P}$  est bien homogène à énergie/temps.

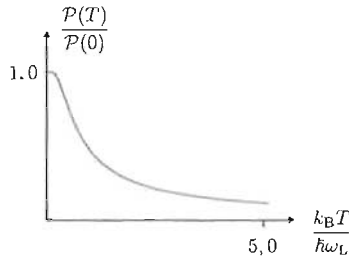


Figure 24.8: Pour un gaz parfait de spins 1/2, variation de la puissance absorbée à résonance en fonction de la température.

(c) On prépare maintenant une polarisation transverse en appliquant à  $t < 0$  le champ<sup>14</sup>  $\vec{b}(t) = \vec{b}_0 e^{t/\tau}$ , parallèle à  $Ox$ . La perturbation décrivant la sonde externe est donc  $V(t) = -\gamma b_0 e^{t/\tau} S_x \equiv v(t)V$ , d'où  $V = S_x$  et  $v(t) = -\gamma b_0 e^{t/\tau}$ . La relaxation s'obtient à partir de la fonction  $G_{ux}$ , dont l'expression est ici :

$$G_{ux} = \hbar^{-1} \sum_{m,n=\pm} (\rho_n - \rho_m) \frac{\langle n|S_u|m\rangle \langle m|S_x|n\rangle}{\omega_{mn} - z} ;$$

en particulier :

$$\begin{aligned} G_{xx} &= \hbar^{-1} \left[ (\rho_+ - \rho_-) \frac{\langle +|S_x|- \rangle \langle -|S_x|+ \rangle}{\omega_{+-} - z} + (\rho_- - \rho_+) \frac{\langle -|S_x|+ \rangle \langle +|S_x|- \rangle}{\omega_{+-} - z} \right] = \\ &= \frac{\hbar}{4} (\rho_+ - \rho_-) \left( \frac{1}{\omega_L - z} + \frac{1}{\omega_L + z} \right) \equiv \frac{\omega_L}{\omega_L^2 - z^2} \langle S_z \rangle_{\text{eq}} . \end{aligned}$$

De la même façon, on trouve :

$$G_{yx} = \frac{-iz}{\omega_L^2 - z^2} \langle S_z \rangle_{\text{eq}} .$$

Comme  $\langle S_x \rangle_{\text{eq}} = 0 = \langle S_y \rangle_{\text{eq}}$ , la réponse du type  $\delta S_u$  se confond avec la moyenne de  $S_u$ . Selon (24.49), il vient pour  $t < 0$  :

$$\delta S_x(t) = -\gamma b_0 e^{t/\tau} G_{xx}(i/\tau) , \quad \delta S_y(t) = -\gamma b_0 e^{t/\tau} G_{yx}(i/\tau) ,$$

soit :

$$\langle S_x \rangle(t < 0) = -\frac{\gamma b_0 \omega_L}{\omega_L^2 + \tau^{-2}} \langle S_z \rangle_{\text{eq}} e^{t/\tau} , \quad \langle S_y \rangle(t < 0) = -\frac{\gamma b_0 \tau^{-1}}{\omega_L^2 + \tau^{-2}} \langle S_z \rangle_{\text{eq}} e^{t/\tau} .$$

À  $t > 0$  la petite composante transverse créée à  $t = 0$  a deux composantes  $\langle S_x \rangle(t)$  et  $\langle S_y \rangle(t)$ . Selon (24.50), on a d'abord :

$$\langle S_x \rangle(t) - \langle S_x \rangle(0) = \frac{b_0}{2\pi} \int_0^t dt' \int_C e^{-izt'} \frac{z}{z - i/\tau} \frac{\omega_L}{\omega_L^2 - z^2} \langle S_z \rangle_{\text{eq}} dz ;$$

<sup>14</sup> Afin d'éviter une confusion dans les notations, on note ici  $\tau$  l'échelle de temps de montée de la perturbation, désignée par  $\gamma^{-1}$  dans la partie 4. La limite adiabatique correspond à  $\tau \rightarrow +\infty$ .

$C$  est toujours une ligne parcourue de  $-\infty$  à  $+\infty$ , située dans le demi-plan supérieur.  $t$  étant positif, on referme par un demi-cercle en bas, et on ramasse les deux résidus aux pôles  $\pm\omega_L$  ; un calcul sans difficulté donne alors :

$$\langle S_x \rangle(t) - \langle S_x \rangle(0) = \frac{i}{2} \gamma b_0 \omega_L \langle S_z \rangle_{\text{eq}} \int_0^t dt' \left[ \frac{e^{-i\omega_L t'}}{\omega_L - i/\tau} - \frac{e^{i\omega_L t'}}{\omega_L + i/\tau} \right] ;$$

après intégration sur  $t'$ , on trouve :

$$\langle S_x \rangle(t) = -\frac{\gamma b_0 \langle S_z \rangle_{\text{eq}}}{\omega_L^2 + \tau^{-2}} (\omega_L \cos \omega_L t + \frac{1}{\tau} \sin \omega_L t)$$

Suivant la même démarche, on obtient :

$$\langle S_y \rangle(t) = -\frac{\gamma b_0 \langle S_z \rangle_{\text{eq}}}{\omega_L^2 + \tau^{-2}} (-\omega_L \sin \omega_L t + \frac{1}{\tau} \cos \omega_L t)$$

Après la phase de préparation, le spin moyen précesse autour du champ statique à la fréquence  $\omega_L$ . Il n'y a pas de relaxation au sens strict (c'est-à-dire un retour à l'équilibre) puisqu'aucun couplage de type dissipatif n'a été introduit. En pratique, des interactions résiduelles provoquent une vraie relaxation (disparition des composantes transverses), caractérisée par un temps traditionnellement noté  $T_2$ .

Dans la limite adiabatique, on obtient :

$$\langle S_x \rangle_{\text{adiab}}(t) = -\frac{\gamma b_0}{\omega_L} \cos \omega_L t \quad \langle S_y \rangle_{\text{adiab}}(t) = \frac{\gamma b_0}{\omega_L} \sin \omega_L t$$

6. Les fonctions de corrélation  $C_{ux}(t)$  sont :

$$C_{ux}(t, t') = \frac{1}{2} \langle S_{uI}(t) S_{xI}(t') + S_{xI}(t') S_{uI}(t) \rangle$$

soit  $C_{ux}(t) = \frac{1}{2} \langle S_{uI}(t) S_x + S_x S_{xI}(t) \rangle$ . Avec  $S_{xI}(t) = \cos \omega_L t S_x + \sin \omega_L t S_y$ ,  $S_{yI}(t) = -\sin \omega_L t S_y + \cos \omega_L t S_x$ , on trouve :

$$C_{xx}(t) = \frac{\hbar^2}{4} \cos \omega_L t \quad C_{yx}(t) = -\frac{\hbar^2}{4} \sin \omega_L t$$

On peut aussi écrire dans ce cas particulier l'égalité (24.48) ( $S_x$  et  $V \propto S_x$  ont bien chacun une représentation réelle). En effet, la partie imaginaire de  $\Im \tilde{\chi}(\omega)$  étant donnée par (24.52), il vient :

$$C_{xx}(t) = \frac{1}{2\pi} \frac{\pi}{2} \frac{\hbar}{2} \tanh \beta \frac{\hbar \omega_L}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t} \hbar \coth \beta \frac{\hbar \omega_L}{2} [\delta(\omega - \omega_L) - \delta(\omega + \omega_L)] ;$$

tout calcul fait, on retrouve bien  $C_{xx}(t) = \frac{\hbar^2}{4} \cos \omega_L t$ .

7. Les fonctions de Kubo ici pertinentes sont :

$$K_{ux}(\beta) = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\beta' \langle S_{xI}(-i\hbar\beta') S_{uI}(t) \rangle_{\text{eq}} .$$

La valeur moyenne peut se transformer en jouant avec l'invariance de la trace par permutation circulaire et en utilisant le fait que l'opérateur densité d'équilibre commute avec  $H_0$  ; en fait, ce sont les mêmes propriétés que celles utilisées pour démontrer la stationnarité des fonctions de corrélation ; simplement, ici, on fait une translation d'un temps imaginaire pur :

$$\langle S_{xI}(-i\hbar\beta') S_{uI}(t) \rangle_{\text{eq}} = \langle S_x S_{uI}(t + i\hbar\beta') \rangle_{\text{eq}} .$$

Par exemple, avec  $u = x$ , cette moyenne s'écrit :

$$\langle S_x S_{xI}(t + i\hbar\beta') \rangle_{\text{eq}} = \frac{\hbar^2}{4} \langle \sigma_x [\cos[\omega_L(t + i\hbar\beta')] + \sigma_y \sin[\omega_L(t + i\hbar\beta')]] \rangle_{\text{eq}} ,$$

d'où :

$$\langle S_x S_{xI}(t + i\hbar\beta') \rangle_{\text{eq}} = \frac{\hbar^2}{4} \left[ \cos[\omega_L(t + i\hbar\beta')] + i \langle \sigma_z \rangle_{\text{eq}} \sin[\omega_L(t + i\hbar\beta')] \right] ,$$

de sorte que la fonction de Kubo correspondante peut être écrite :

$$K_{xx}(\beta) = \frac{\hbar}{4\beta\omega_L} \int_0^{\beta\hbar\omega_L} [\cosh(X - i\phi) - \langle \sigma_z \rangle_{\text{eq}} \sinh(X - i\phi)] dX$$

avec  $\phi = \omega_L t$  et  $\langle \sigma_z \rangle_{\text{eq}} = \tanh \beta \frac{\hbar\omega_L}{2}$ . L'intégration est élémentaire et conduit à :

$$K_{xx}(\beta) = \frac{\hbar}{2\omega_L} k_B T \tanh \frac{\hbar\omega_L}{2k_B T} \cos \omega_L t$$

Dans la limite haute température où la quantification est occultée par les fluctuations thermiques, on a :

$$K_{xx}(\beta) \simeq \frac{\hbar^2}{4} \cos \omega_L t$$

qui coïncide bien avec la fonction de corrélation  $C_{xx}(t)$ .

# Introduction à la description purement quantique de l'interaction champ-matière

## 25.1 Quelques propriétés du champ libre

Le Hamiltonien du champ libre est l'opérateur  $H_{\text{champ}}$  donné en (II-25.59), dont on omet la constante additive au motif que seules importent les différences d'énergie.  $N_p \stackrel{\text{def}}{=}} a_p^\dagger a_p$ ,  $p \equiv (\vec{k}, \vec{\varepsilon})$ , est l'opérateur nombre de particules dans le mode  $p$ , dont les valeurs propres sont notées  $n_p$ ,  $|n_p\rangle$  étant le *ket* propre correspondant.

1. Pourquoi les états de base du champ libre sont-ils de la forme :

$$|\psi\rangle \stackrel{\text{def}}{=} |n_{p_1}\rangle \otimes |n_{p_2}\rangle \otimes \dots \otimes |n_{p_r}\rangle \otimes \dots \equiv |n_{p_1} n_{p_2} \dots\rangle ? \quad (25.1)$$

2. Exprimer un état tel que  $|\psi\rangle$  à l'aide des opérateurs de création agissant sur l'état vide.
3. Soit  $|\text{vac}\rangle$  l'état sans aucun photon (vide),  $|0000\dots\rangle$ .
  - (a) Quelles sont les valeurs moyennes des champs  $\vec{\mathcal{E}}(\vec{r})$  et  $\vec{\mathcal{B}}(\vec{r})$  dans l'état vide ?
  - (b) Quelles sont les valeurs moyennes des carrés des champs  $\vec{\mathcal{E}}(\vec{r})$  et  $\vec{\mathcal{B}}(\vec{r})$  dans l'état vide ?
  - (c) Pour éclaircir la difficulté précédente, on définit un champ à *gros grain* obtenu en faisant la moyenne sur un petit domaine entourant un point donné de  $\mathbb{R}^3$ . Plus précisément, on pose par exemple :

$$\bar{\mathbb{E}}(\vec{r}) \stackrel{\text{def}}{=} \int_{\mathbb{R}^3} \varpi(r') \vec{\mathcal{E}}(\vec{r} + \vec{r}') d^3 r' , \quad (25.2)$$

où  $\varpi(r)$  est analogue à une densité de probabilité normalisée sensiblement non nulle pour  $r \lesssim r_0$ . Écrire le développement en ondes planes de  $\bar{\mathbb{E}}(\vec{r})$  en y faisant

figurer la transformée de Fourier  $\phi(\vec{k}) \stackrel{\text{def}}{=} \int_{\mathbb{R}^3} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \varpi(r) d^3r$  ; expliquer comment  $\phi(\vec{k})$  agit comme une fonction de coupure pour les grands vecteurs d'onde  $\gtrsim r_0^{-1}$ , donc coupe également les hautes fréquences.

Montrer que la fluctuation de  $\vec{\mathbb{E}}(\vec{r})$  est maintenant finie, pourvu que  $|\phi(\vec{k})|^2$  décroisse plus vite que  $k^{-4}$  à l'infini.

- (d) Soit  $\vec{\mathbb{E}}(\vec{r}, t)$  le champ à gros grain dans l'image de Heisenberg. Écrire l'expression de sa fonction d'auto-corrélation dans l'état vide,  $C_{EE}(t, t')$  :

$$C_{EE}(t, t') \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2} (\text{vac} | \vec{\mathbb{E}}(\vec{r}, t) \cdot \vec{\mathbb{E}}(\vec{r}, t') + \vec{\mathbb{E}}(\vec{r}, t') \cdot \vec{\mathbb{E}}(\vec{r}, t) | \text{vac} ) . \quad (25.3)$$

Montrer que cette fonction est sensiblement différente de zéro à condition que  $t - t'$  soit, en module, inférieur à  $\tau_c \stackrel{\text{def}}{=} r_0/c$ , temps qui apparaît comme le temps de corrélation des fluctuations du vide<sup>1</sup>.

4. En Mécanique quantique, l'état le plus général du champ est de la forme :

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{n_{p_1} n_{p_2} \dots} c_{n_{p_1} n_{p_2} \dots}(t) |n_{p_1} n_{p_2} \dots\rangle . \quad (25.4)$$

- (a) Comment s'expriment les  $c_{n_{p_1} n_{p_2} \dots}(t)$  en fonction de leurs valeurs initiales ?

- (b) Soit l'état  $|\Psi_1(0)\rangle \stackrel{\text{def}}{=} \cos\theta|\text{vac}\rangle + \sin\theta|1_{\vec{k}, \epsilon}\rangle$ . Quelles sont les valeurs moyennes du nombre de photons et du champ électrique dans l'état  $|\Psi_1(t)\rangle$  ?

- (c) Expliquer en quoi les aspects ondulatoire et corpusculaire sont complémentaires.

5. En Statistique quantique, l'opérateur densité canonique est  $\rho(\beta) = Z^{-1}(\beta)e^{-\beta H_{\text{champ}}}$ .

- (a) Expliquer pourquoi  $\rho(\beta)$  a la forme factorisée suivante :

$$\rho(\beta) = \rho_{p_1}(\beta) \otimes \rho_{p_2}(\beta) \otimes \dots \rho_{p_r}(\beta) \otimes \dots . \quad (25.5)$$

- (b) Calculer la valeur moyenne de  $N_p$  dans l'état d'équilibre canonique,  $\langle N_p \rangle$ , ainsi que sa fluctuation mesurée par l'écart quadratique  $\Delta N_p^2$ . Montrer que  $\Delta N_p^2$  s'exprime très simplement en fonction de  $\langle N_p \rangle$ .

- (c) Connaissant  $\langle N_p \rangle$ , comment retrouve-t-on immédiatement la loi de Planck ?

- (d) Quelles sont les valeurs moyennes des champs dans l'état d'équilibre canonique ?

===== ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? =====

<sup>1</sup>La question de savoir quelle est la bonne longueur physique  $r_0$  est fort subtile. Il est clair que pour mesurer les fluctuations du vide, il faut utiliser une sonde ; si celle-ci est constituée de particules de masse  $m$ , la longueur qui s'impose est la longueur d'onde Compton  $\frac{h}{mc}$ . L'augmentation de la masse des particules met en évidence des fluctuations de plus en plus importantes : l'infini obtenu avec  $r_0 = 0+$  doit bien être considéré comme une réalité physique incontournable. En un sens, tout comme une trajectoire brownienne (théorique) non différentiable, le champ doit être considéré comme rugueux à toute échelle.

Le Hamiltonien du champ libre est l'opérateur  $H_{\text{champ}}$  donné en (25.59), dont on omet la constante additive (seules importent les différences d'énergie).  $N_p \stackrel{\text{def}}{=} a_p^\dagger a_p$ ,  $p \equiv (\vec{k}, \vec{\varepsilon})$ , est l'opérateur nombre de particules dans le mode  $p$ , dont les valeurs propres sont notées  $n_p$ ,  $|n_p\rangle$  étant le ket propre correspondant.

1. Le champ libre est un gaz parfait de photons qui, en l'absence de matière active, ne se voient pas les uns les autres, comme en atteste la forme additive du Hamiltonien  $H = \sum_{\vec{k}, \vec{\varepsilon}} \hbar \omega_{\vec{k}} a_{\vec{k}, \vec{\varepsilon}}^\dagger a_{\vec{k}, \vec{\varepsilon}}$ . Ses états propres sont donc des produits tensoriels d'états de particules indépendantes. Comme les photons sont des bosons, on peut mettre un nombre arbitraire de photons dans un mode donné. Au total, les états du champ libre sont de la forme :

$$|\psi\rangle \stackrel{\text{def}}{=} |n_{p_1}\rangle \otimes |n_{p_2}\rangle \otimes \dots \otimes |n_{p_r}\rangle \otimes \dots \equiv |n_{p_1} n_{p_2} \dots\rangle ,$$

où les nombres  $n_{p_k}$  sont des entiers positifs ou nuls.

2. Pour un mode donné,  $p$ , l'action de  $a_p^\dagger$  sur le fondamental (vide, zéro particule, noté  $|0\rangle$ ) produit l'état  $|n_p = 1\rangle$  ; plus généralement, on a  $a^\dagger |n_p\rangle = \sqrt{n_p + 1} |n_p + 1\rangle$ , de sorte que :

$$(a_p^\dagger)^n |0\rangle = (a_p^\dagger)^{n-1} \sqrt{1} |1\rangle = (a_p^\dagger)^{n-2} \sqrt{1 \cdot 2} |2\rangle = \dots = \sqrt{1 \cdot 2 \cdot 3 \dots n_p} |n_p\rangle ,$$

d'où  $|n_p\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} |0\rangle$ , et :

$$|n_{p_1} n_{p_2} \dots\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_{p_1}! n_{p_2}! \dots}} |\text{vide}\rangle$$

3. Soit  $|\text{vide}\rangle$  l'état sans aucun photon,  $|0000\dots\rangle$ .

- (a) Les champs  $\vec{\mathcal{E}}(\vec{r})$  et  $\vec{\mathcal{B}}(\vec{r})$  sont des combinaisons linéaires des opérateurs  $a$  et  $a^\dagger$ , qui n'ont aucun élément diagonal différent de zéro sur la base des nombres d'occupation. Leurs moyennes sont donc nulles dans l'état vide, ou dans tout état du genre  $|\psi\rangle$ , où les nombres d'occupation de chaque mode prennent des valeurs certaines :

$$\langle \psi | \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}) | \psi \rangle = 0 = \langle \psi | \vec{\mathcal{B}}(\vec{r}) | \psi \rangle$$

- (b) L'expression du champ électrique est (voir (II-25.75)) :

$$\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}) = i \sum_{\vec{k}, \vec{\varepsilon}} \sqrt{\frac{\hbar \omega_{\vec{k}}}{2 \varepsilon_0 L^3}} \left( a_{\vec{k}, \vec{\varepsilon}} e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} - a_{\vec{k}, \vec{\varepsilon}}^\dagger e^{-i \vec{k} \cdot \vec{r}} \right) \vec{\varepsilon} .$$

Pour le calcul à faire, il est essentiel de garder la forme discrétisée, qui permet de distinguer sans ambiguïté deux modes discrets distincts. Quand on forme  $(\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}))^2$  et que l'on prend la valeur moyenne sur l'état vide, seuls les termes

du genre  $a_{\vec{k}\varepsilon}^\dagger a_{\vec{k}\varepsilon}$  ont une valeur moyenne non-nulle (et égale à 1) ;  $\vec{\varepsilon}$  est unitaire (la somme sur les deux polarisations donne un simple facteur 2), et les exponentielles se compensent ; il reste seulement :

$$\langle \text{vide} | (\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}))^2 | \text{vide} \rangle = \sum_{\vec{k}, \varepsilon} \frac{\hbar \omega_k}{2\varepsilon_0 L^3} .$$

Il est maintenant possible d'effectuer la substitution  $\sum_{\vec{k}} \rightarrow (\frac{L}{2\pi})^3 \int d^3k$ , et avec  $\omega_k = kc$ , il vient :

$$\langle \text{vide} | (\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}))^2 | \text{vide} \rangle = \frac{\hbar c}{8\pi^3 \varepsilon_0} \int_{\mathbb{R}^3} k d^3k = +\infty .$$

L'écart quadratique du champ électrique est *infini*, et il en va de même pour  $(\vec{\mathcal{B}}(\vec{r}))^2$ . Cet infini est autrement plus profond que celui obtenu en sommant l'énergie de point zéro, et est réellement une spécificité du champ libre quantifié. Il révèle la rugosité du champ à toute échelle, analogue à celle d'une trajectoire brownienne nulle part dérivable dont la contrepartie quantique est l'ensemble des chemins intervenant dans l'intégrale fonctionnelle de Feynman. Physiquement, l'existence de la rugosité intrinsèque du champ signifie que la réponse de celui-ci à une sonde dépend de la masse  $m$  des particules utilisées pour le "mesurer" : une fois celle-ci précisée, une échelle de longueur explicite intervient forcément, la longueur d'onde Compton  $\frac{h}{mc}$ .

- (c) Le champ à *gros grain* est obtenu en faisant la moyenne sur un petit domaine entourant un point donné de  $\mathbb{R}^3$  avec une mesure normalisée  $\varpi(r)$  sensiblement non nulle pour  $r \lesssim r_0$  ;  $\varpi(r)$  ne dépend que de  $r \stackrel{\text{déf}}{=} \|\vec{r}\|$  (l'espace est isotrope !). Le champ ainsi défini a pour expression :

$$\vec{\mathbb{E}}(\vec{r}) = i \sum_{\vec{k}, \varepsilon} \sqrt{\frac{\hbar \omega_k}{2\varepsilon_0 L^3}} \int_{\mathbb{R}^3} \varpi(r') \left( a_{\vec{k}\varepsilon} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{r}')} - a_{\vec{k}\varepsilon}^\dagger e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{r}')} \right) \vec{\varepsilon} d^3r' ,$$

et fait apparaître spontanément la transformée de Fourier de la fonction de mesure  $\phi(\vec{k}) \stackrel{\text{déf}}{=} \int_{\mathbb{R}^3} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \varpi(r) d^3r = \frac{4\pi}{k} \int_0^{+\infty} r dr \sin kr \varpi(r) \equiv \phi(k)$  ( $\varpi(r)$  étant à symétrie sphérique, il en va de même de  $\phi(\vec{k})$ ) :

$$\vec{\mathbb{E}}(\vec{r}) = i \sum_{\vec{k}, \varepsilon} \sqrt{\frac{\hbar \omega_k}{2\varepsilon_0 L^3}} \left( a_{\vec{k}\varepsilon} \phi(k) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \phi^*(k) a_{\vec{k}\varepsilon}^\dagger e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right) \vec{\varepsilon} .$$

La fonction  $\varpi(r)$  étant localisée dans un domaine de taille linéaire  $\sim r_0$ , sa transformée de Fourier a une largeur de l'ordre de  $k_c \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{1}{r_0}$ , agissant comme une fonction de coupure aux hautes fréquences. Par exemple, avec le choix  $\varpi(r) = \frac{1}{(\sqrt{2\pi} r_0)^3} e^{-\frac{r^2}{2r_0^2}}$ , on a  $\phi(k) = e^{-\frac{1}{2}r_0^2 k^2}$ . La moyenne dans l'état vide du carré du champ électrique à gros grain est :

$$\langle \text{vide} | (\vec{\mathbb{E}}(\vec{r}))^2 | \text{vide} \rangle = \sum_{\vec{k}, \varepsilon} \frac{\hbar \omega_k}{2\varepsilon_0 L^3} |\phi(k)|^2 = \frac{\hbar c}{8\pi^3 \varepsilon_0} \int_{\mathbb{R}^3} k |\phi(k)|^2 d^3k ;$$

après intégration sur les angles (qui donne juste un facteur  $4\pi$ ), il vient :

$$\langle \text{vide} | (\vec{\mathbb{E}}(\vec{r}))^2 | \text{vide} \rangle = \frac{\hbar c}{2\pi^2 \varepsilon_0} \int_0^{+\infty} k^3 |\phi(k)|^2 dk, \quad (25.6)$$

ou encore, introduisant la constante de structure fine  $\alpha$  :

$$\langle \text{vide} | (\vec{\mathbb{E}}(\vec{r}))^2 | \text{vide} \rangle = \frac{2}{\pi \alpha} \left( \frac{e}{4\pi \varepsilon_0 r_0^2} \right)^2 \int_0^{+\infty} K^3 |\phi(K/r_0)|^2 dK.$$

Si  $|\phi(\vec{k})|^2$  décroît plus vite à l'infini que  $k^{-4}$ , cette intégrale est finie. Avec le choix gaussien ci-dessus pour  $\varpi(r)$ , l'intégrale est égale à 2 et :

$$\langle \text{vide} | (\vec{\mathbb{E}}(\vec{r}))^2 | \text{vide} \rangle = \frac{4}{\pi \alpha} \left( \frac{e}{4\pi \varepsilon_0 r_0^2} \right)^2$$

(d) Le champ à gros grain dans l'image de Heisenberg,  $\vec{\mathbb{E}}(\vec{r}, t)$ , s'obtient en flanquant  $a_{\vec{k}\varepsilon}^\dagger$  et  $a_{\vec{k}\varepsilon}$  des facteurs  $e^{+i\omega_k t}$  et  $e^{-i\omega_k t}$  respectivement :

$$\vec{\mathbb{E}}(\vec{r}, t) = i \sum_{\vec{k}, \varepsilon} \sqrt{\frac{\hbar \omega_k}{2\varepsilon_0 L^3}} \left( a_{\vec{k}\varepsilon} \phi(k) e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega_k t)} - \phi^*(k) a_{\vec{k}\varepsilon}^\dagger e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega_k t)} \right) \vec{\varepsilon}.$$

Le calcul de l'élément de matrice  $\langle \text{vide} | \vec{\mathbb{E}}(\vec{r}, t) \vec{\mathbb{E}}(\vec{r}', t') | \text{vide} \rangle$  s'effectue exactement comme celui conduisant à (25.6), et donne :

$$\langle \text{vide} | \vec{\mathbb{E}}(\vec{r}, t') \vec{\mathbb{E}}(\vec{r}, t) | \text{vide} \rangle = \frac{\hbar c}{2\pi^2 \varepsilon_0} \int_0^{+\infty} k^3 |\phi(k)|^2 e^{i\omega_k(t-t')} dk;$$

posant  $C_{EE}(t, t') \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2} [\langle \text{vide} | \vec{\mathbb{E}}(\vec{r}, t') \vec{\mathbb{E}}(\vec{r}, t) | \text{vide} \rangle + \langle \text{vide} | \vec{\mathbb{E}}(\vec{r}, t) \vec{\mathbb{E}}(\vec{r}, t') | \text{vide} \rangle]$ , on obtient :

$$C_{EE}(t, t') = \frac{\hbar c}{2\pi^2 \varepsilon_0} \int_0^{+\infty} k^3 |\phi(k)|^2 \cos \omega_k(t-t') dk, \quad (25.7)$$

ou encore :

$$C_{EE}(t, t') = \frac{\hbar c}{2\pi^2 \varepsilon_0 r_0^4} \int_0^{+\infty} K^3 |\phi(K/r_0)|^2 \cos \left( \frac{c(t-t')}{r_0} K \right) dK.$$

Tout naturellement, cette fonction de corrélation, construite sur des états propres du champ, est stationnaire (elle ne dépend que de la différence des temps), et paire par construction :

$$C_{EE}(t, t') \equiv C_{EE}(t-t') = C_{EE}(t'-t);$$

en outre, son intégrale en temps est nulle<sup>2</sup> :  $\int_0^{+\infty} C_{EE}(t) dt = 0$ , puisque l'intégrale en temps reconstruit la représentation standard de la fonction de

<sup>2</sup>On connaît d'autres exemples où une fonction de corrélation, quoique bien caractérisable par un temps de corrélation tendant vers zéro dans une certaine limite, ne peut jamais être remplacée par une fonction de Dirac ; il en va ainsi pour le mouvement Brownien quantique, modélisé par une particule couplée à un bain d'oscillateurs harmoniques, dans le régime basse température : les fonctions de corrélation présentent alors des queues aux grands temps, *négligibles* et à variation algébrique  $\propto t^{-\mu}$ .

Dirac. Elle est bornée supérieurement en module par l'intégrale où l'on remplace le cosinus par 1, de sorte que  $|C_{EE}(t)| \leq |C_{EE}(0)|$ , et tend vers zéro si  $|t| \rightarrow +\infty$ .  $|\phi(k)|^2$  effectuant une coupure pour  $k \sim k_c$ ,  $C_{EE}(t)$  est sensiblement différente de zéro pour  $|t| \lesssim \frac{1}{k_c c} = \frac{r_0}{c} \stackrel{\text{d\'ef}}{=} \tau_c$ .

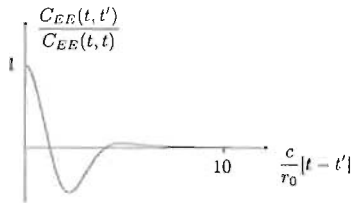


Figure 25.1: Variation de la fonction d'autocorrélation  $C_{EE}(t, t') \equiv C_{EE}(|t - t'|)$  du champ électrique avec le choix gaussien.

Avec le choix gaussien pour  $\varpi(r)$ , on a :

$$C_{EE}(t) = \frac{\hbar c}{2\pi^2 \epsilon_0 r_0^4} \int_0^{+\infty} K^3 e^{-K^2} \cos\left(\frac{ct}{r_0} K\right) dK .$$

Cette intégrale s'exprime en fonction de la fonction erreur définie comme  $\text{erf}(x) \stackrel{\text{d\'ef}}{=} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$  ; on trouve<sup>3</sup> :

$$C_{EE}(t) = \frac{\hbar c}{32\pi^2 \epsilon_0 r_0^4} \left[ 8 - 2\delta^2 - i\sqrt{\pi} (\delta^2 - 6)\delta e^{-\delta^2/4} \text{erf}\left(\frac{i}{2}\delta\right) \right] ,$$

où  $\delta \stackrel{\text{d\'ef}}{=} \frac{c}{r_0} |t|$ . Cette fonction est tracée sur la figure 25.1, et ne prend des valeurs importantes que pour des temps  $|t| \lesssim \tau_c$ , comme anticipé. Ce temps s'annule avec  $r_0$  (et alors les fluctuations sont infinies), mais on ne peut pas pour autant considérer la fonction d'autocorrélation comme une fonction de Dirac : rien ne la contraint à être toujours positive, voir par exemple le cas gaussien ; d'ailleurs son intégrale en temps est *nulle*. Le temps  $\tau_c$  apparaît comme le temps de corrélation des fluctuations du vide

4. En Mécanique, où le système global<sup>4</sup> est décrit par un état *pur*, l'état le plus général du champ est de la forme  $|\Psi(t)\rangle = \sum_{n_{p_1} n_{p_2} \dots} c_{n_{p_1} n_{p_2} \dots}(t) |n_{p_1} n_{p_2} \dots\rangle$ .

(a) Les vecteurs de base  $|n_{p_1} n_{p_2} \dots\rangle$  étant propres du Hamiltonien, on a :

$$c_{p_1 p_2 \dots}(t) = e^{i\frac{1}{\hbar} \sum_i n_{p_i} E_{p_i} t} c_{p_1 p_2 \dots}(0) ,$$

<sup>3</sup>On a aussi :  $-\text{i erf}(ix) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$ .

<sup>4</sup>Par *global*, on entend le système avec *tous* ses degrés de liberté. Une trace partielle sur des degrés de liberté produit un opérateur densité *réduit* qui n'est plus idempotent. C'est d'ailleurs une façon naturelle d'introduire la température si l'on déclare que les degrés de liberté ayant été sommés décrivent un thermostat à l'équilibre.

où  $E_{p_i}$  et l'énergie du mode  $i$ , soit  $(n_{p_i} + \frac{1}{2})\hbar\omega_{p_i}$ ; délaissant le demi-quantum :

$$c_{n_{p_1} n_{p_2} \dots}(t) = e^{-i \sum_i n_{p_i} \omega_{p_i} t} c_{n_{p_1} n_{p_2} \dots}(0)$$

- (b) Partant de l'état  $|\Psi_1(0)\rangle \stackrel{\text{déf}}{=} \cos\theta|\text{vide}\rangle + \sin\theta|1_{\vec{k}, \varepsilon}\rangle$ , l'état à l'instant  $t$  est  $|\Psi_1(t)\rangle = \cos\theta|\text{vide}\rangle + e^{-i\omega_k t} \sin\theta|1_{\vec{k}, \varepsilon}\rangle$ . L'opérateur  $N = \sum_{\vec{k}', \varepsilon'} a_{\vec{k}', \varepsilon'}^\dagger a_{\vec{k}', \varepsilon'}$  est diagonal sur la base en nombres d'occupation et a donc pour valeur moyenne  $0 \times \cos\theta + 1 \times \sin^2\theta$  :

$$\langle \Psi_1(t) | N | \Psi_1(t) \rangle = \sin^2\theta$$

Le carré  $N^2$  a la même valeur moyenne, de sorte que la fluctuation quadratique du nombre de particules dans l'état  $|\Psi_1\rangle$  est :

$$\Delta N^2 = \sin^2\theta \cos^2\theta$$

Le champ électrique est une combinaison linéaire des  $a_{\vec{k}', \varepsilon'}^\dagger$  et  $a_{\vec{k}', \varepsilon'}$ , et n'a d'éléments non-nuls qu'entre états différant d'un seul quantum ; on a :

$$a_{\vec{k}', \varepsilon'}|\text{vide}\rangle = 0, \quad a_{\vec{k}', \varepsilon'}|1_{\vec{k}, \varepsilon}\rangle = \delta_{\varepsilon' \bar{\varepsilon}} \delta_{\vec{k}' \vec{k}}, \quad a_{\vec{k}', \varepsilon'}^\dagger|\text{vide}\rangle = |1_{\vec{k}', \varepsilon'}\rangle;$$

un terme tel que  $a_{\vec{k}', \varepsilon'}^\dagger|1_{\vec{k}, \varepsilon}\rangle$  ne joue pas de rôle ici puisqu'il donne un état à deux photons, forcément orthogonal à  $|\Psi_1(t)\rangle$ . Il vient ainsi :

$$\vec{\mathcal{E}}(\vec{r})|\Psi_1(t)\rangle = i \sum_{\vec{k}', \varepsilon'} \sqrt{\frac{\hbar\omega'_k}{2\varepsilon_0 L^3}} \left( \sin\theta \delta_{\vec{k} \vec{k}'} \delta_{\varepsilon \bar{\varepsilon}'} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} e^{-i\omega_k t} |\text{vide}\rangle - \cos\theta e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}} |1_{\vec{k}', \varepsilon'}\rangle + \text{états à deux photons} \right) \varepsilon';$$

prenant le produit scalaire avec  $|\Psi_1(t)\rangle$ , on obtient :

$$\langle \Psi_1(t) | \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}) | \Psi_1(t) \rangle = \sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2\varepsilon_0 L^3}} \sin 2\theta \sin(\omega_k t - \vec{k} \cdot \vec{r})$$

- (c) Les résultats précédents mettent en avant une évidence : dans tout état propre du champ libre, les nombres d'occupation ont des valeurs déterminées, leurs écarts quadratiques sont nuls, ainsi que la moyenne du champ électrique ; avec l'état très simple  $|\Psi_1\rangle$  considéré ci-dessus, ceci correspond à  $\theta = 0, \frac{\pi}{2}(\pi)$ . Il s'agit en quelque sorte d'états extrêmes où, le nombre de particules étant fixé et certain, c'est l'aspect corpusculaire qui s'impose et où aucune forme ondulatoire n'émerge.

Au contraire, si on forme une combinaison linéaire d'états propres, dont l'exemple le plus simple est l'état  $|\Psi_1\rangle$  ci-dessus à condition que  $\theta \neq 0, \frac{\pi}{2}$ , le nombre de particules n'est plus certain et possède une fluctuation finie cependant que, simultanément, l'aspect ondulatoire ressort tout naturellement.

5. En Statistique quantique, et pour l'équilibre canonique, l'opérateur densité est  $\rho(\beta) = Z^{-1}(\beta)e^{-\beta H_{\text{champ}}}$ .

(a)  $H_{\text{champ}}$  étant une somme sur des modes distincts commutant tous deux à deux, l'exponentielle  $e^{-\beta H_{\text{champ}}}$  se factorise en un produit d'exponentielles, chacune d'entre elles étant relative à un mode du champ :

$$\rho(\beta) = \rho_{p_1}(\beta) \otimes \rho_{p_2}(\beta) \otimes \dots \rho_{p_r}(\beta) \otimes \dots ;$$

chaque facteur est  $Z_p^{-1}(\beta)e^{-\beta \hbar \omega_p a_p^\dagger a_p}$ , avec :

$$Z_p(\beta) = \sum_{n_p \in \mathbb{N}} e^{-n_p \beta \hbar \omega_p} = \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_p}} = \frac{e^{\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_p}}{2 \sinh \frac{1}{2} \beta \hbar \omega_p} .$$

(b) La valeur moyenne de  $N_p$  dans l'état d'équilibre canonique s'écrit :

$$\langle N_p \rangle = \text{Tr}(a_p^\dagger a_p \rho_p(\beta)) = \frac{1}{Z_p(\beta)} \sum_{n_p \in \mathbb{N}} n_p e^{-n_p \beta \hbar \omega_p} .$$

Une somme du genre  $\sum_{n \in \mathbb{N}} n e^{-nx}$ ,  $\Re x > 0$ , se calcule comme  $-\frac{d}{dx} \sum_{n \in \mathbb{N}} e^{-nx}$ , soit  $-\frac{d}{dx} \frac{1}{1 - e^{-x}} = \frac{1}{4 \sinh^2 \frac{x}{2}}$  ; on en déduit le nombre moyen de photons dans le mode  $p$  à l'équilibre thermodynamique :

$$\boxed{\langle N_p \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_p} - 1}} \quad (25.8)$$

résultat bien connu pour un gaz parfait de bosons dans la situation grand-canonique (nombre total de particules non fixé, potentiel chimique nul).

La fluctuation de  $N_p$  peut être mesurée par l'écart quadratique  $\Delta N_p^2$ . On a :

$$\langle N_p^2 \rangle = \text{Tr}((a_p^\dagger a_p)^2 \rho_p(\beta)) = \frac{1}{Z_p(\beta)} \sum_{n_p \in \mathbb{N}} n_p^2 e^{-n_p \beta \hbar \omega_p} .$$

On utilise  $\sum_{n \in \mathbb{N}} n^2 e^{-nx} = \frac{d^2}{dx^2} \sum_{n \in \mathbb{N}} e^{-nx} = \frac{e^{-x} + e^{-2x}}{(1 - e^{-x})^3}$ , d'où :

$$\langle N_p^2 \rangle = \frac{e^{\beta \hbar \omega_p} + 1}{(e^{\beta \hbar \omega_p} - 1)^2} = e^{\beta \hbar \omega_p} \langle N_p \rangle^2 + \langle N_p \rangle^2 \iff \Delta N_p^2 = e^{\beta \hbar \omega_p} \langle N_p \rangle^2 .$$

En écrivant  $e^{\beta \hbar \omega_p} = 1 + \frac{1}{\langle N_p \rangle}$ , on obtient la relation très simple :

$$\boxed{\Delta N_p^2 = \langle N_p \rangle^2 + \langle N_p \rangle} \quad (25.9)$$

D'une façon générale, le nombre  $N_p$  de photons dans le mode  $p$  prend la valeur  $n_p$  avec la probabilité  $P^{(\text{Bose})}(n_p, T) = \langle n_p | \rho_p | n_p \rangle = (1 - e^{-\beta \hbar \omega_p}) e^{-n_p \beta \hbar \omega_p}$ , qui s'écrit aussi :

$$\boxed{P^{(\text{Bose})}(n_p, T) = \frac{\langle N_p \rangle^{n_p}}{(1 + \langle N_p \rangle)^{n_p + 1}}} \quad (25.10)$$

À toute température,  $P^{(\text{Bose})}(n_p, T)$  est une fonction monotone décroissante de l'entier  $n_p$ . Pour  $T=0$ ,  $P^{(\text{Bose})}(n_p, T) = \delta_{n_p,0}$  ; à l'opposé, quand  $T \rightarrow +\infty$ ,  $P^{(\text{Bose})}(n_p, T) \simeq \frac{\hbar\omega_p}{k_B T}$  : tout naturellement, la distribution est pratiquement plate.

- (c) Pour retrouver la loi de Planck, il suffit de calculer l'énergie par unité de volume dans la bande de fréquence  $[\nu, \nu + d\nu]$ . Pour un volume  $L^3$ , l'énergie du champ libre contenue de  $\nu = 0$  à  $\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{kc}{2\pi}$  est<sup>5</sup> :

$$L^{-3}\langle E \rangle = L^{-3} \sum_{\vec{k}_1, \|\vec{k}_1\| \leq \frac{\omega}{c}, \vec{\varepsilon}} \hbar\omega_{k_1} \langle N_{\vec{k}_1, \vec{\varepsilon}} \rangle = 2L^{-3} \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_0^k k_1^2 dk_1 \frac{\hbar k_1 c}{e^{\beta \hbar k_1 c} - 1} 4\pi ;$$

l'énergie contenue dans la bande  $[\nu, \nu + d\nu]$  à l'équilibre à la température  $T$  est donc  $u(\nu, T)d\nu$ , avec :

$$u(\nu, T) \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{d}{d\nu} (L^{-3}\langle E \rangle) = \frac{dk}{d\nu} \times 8\pi \frac{1}{(2\pi)^3} k^2 \frac{\hbar kc}{e^{\beta \hbar kc} - 1} ;$$

comme  $\frac{dk}{d\nu} = \frac{2\pi}{c}$ , on obtient finalement la loi de Planck :

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

où l'on reconnaît dans le premier facteur le nombre de modes du champ par unité de volume pour la bande considérée (Tome I, sous-section 4.2.2, notamment (I-4.78)), et dans le second l'énergie moyenne à la température  $T$  d'un oscillateur de fréquence  $\nu$  (voir (I-4.98)), dont l'énergie est, selon Planck, un multiple entier de  $h\nu$  (à une constante additive près).

- (d) Les valeurs moyennes des champs dans l'état d'équilibre canonique sont nulles, puisque  $\rho(\beta)$  est diagonal sur la base des nombres d'occupation, et que les champs sont des combinaisons linéaires des opérateurs de création et d'annihilation, purement non-diagonaux sur cette base :

$$\langle \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}) \rangle = \text{Tr}(\vec{\mathcal{E}}\rho(\beta)) = 0 = \text{Tr}(\vec{\mathcal{B}}\rho(\beta)) = \langle \vec{\mathcal{B}}(\vec{r}) \rangle$$

Pour les mêmes raisons que précédemment, les fluctuations des champs ne sont pas nulles : seuls les termes du genre  $a_{\vec{k}\vec{\varepsilon}}^\dagger a_{\vec{k}\vec{\varepsilon}}$  et  $a_{\vec{k}\vec{\varepsilon}} a_{\vec{k}\vec{\varepsilon}}^\dagger = 1 + a_{\vec{k}\vec{\varepsilon}}^\dagger a_{\vec{k}\vec{\varepsilon}}$  ont une moyenne non-nulle, de sorte que dans l'état d'équilibre thermique du champ, tous les termes doivent être pondérés par  $\langle 1 + 2a_{\vec{k}\vec{\varepsilon}}^\dagger a_{\vec{k}\vec{\varepsilon}} \rangle \equiv 1 + 2\langle N_{\vec{k}\vec{\varepsilon}} \rangle$ .

Avec  $\langle N_{\vec{k}\vec{\varepsilon}} \rangle = (e^{\beta \hbar \omega_{\vec{k}\vec{\varepsilon}}} - 1)^{-1}$ , l'expression (25.7) à température nulle devient à température finie :

$$C_{EE}(t, t'; \beta) = \frac{\hbar c}{2\pi^2 \varepsilon_0} \int_0^{+\infty} k^3 |\phi(k)|^2 \cos \omega_k(t - t') \coth \frac{\beta \hbar \omega_k}{2} dk ; \quad (25.11)$$

la présence de la cotangente hyperbolique modifie le comportement de l'intégrand aux petites valeurs de  $k$ , et n'a donc d'influence réelle que sur la partie longue portée (en temps) de la fonction de corrélation.

<sup>5</sup>Le facteur 2 vient de la somme sur  $\vec{\varepsilon}$ .

## 25.2 Hamiltonien spin - boson

Afin de décrire schématiquement l'interaction<sup>6</sup> entre un atome à deux niveaux et un certain mode du champ électromagnétique, on pose le Hamiltonien suivant :

$$H = \frac{\hbar\omega_0}{2}\sigma_z + \hbar\omega a^\dagger a + \hbar\Omega(a^\dagger\sigma_- + a\sigma_+) \equiv H_{\text{at}} + H_{\text{f}} + V . \quad (25.12)$$

$\omega_0$  et  $\omega$  sont positifs, les  $\sigma_z$ ,  $\sigma_\pm$  sont les matrices de Pauli agissant dans l'espace des deux états atomiques notés  $|\pm\rangle$  :

$$H_{\text{at}}|\pm\rangle = \pm \frac{\hbar\omega_0}{2}|\pm\rangle . \quad (25.13)$$

Les  $a$  et  $a^\dagger$  sont les opérateurs d'annihilation et de création usuels, relatifs au mode du champ considéré. Les états du champ libre (un seul mode) sont notés  $|n\rangle$  ( $n \in \mathbb{N}$ ) :

$$H_{\text{f}}|n\rangle = n\hbar\omega|n\rangle . \quad (25.14)$$

Les états du système (atome + champ) sans interaction sont les produits tensoriels notés  $|\pm, n\rangle$  et constituent une base de l'espace des états  $\mathcal{E}$  pour le système couplé. L'action des opérateurs sur ces états est définie comme d'habitude ; par exemple :

$$\sigma_x|+, n\rangle = |-, n\rangle , a|\pm, n\rangle = \sqrt{n}|\pm, n-1\rangle , \sigma_z a^\dagger|-, n\rangle = -\sqrt{n+1}|-, n+1\rangle , \text{ etc .} \quad (25.15)$$

Le but du problème est de trouver la transformation unitaire  $U$  permettant d'engendrer les états propres de  $H$  à partir des  $\{|\pm, n\rangle\}$ .

1. En supposant  $\omega < \omega_0$  pour fixer les idées, faire un schéma énergétique représentant l'état fondamental et les premiers états excités du système sans interaction.
2. Calculer  $V|+, n\rangle$  et  $V|-, n+1\rangle$  et illustrer les résultats par deux diagrammes décrivant l'action de  $V$  (on représentera l'atome par un trait continu et un photon en plus ou en moins par un trait ondulé).
3. Sans faire de calculs, expliquer pourquoi le Hamiltonien  $H$  est en fait une somme (directe) d'opérateurs  $H_n$  dont chacun agit exclusivement dans un sous-espace  $\mathcal{E}_n$  de dimension égale à 2. Quel est l'état fondamental de  $H$  ?
4. Retrouver le résultat de la question précédente en argumentant à partir de la valeur du commutateur  $[H, \mathcal{N}]$  où  $\mathcal{N} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2}\sigma_z + a^\dagger a$ .
5. Une base de  $\mathcal{E}_n$  est constituée par les deux vecteurs  $|+, n\rangle$  et  $|-, n+1\rangle$ . Écrire la matrice de  $H_n$  sur cette base ainsi ordonnée. Dans la suite,  $\Sigma_u$  désigne une matrice identique à la matrice de Pauli  $\sigma_u$  mais agissant cette fois dans l'espace  $\mathcal{E}_n$ . Décomposer la matrice de  $H_n$  sur les  $\Sigma_u$  en déterminant  $\varepsilon_{0n}$  et  $\vec{\varepsilon}_n$  dans l'écriture ci-après :

$$H_n = \varepsilon_{0n}\mathbf{1}_2 + \vec{\varepsilon}_n \cdot \vec{\Sigma} . \quad (25.16)$$

<sup>6</sup>L'atome à deux niveaux est isomorphe à un spin  $S = \frac{1}{2}$  ; le champ électromagnétique, représenté par les opérateurs  $a$  et  $a^\dagger$  satisfaisant  $[a, a^\dagger] = 1$ , est un champ de bosons (photons), d'où la terminologie *spin - boson*.



En outre, dans une approximation de type dipolaire électrique, le couplage atome-champ implique le champ électrique qui, pour un mode donné et avec  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \simeq 1$ , contient la quantité  $i(a_{\vec{k}\varepsilon} - a_{\vec{k}\varepsilon}^\dagger)$ . Le couplage est donc *a priori* proportionnel à :

$$(a_{\vec{k}\varepsilon} - a_{\vec{k}\varepsilon}^\dagger)(|+\rangle\langle -| + |- \rangle\langle +|) ,$$

qui donne quatre termes : deux sont dits *résonants*,  $a_{\vec{k}\varepsilon}|+\rangle\langle -|$  et  $a_{\vec{k}\varepsilon}^\dagger|- \rangle\langle +|$  au sens où l'atome s'excite et un photon disparaît – ou le contraire – la variation d'énergie totale du système étant de l'ordre de  $\hbar|\omega - \omega_0|$ , qui peut s'annuler – d'où la qualification de processus résonnants. Les deux autres termes,  $a_{\vec{k}\varepsilon}^\dagger|+\rangle\langle -|$  et  $a_{\vec{k}\varepsilon}|- \rangle\langle +|$ , sont dits *anti-résonnants* en raison du fait qu'ils représentent des transitions où, simultanément, l'atome s'excite et un photon en plus apparaît (ou le contraire). Ces transitions sont virtuelles puisqu'elles ne conservent pas l'énergie, mais ceci n'altère en rien leur légitimité : si elles sont délaissées dans la suite, c'est sur la base d'un argument de type perturbatif invoquant une grande différence d'énergie entre états finals, de l'ordre de  $\hbar(\omega + \omega_0)$ , grande comparée à celle des transitions résonnantes<sup>9</sup>.

Ces considérations justifient l'introduction du Hamiltonien modèle :

$$H = \frac{\hbar\omega_0}{2}\sigma_z + \hbar\omega a^\dagger a + \hbar\Omega(a^\dagger\sigma_- + a\sigma_+) \equiv H_{\text{at}} + H_{\text{f}} + V ,$$

les  $\sigma_z$ ,  $\sigma_\pm$  sont les matrices de Pauli agissant dans l'espace des deux états atomiques notés  $|\pm\rangle$  suivant  $H_{\text{at}}|\pm\rangle = \pm \frac{\hbar\omega_0}{2}|\pm\rangle$ . Les  $a$  et  $a^\dagger$  sont les opérateurs d'annihilation et de création relatifs au mode  $(\vec{k}, \varepsilon)$  du champ. Les états du champ libre pour ce seul mode sont notés  $|n\rangle$  ( $n \in \mathbb{N}$ ), avec  $H_{\text{f}}|n\rangle = n\hbar\omega|n\rangle$ .

Les états du système (atome + champ) sans interaction sont les produits tensoriels  $|\pm\rangle \otimes |n\rangle$ , simplement notés  $|\pm, n\rangle$ , qui constituent une base de l'espace des états  $\mathcal{E}$  pour le système couplé. L'action des opérateurs sur ces états est définie suivant la règle habituelle ; par exemple :

$$\sigma_x|\pm, n\rangle = |-, n\rangle , a|\pm, n\rangle = \sqrt{n}|\pm, n-1\rangle , \sigma_z a^\dagger|-, n\rangle = -\sqrt{n+1}|-, n+1\rangle , \text{ etc .}$$

L'un des buts du problème est de trouver la transformation unitaire  $U$  permettant d'engendrer les états propres de  $H$  à partir des  $\{|\pm, n\rangle\}$ . On se placera *de facto* dans l'optique où la pulsation  $\omega$  du mode est fixée, le paramètre variable étant  $\omega_0$ , ajustable avec un champ magnétique statique par exemple.

1. Avec  $\omega \ll \omega_0$  (pour fixer les idées), le schéma des niveaux d'énergie du système sans interaction a l'allure représentée sur la figure 25.2.

Les énergies sont<sup>10</sup>  $E_{n\pm}^{(0)}(\omega_0) = \hbar(n\omega \pm \frac{1}{2}\omega_0)$  et présentent des dégénérescences fortuites si les rapports  $\frac{\omega}{\omega_0}$  ou  $\frac{\omega_0}{\omega}$  sont égaux à un entier naturel : par exemple, les niveaux  $|+, n\rangle$  et  $|-, n+1\rangle$  se croisent pour  $\omega_0 = \omega$  (résonance fondamentale).

<sup>9</sup>L'approximation consistant à omettre les termes antirésonnants est désignée par RWA, pour *rotating wave approximation*.

<sup>10</sup>On omet partout le demi-quantum de point zéro.

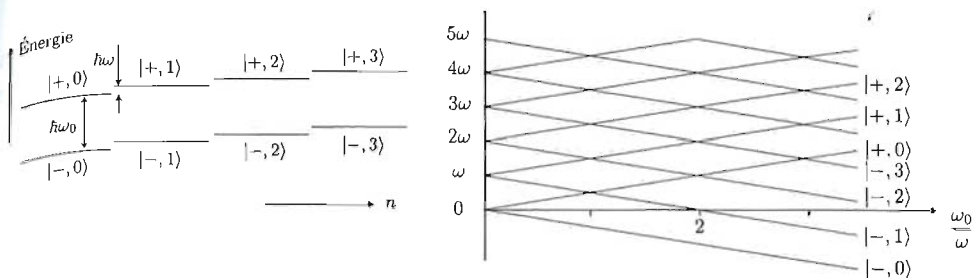


Figure 25.2: Énergie du système découplé. À gauche : schéma des niveaux avec  $\omega \ll \omega_0$  ; à droite : variation des énergies en fonction du rapport  $\frac{\omega_0}{\omega}$ .

2. Avec  $\sigma_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} \sigma_x \pm i\sigma_y$ , on a  $\sigma_{\pm}|\mp\rangle = 2|\pm\rangle$  et  $\sigma_{\pm}|\pm\rangle = 0$  :

$$a^{\dagger}\sigma_{-}|+, n\rangle = 2a^{\dagger}|- , n\rangle = 2\sqrt{n+1}|- , n+1\rangle, \quad a\sigma_{+}|+, n\rangle = 0,$$

$$a^{\dagger}\sigma_{-}|- , n+1\rangle = 0, \quad a\sigma_{+}|- , n+1\rangle = 2\sqrt{n+1}|+, n\rangle,$$

d'où :

$$\boxed{V|+, n\rangle = 2\sqrt{n+1}\hbar\Omega|- , n+1\rangle, \quad V|- , n+1\rangle = 2\sqrt{n+1}\hbar\Omega|+, n\rangle}$$

Ces deux processus élémentaires sont illustrés sur la figure 25.3.

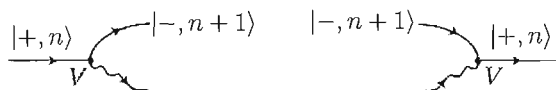


Figure 25.3: Diagrammes représentant les transitions élémentaires induites par  $V$  : à gauche, désexcitation de l'atome et émission d'un photon, à droite, excitation de l'atome et absorption d'un photon.

3. Les résultats ci-dessus montrent que le sous-espace  $\mathcal{E}_n \stackrel{\text{def}}{=} \{|+, n\rangle, |- , n+1\rangle\}$  est stable par  $V$ , l'état  $|- , 0\rangle$  étant à part, ce que l'on peut traduire par le fait que  $H$  est une somme directe d'opérateurs qui s'ignorent les uns les autres :

$$\boxed{H = E_g|- , 0\rangle\langle -, 0| + \oplus_{n \in \mathbb{N}} H_n}$$

On est ainsi conduit à résoudre des problèmes  $2 \times 2$ . L'état fondamental de  $H$  est  $|0, -\rangle$ , d'énergie  $E_g = -\frac{1}{2}\hbar\omega_0$ .

4. Avec  $\mathcal{N} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2}\sigma_z + a^{\dagger}a$ , on a :

$$[H, \mathcal{N}] = \hbar\Omega[a^{\dagger}\sigma_{-} + a\sigma_{+}, \frac{1}{2}\sigma_z] + \hbar\Omega[a^{\dagger}\sigma_{-} + a\sigma_{+}, a^{\dagger}a];$$

utilisant  $[\sigma_{\pm}, \sigma_z] = \mp 2\sigma_{\pm}$ ,  $[a, a^\dagger a] = a$ , on trouve facilement que  $[H, \mathcal{N}] = 0$ , égalité stipulant que  $\mathcal{N}$  est une constante du mouvement ;  $H$  est donc seulement capable de coupler des états ayant la même valeur propre vis-à-vis de  $\mathcal{N}$  : c'est bien le cas de  $|+, n\rangle$  et de  $|-, n+1\rangle$  :

$$\mathcal{N}|+, n\rangle = \left(\frac{1}{2} + n\right)|+, n\rangle, \quad \mathcal{N}|-, n+1\rangle = \left(-\frac{1}{2} + n+1\right)|-, n+1\rangle.$$

Ceci se voit aussi en explicitant  $\langle \varepsilon, n | [H, \mathcal{N}] | \varepsilon', n' \rangle = 0$ , ( $\varepsilon, \varepsilon' = \pm 1$ ) qui donne :

$$(\varepsilon' + n' - \varepsilon - n) \langle \varepsilon, n | H | \varepsilon', n' \rangle = 0,$$

d'où la nullité de l'élément de matrice  $\langle \varepsilon, n | H | \varepsilon', n' \rangle = 0$  si  $\varepsilon' + n' \neq \varepsilon + n$ .

5. La matrice de  $H_n$  s'obtient en écrivant l'action de  $H_n$  sur les deux vecteurs de base ; les résultats précédents permettent d'écrire :

$$H_n|+, n\rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega_0 + n\hbar\omega|+, n\rangle + 2\hbar\Omega\sqrt{n+1}|-, n+1\rangle,$$

$$H_n|-, n+1\rangle = -\frac{1}{2}\hbar\omega_0 + (n+1)\hbar\omega|-, n+1\rangle + 2\hbar\Omega\sqrt{n+1}|+, n\rangle,$$

d'où la matrice de  $H_n$  :

$$H_n = \hbar \begin{bmatrix} \frac{\omega_0}{2} + n\omega & 2\sqrt{n+1}\Omega \\ 2\sqrt{n+1}\Omega & -\frac{\omega_0}{2} + (n+1)\omega \end{bmatrix}.$$

Notant  $\Sigma_u$  une matrice identique à la matrice de Pauli  $\sigma_u$  mais agissant dans l'espace  $\mathcal{E}_n$ , la matrice de  $H_n$  se décompose sur les  $\Sigma_u$  en utilisant  $\varepsilon_{0n} = \frac{1}{2}\text{Tr}H_n$  et  $\vec{\varepsilon}_n \stackrel{\text{d}\acute{\text{e}}\text{f}}{=} \frac{1}{2}\text{Tr}(H_n\vec{\Sigma})$  ; on trouve sans peine :

$$\boxed{\varepsilon_{0n} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad \vec{\varepsilon}_n = \left(2\hbar\sqrt{n+1}\Omega, 0, \frac{\hbar}{2}(\omega_0 - \omega)\right)}$$

6. Avec la transformation (unitaire)  $U_n$ , on a  $H_n = \varepsilon_{0n}\mathbf{1}_2 + \frac{\hbar\tilde{\omega}_n}{2}U_n\Sigma_zU_n^\dagger$ , de sorte que :

$$H_n|\psi_{n+}\rangle \equiv \left(\varepsilon_{0n}\mathbf{1}_2 + \frac{\hbar\tilde{\omega}_n}{2}U_n\Sigma_zU_n^\dagger\right)U_n|+, n\rangle = \varepsilon_{0n}|\psi_{n+}\rangle + \frac{\hbar\tilde{\omega}_n}{2}U_n\Sigma_z|+, n\rangle =$$

$$\varepsilon_{0n}|\psi_{n+}\rangle + \frac{\hbar\tilde{\omega}_n}{2}U_n|+, n\rangle \equiv \left(\varepsilon_{0n} + \frac{\hbar\tilde{\omega}_n}{2}\right)|\psi_{n+}\rangle ;$$

de la même façon, on trouve  $H_n|\psi_{n-}\rangle = \left(\varepsilon_{0n} - \frac{\hbar\tilde{\omega}_n}{2}\right)|\psi_{n-}\rangle$ . Ces égalités montrent que les vecteurs  $|\psi_{n\pm}\rangle$  sont propres de  $H_n$  avec les valeurs propres  $\varepsilon_{0n} \pm \frac{\hbar\tilde{\omega}_n}{2}$ .

7. On pose  $U_n = \exp\left[\frac{1}{2}\theta_n(|+, n\rangle\langle-, n+1| + \lambda|-, n+1\rangle\langle+, n|)\right] \equiv e^{\frac{1}{2}\theta_n\xi_n}$  ;  $U_n$  est unitaire ssi  $\xi_n^\dagger = -\xi_n$ , ce qui impose de prendre  $\lambda = -1$ .

La valeur de  $\lambda$  étant fixée,  $U_n$  s'exprime en combinaison linéaire des  $\Sigma_u$  et de la matrice identité ; en fait, on voit par inspection que seule la matrice  $\Sigma_y$  est impliquée, puisque  $\xi_n = -i(|+, n\rangle\langle-, n+1| - |-, n+1\rangle\langle+, n|) \equiv \Sigma_y$  :  $U = e^{\frac{1}{2}\theta_n\Sigma_y}$ , qui s'écrit aussi  $\cos\frac{\theta_n}{2}\mathbf{1}_2 + i\sin\frac{\theta_n}{2}\Sigma_y$ .

8. Des résultats précédents, on déduit que  $U_n \Sigma_z U_n^\dagger = \cos \theta_n \Sigma_z - \sin \theta_n \Sigma_x$  ; identifiant alors  $\frac{1}{2} \hbar \tilde{\omega}_n U_n \Sigma_z U_n^\dagger$  avec  $\varepsilon'_n \cdot \vec{\Sigma}$ , on en déduit :

$$\varepsilon_{nx} \Sigma_x + \varepsilon_{nz} \Sigma_z = \frac{1}{2} \hbar \tilde{\omega}_n (\cos \theta_n \Sigma_z - \sin \theta_n \Sigma_x) ,$$

soit  $\sqrt{\varepsilon_{nx}^2 + \varepsilon_{nz}^2} = \frac{1}{2} \hbar \tilde{\omega}_n$  et  $\tan \theta_n = -\frac{\varepsilon_{nx}}{\varepsilon_{nz}}$ , c'est-à-dire :

$$\tilde{\omega}_n = \sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + 16(n+1)\Omega^2} \quad \tan \theta_n = \frac{4\sqrt{n+1}\Omega}{\omega - \omega_0}$$

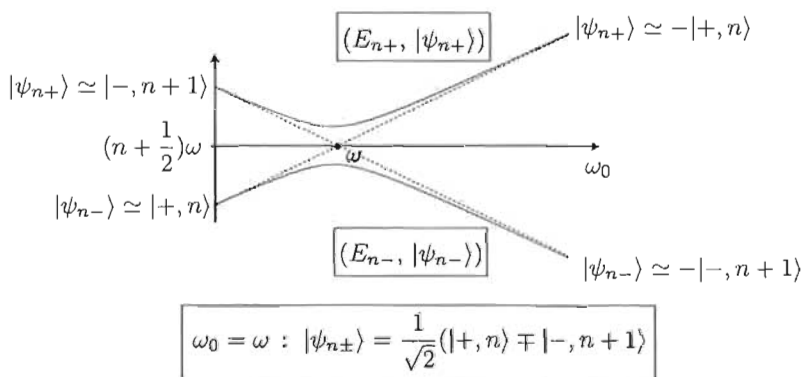


Figure 25.4: Variation en fonction de  $\omega_0$  des valeurs propres de  $H$  (sous-espace  $\mathcal{E}_n$ ).

9. Les vecteurs propres de  $H_n$ ,  $|\psi_{n+}\rangle$  et  $|\psi_{n-}\rangle$ , ont pour expression :

$$|\psi_{n+}\rangle = U_n |+, n\rangle = \left( \cos \frac{\theta_n}{2} \mathbf{1}_2 + i \sin \frac{\theta_n}{2} \Sigma_y \right) |+, n\rangle = \cos \frac{\theta_n}{2} |+, n\rangle - \sin \frac{\theta_n}{2} |-, n+1\rangle ,$$

et de même pour  $|\psi_{n-}\rangle$ . Au total :

$$|\psi_{n+}\rangle = \cos \frac{\theta_n}{2} |+, n\rangle - \sin \frac{\theta_n}{2} |-, n+1\rangle, \quad |\psi_{n-}\rangle = \sin \frac{\theta_n}{2} |+, n\rangle + \cos \frac{\theta_n}{2} |-, n+1\rangle$$

Outre l'énergie fondamentale  $E_g = -\frac{\hbar\omega_0}{2}$ , les valeurs propres  $E_{n\pm}$  de  $H$  sont égales à  $\varepsilon_{0n} \pm \frac{\hbar\tilde{\omega}_n}{2}$ , avec la correspondance  $H|\psi_{n\pm}\rangle = E_{n\pm}|\psi_{n\pm}\rangle$  :

$$E_{n\pm}(\omega_0) = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \pm \frac{\hbar}{2} \sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + 16(n+1)\Omega^2}$$

Ainsi, l'interaction avec le champ supprime-t-elle le croisement des couples de niveaux d'un même sous-espace  $\mathcal{E}_n$  - en revanche, les autres croisements visibles sur la figure 25.2 à droite persistent dans l'approximation considérée.

Si<sup>11</sup>  $\omega_0 = 0$ , les deux énergies valent  $E_{n\pm}(0) = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \pm \frac{\hbar}{2}\sqrt{\omega^2 + 16(n+1)\Omega^2}$ .

À la résonance stricte ( $\omega_0 = \omega$ ), les valeurs propres sont  $(n + \frac{1}{2})\hbar\omega_0 \pm 2\sqrt{n+1}\Omega$ , avec  $|\psi_{n+}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+, n\rangle - |-, n+1\rangle)$  et  $|\psi_{n-}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+, n\rangle + |-, n+1\rangle)$  : l'état de haute énergie est "antiliant", par opposition à l'état de basse énergie. L'écart entre les niveaux perturbés est alors égal à  $2\hbar\sqrt{n+1}|\Omega|$  ; l'atome étant préparé dans l'un des deux états "localisés"  $|+, n\rangle$  ou  $|-, n+1\rangle$ , il oscille à la fréquence  $2\sqrt{n+1}|\Omega|$  qui joue ainsi le rôle d'une fréquence de Rabi.

Pour  $\omega_0 - \omega \gg |\Omega|$ , on a  $|\psi_{n+}\rangle \simeq |+, n\rangle$ ,  $|\psi_{n-}\rangle \simeq |-, n+1\rangle$ , et les énergies propres sont telles que  $E_{n\pm} \simeq (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \pm \frac{\hbar}{2}(\omega_0 - \omega) \equiv E_{n+}^{(0)}$  ou  $E_{n+1-}^{(0)}$ .

10. La transformation globale  $U$  est le produit des transformations  $U_n$  : si on peut aussi l'écrire sous la forme  $U = e^{\frac{i}{2}\sum_n \theta_n \xi_n}$ , c'est simplement parce que les  $\xi_n$  commutent entre eux :

$$\xi_n \xi_{n'} = (|+, n\rangle\langle -, n+1| - |-, n+1\rangle\langle +, n|)(|+, n'\rangle\langle -, n'+1| - |-, n'+1\rangle\langle +, n'|) = -|+, n\rangle\delta_{nn'}\langle +, n'| - |-, n+1\rangle\delta_{nn'}\langle -, n'+1| \equiv -1_2 \delta_{nn'}$$

visiblement égal à  $\xi_{n'} \xi_n$ .

## 25.3 États cohérents du champ

On passe ici en revue quelques propriétés [39] des états du champ construits avec les états cohérents définis à propos de l'oscillateur harmonique (voir Tome I, chapitre 16, section 16.5).

1. Soit l'opérateur  $S(\alpha) \stackrel{\text{def}}{=} e^{\alpha a^\dagger - \alpha^* a}$  où  $\alpha \in \mathbb{C}$ , où  $a$  et  $a^\dagger$  sont relatifs à un certain mode du champ. L'opérateur  $S(\alpha)$  est-il unitaire ?
2. À l'aide de la formule de Glauber (voir (I-13.215)), calculer le résultat de l'action de  $S(\alpha)$  sur le vide,  $|0\rangle$ .
3. On note désormais  $|\alpha\rangle \stackrel{\text{def}}{=} S(\alpha)|0\rangle$ .
  - (a) Quelle est la probabilité  $P_n$  de trouver  $n$  photons dans l'état  $|\alpha\rangle$  ? Comment s'appelle cette distribution de probabilité ?
  - (b) Calculer le nombre moyen de photons dans l'état  $|\alpha\rangle$ ,  $\langle N \rangle$ , et l'écart quadratique  $\Delta N^2$ .
  - (c) Combien valent  $\langle N \rangle$  et  $\Delta N^2$  pour la distribution de Bose ?
  - (d) Comparer la distribution  $\{P_n\}_n$  et la distribution de Bose.

<sup>11</sup>Revenant à l'idée que  $\hbar\omega_0$  est un écart Zeeman, ceci correspond à la situation en champ magnétique nul.

(e) Le cas  $N \gg 1$  correspond à la limite presque classique (très grands nombres quantiques). Comment se comparent dans ce cas les fluctuations relatives des deux distributions ?

4. Soit  $|\Psi\rangle$  un certain état développé sur les états cohérents,  $|\Psi\rangle = \frac{1}{\pi} \int d^2\alpha |\alpha\rangle \langle \alpha | \Psi \rangle$ , avec lequel on forme l'opérateur densité  $\rho \stackrel{\text{def}}{=} |\Psi\rangle \langle \Psi|$ . Sous réserve d'existence,  $\rho$  admet la décomposition :

$$\rho = \int P(\alpha) |\alpha\rangle \langle \alpha| d^2\alpha, \quad (25.20)$$

où  $d^2\alpha \equiv d\alpha_1 d\alpha_2$  quand  $\alpha = \alpha_1 + i\alpha_2$ .

- (a) Montrer que la fonction  $P(\alpha)$  est à valeurs réelles. Soit l'opérateur<sup>12</sup>  $(a^\dagger)^n a^m$  ; former l'expression de sa moyenne dans l'état pur  $\rho$ .
- (b) Peut-on interpréter  $P(\alpha)$  comme la probabilité d'observer l'état  $|\alpha\rangle$  ?
- (c) Se référant à un oscillateur matériel,  $a$  est une combinaison linéaire de  $x$  et  $p$  ; expliquer en quoi ceci explique l'impossibilité précédente.
- (d) On définit les trois fonctions symétrique, normale et anti-normale :

$$C_S(\lambda) \stackrel{\text{def}}{=} \text{Tr} \rho e^{\lambda a^\dagger - \lambda^* a}, \quad C_N(\lambda) \stackrel{\text{def}}{=} \text{Tr} \rho e^{\lambda a^\dagger} e^{-\lambda^* a}, \quad C_A(\lambda) \stackrel{\text{def}}{=} \text{Tr} \rho e^{-\lambda^* a} e^{\lambda a^\dagger}. \quad (25.21)$$

En désignant toujours par  $x$  et  $p$  les variables dynamiques de l'oscillateur matériel associé à  $a$  et  $a^\dagger$ , mettre  $C_S(\lambda)$  sous la forme  $\langle e^{-i(kx + \xi p)} \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \Gamma_S(k, \xi)$ . Montrer que la transformée de Fourier de  $\Gamma_S(k, \xi)$  est une fonction de Wigner (voir chapitre 21, section 21.4),  $W(x, p) \equiv \mathcal{W}(\alpha)$ .

- (e) Montrer que, à un facteur près, les fonctions  $C_N(\lambda)$  et  $C_A(\lambda)$  sont respectivement les transformées de Fourier de  $P(\alpha)$  et de  $\langle \alpha | \rho | \alpha \rangle$ .
- (f) Montrer que la fonction  $C_A(\lambda)$  est proportionnelle à  $C_N(\lambda)$  ; par le théorème de convolution, en déduire la relation entre  $\langle \alpha | \rho | \alpha \rangle$  et  $P(\alpha')$ . Montrer que  $\mathcal{W}(\alpha)$  et  $P(\alpha')$  satisfont une relation du même type.
- (g) Trouver  $\langle \alpha | \rho | \alpha \rangle$  pour le rayonnement thermique ; en déduire  $C_A(\lambda)$ ,  $C_N(\lambda)$  et  $P(\alpha)$  pour le champ à l'équilibre.
5. On suppose maintenant le champ couplé, à  $t \geq 0$ , à des sources *classiques* entièrement décrites par le courant<sup>13</sup>  $\vec{J}(\vec{r}, t)$ . Le Hamiltonien s'écrit :

$$H = \sum_{\vec{k}\vec{\epsilon}} \hbar \omega_k a_{\vec{k}\vec{\epsilon}}^\dagger a_{\vec{k}\vec{\epsilon}} - \int_{\mathbb{R}^3} \vec{J}(\vec{r}, t) \cdot \vec{A}(\vec{r}) d^3r. \quad (25.22)$$

(a) Mettre  $H$  sous la forme :

$$H = \hbar \sum_{\vec{k}\vec{\epsilon}} \left[ \omega_k a_{\vec{k}\vec{\epsilon}}^\dagger a_{\vec{k}\vec{\epsilon}} - \Omega_{\vec{k}\vec{\epsilon}}(t) a_{\vec{k}\vec{\epsilon}}^\dagger - \Omega_{\vec{k}\vec{\epsilon}}^*(t) a_{\vec{k}\vec{\epsilon}} \right]. \quad (25.23)$$

<sup>12</sup>Un produit d'opérateurs  $a$  et  $a^\dagger$  où tous les opérateurs d'annihilation sont à droite est dit avoir une forme *normale* ; dans la situation opposée où ce sont tous les  $a^\dagger$  qui sont à droite, on parle de forme *anti-normale*. Tout produit d'opérateurs sous forme normale agissant sur le vide donne zéro.

<sup>13</sup>On est dans la situation "duale" du traitement semi-classique effectué dans la sous-section 24.5.1 ; ici, c'est le champ qui est quantifié et la matière qui ne l'est pas.

- (b) Écrire les équations de Heisenberg pour les opérateurs de création et d'annihilation, et les intégrer.
- (c) En déduire que si le champ part de l'état vide  $|\Psi(0)\rangle = |\text{vac}\rangle$ , il se trouve à l'instant  $t$  dans l'état cohérent  $\otimes_{\vec{k}\vec{\varepsilon}} |\alpha_{\vec{k}\vec{\varepsilon}}(t)\rangle$ , où  $\alpha_{\vec{k}\vec{\varepsilon}}(t) = i \int_0^t \Omega_{\vec{k}\vec{\varepsilon}}(t') dt'$ .

===== ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? =====

1. L'opérateur  $S(\alpha) \stackrel{\text{def}}{=} e^{\alpha a^\dagger - \alpha^* a}$  est de la forme  $e^{i\Omega}$  où  $\Omega \stackrel{\text{def}}{=} -i(\alpha a^\dagger - \alpha^* a)$  ; comme  $\Omega$  est visiblement hermitique,  $S(\alpha)$  est unitaire.
2. La formule de Glauber (I-13.215) permet de factoriser l'exponentielle définissant  $S(\alpha)$  ; comme on veut faire agir cet opérateur sur le vide et que  $a|0\rangle = 0$  (donc  $e^{-\alpha^* a}|0\rangle = |0\rangle$ ), il faut évidemment adopter l'écriture où l'opérateur d'annihilation est à droite (agit en premier) :

$$e^{\alpha a^\dagger - \alpha^* a} = e^{-\frac{1}{2}[\alpha a^\dagger, -\alpha^* a]} e^{\alpha a^\dagger} e^{-\alpha^* a} = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} e^{\alpha a^\dagger} e^{-\alpha^* a} ;$$

il vient :

$$e^{\alpha a^\dagger - \alpha^* a} |0\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} e^{\alpha a^\dagger} e^{-\alpha^* a} |0\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} e^{\alpha a^\dagger} |0\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n \in \mathbb{N}} \frac{\alpha^n}{n!} (a^\dagger)^n |0\rangle .$$

Comme  $(a^\dagger)^n |0\rangle = \sqrt{n!} |n\rangle$ , on obtient finalement :

$$e^{\alpha a^\dagger - \alpha^* a} |0\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n \in \mathbb{N}} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \equiv |\alpha\rangle$$

où  $|\alpha\rangle$  est par définition l'état cohérent (visiblement normalisé), caractérisé par le complexe  $\alpha$  :  $|\alpha\rangle \stackrel{\text{def}}{=} S(\alpha)|0\rangle$ .

- (a) La probabilité  $P_n$  de trouver  $n$  photons dans l'état  $|\alpha\rangle$  est  $\langle n|\alpha\rangle^2$ , soit  $e^{-|\alpha|^2} \left| \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \right|^2$  :

$$P_n = e^{-|\alpha|^2} \frac{|\alpha|^{2n}}{n!}$$

Il s'agit d'une loi de Poisson de paramètre  $|\alpha|^2$ .

- (b) Le nombre moyen de photons dans l'état  $|\alpha\rangle$ ,  $\langle N \rangle$ , est égal à :

$$\langle N \rangle = \sum_{n \in \mathbb{N}} n P_n = e^{-|\alpha|^2} \sum_{n \in \mathbb{N}} n \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} ;$$

l'écart quadratique exige de connaître  $\langle N^2 \rangle$ . Ces différents moments se calculent facilement à l'aide de la fonction caractéristique  $\phi(t) \stackrel{\text{def}}{=} \langle e^{itN} \rangle$  qui, pour la loi de Poisson de paramètre  $a$ , est :

$$\phi(t) = e^{-a} \sum_{n \in \mathbb{N}} \frac{a^n}{n!} e^{itn} = e^{a(e^{it} - 1)} .$$

La valeur moyenne  $\langle N \rangle$  est  $\frac{1}{i} \frac{d\phi}{dt} \Big|_{t=0} = a$  ; celle de  $N^2$  est  $\frac{1}{i^2} \frac{d^2\phi}{dt^2} \Big|_{t=0} = a + a^2$ , etc. Pour l'état cohérent, on a ainsi :

$$\langle N \rangle = |\alpha|^2 \quad \Delta N^2 = |\alpha|^2 \equiv \langle N \rangle$$

On retrouve ainsi le résultat classique : l'écart quadratique d'une variable aléatoire poissonnienne adimensionnée est égal à sa valeur moyenne.

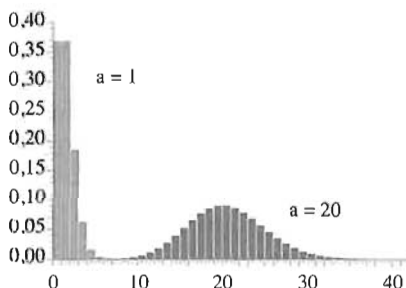


Figure 25.5: Distribution des probabilités de Poisson pour  $a = 1$  et  $a = 20$ . Les probabilités sont toutes non-nulles (le support est  $\mathbb{N}$ ), mais deviennent très vite très petites.

- (c)  $\langle N \rangle$  et  $\Delta N^2$  pour la distribution de Bose ont été calculés dans le problème 25.1 (corrigé p. 795, voir éqs. (25.8) et (25.9)).
- (d) La distribution de Poisson ci-dessus a des aspects très différents selon que la moyenne  $\langle N \rangle$ , égale à  $a \equiv |\alpha|^2$ , est d'ordre 1 ou grande devant 1 (voir fig. 25.5). Lorsque  $a \ll 1$ ,  $P_0$  est très voisine de 1, cependant que les autres probabilités décroissent très vite avec  $n$  : c'est le cas lorsque  $|\alpha|$  est très petit devant 1 (cas ultra-quantique, voir Tome I, section 16.5). Pour  $a \sim 1$ , ce sont les probabilités avec un petit  $n$  qui sont les plus importantes, le maximum de  $P_n$  survenant pour  $n_{\max} \sim 1$ .

Au contraire, si  $a \gg 1$ , les probabilités avec un petit  $n$  sont très petites, l'exponentielle  $e^{-a}$  l'emportant sur  $a^n$  tant que  $n \lesssim \frac{a}{\ln a}$  ; par ailleurs, pour  $n \rightarrow \infty$ ,  $P_n \rightarrow 0 \forall a$ . Il en résulte que  $P_n$  passe par un maximum pour un certain  $n_{\max}$  qui est grand<sup>14</sup> devant 1. Ce maximum est petit ; en effet, en appliquant la formule de Stirling  $N! \simeq \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N$ , on voit que :

$$a \gg 1 \Rightarrow n_{\max} \gg 1, \quad P_{n_{\max}} \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi n_{\max}}} \ll 1.$$

Quand  $a \gg 1$ , la distribution des  $P_n$  est donc relativement "plate", présentant un faible maximum d'ordre  $(n_{\max})^{-\frac{1}{2}}$  (pour  $n_{\max} = 100$ ,  $P_{n_{\max}} \simeq 0,040$ ).

<sup>14</sup>On montre ci-dessous que  $n_{\max} \simeq a$ .

Ces propriétés se confirment en remarquant simplement que  $\frac{P_{n+1}}{P_n} = \frac{a}{n+1}$ , égalité qui montre que  $P_{n+1} > P_n$  tant que  $n + 1 < a$ . Si  $a \lesssim 1$ , la distribution est toujours décroissante ; si  $a \gg 1$ , les probabilités croissent jusqu'à la valeur  $n = n_{\max} \simeq a \gg 1$ , puis décroissent. Cette dernière égalité approchée s'obtient aussi en dérivant formellement<sup>15</sup>  $\ln P_n$  par rapport à  $n$ , après avoir utilisé la formule de Stirling  $\ln N! \simeq N \ln N - N$  (justifié puisque  $a \gg 1$ ) :

$$\frac{d}{dn} \ln P_n = \frac{d}{dn} (n \ln a - \ln n!) \simeq \ln a - \frac{d}{dn} (n \ln n - n) = \ln a - \ln n, \quad (25.24)$$

d'où  $n_{\max} \simeq a$  quand  $a \gg 1$ .

Au contraire, comme on l'a vu dans le problème 25.1, la distribution de Bose  $P^{(\text{Bose})}(n, T)$  est très banale et décroît avec  $n$ , quelle que soit la température. Ces deux distributions peuvent être comparées plus directement en les exprimant avec la valeur moyenne du nombre de photons,  $\langle N \rangle$ , égale à  $|\alpha|^2 \equiv a$  pour la distribution de Poisson, à  $\frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$  pour la distribution de Bose. On a :

$$P_n^{(\text{Bose})} = \frac{\langle N \rangle^n}{(1 + \langle N \rangle)^{n+1}}, \quad P_n^{(\text{Poisson})} = \frac{\langle N \rangle^n}{n!} e^{-\langle N \rangle} \quad (n \in \mathbb{N}).$$

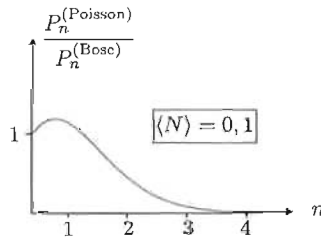


Figure 25.6: Variation avec  $n$  du rapport des distributions de Poisson et de Bose dans le cas où elles ont la même allure ( $\langle N \rangle \lesssim 1$ ).

Pour  $\langle N \rangle \lesssim 1$ , les deux distributions se ressemblent, au sens où elles sont toutes deux monotones décroissantes, mais diffèrent numériquement assez sensiblement, voir fig. 25.6. Pour  $\langle N \rangle \gg 1$ , les deux distributions sont qualitativement différentes, puisque  $P_n^{(\text{Poisson})}$  possède un maximum.

- (e) Quand  $N \gg 1$  (limite presque classique, très grands nombres quantiques), les deux distributions se distinguent aussi par la valeur de la fluctuation relative, puisque :

$$\frac{\Delta N}{\langle N \rangle} \Big|_{\text{Poisson}} = \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}} \ll 1, \quad \frac{\Delta N}{\langle N \rangle} \Big|_{\text{Bose}} = \sqrt{1 + \frac{1}{\langle N \rangle}} \simeq 1.$$

<sup>15</sup>Cette procédure peut paraître cavalière ; en fait, on peut écrire le gradient discret  $f(n+1) - f(n)$ , puis faire les développements limités adéquats quand  $1 \ll n$ . C'est d'ailleurs ainsi qu'a procédé Heisenberg lors de sa construction de la Mécanique des matrices (1925) – voir Tome I, section 9.2.

Comme la fluctuation du nombre de photons est *relativement* faible, on peut dire que l'aspect corpusculaire est en grande partie préservé. Par ailleurs, un état cohérent avec  $|\alpha| \gg 1$  prend grandement en compte l'aspect ondulatoire puisqu'il combine linéairement un grand nombre d'états propres du champ libre (voir problème 25.1). Au total, un état cohérent constitue une représentation particulièrement séduisante de la dualité onde - corpuscule.

3. Soit  $|\Psi\rangle$  un certain état développé sur les états cohérents  $|\Psi\rangle = \frac{1}{\pi} \int d^2\alpha |\alpha\rangle \langle \alpha | \Psi \rangle$ , avec lequel on forme l'opérateur densité  $\rho \stackrel{\text{def}}{=} |\Psi\rangle \langle \Psi|$ . Sous réserve d'existence,  $\rho$  admet la décomposition  $\rho = \int P(\alpha) |\alpha\rangle \langle \alpha| d^2\alpha$ .

(a) En exprimant l'état cohérent sur la base des nombres d'occupation, on a :

$$\rho = \sum_{n,n'} \frac{1}{\sqrt{n!n'!}} \int \alpha^n \alpha^{*n'} P(\alpha) e^{-|\alpha|^2} d^2\alpha |n\rangle \langle n'| ,$$

d'où  $\langle n | \rho | n' \rangle = \frac{1}{\sqrt{n!n'!}} \int \alpha^n \alpha^{*n'} P(\alpha) e^{-|\alpha|^2} d^2\alpha$  ; comme  $\langle n | \rho | n' \rangle = \langle n' | \rho | n \rangle^*$ , il faut  $P^*(\alpha) = P(\alpha)$  (l'élément différentiel  $d^2\alpha$  est réel).

Soit l'opérateur de forme *normale*  $(a^\dagger)^n a^m$  ; sa moyenne dans l'état pur  $\rho$  est :

$$\langle (a^\dagger)^n a^m \rangle = \text{Tr}((a^\dagger)^n a^m \rho) = \int P(\alpha) \langle \alpha | (a^\dagger)^n a^m | \alpha \rangle d^2\alpha ;$$

comme un état cohérent est propre de  $a$  ( $a|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle$ ), il vient :

$$\langle \alpha | (a^\dagger)^n a^m | \alpha \rangle = \alpha^m \langle \alpha | (a^\dagger)^n | \alpha \rangle = \alpha^m \alpha^{*n} .$$

- (b) On sait que les états cohérents ne sont pas orthogonaux, une conséquence du fait que l'opérateur d'annihilation  $a$  n'est pas hermitique ; comme la notion de *valeur obtenue lors d'une mesure* implique inévitablement la notion d'événements exclusifs, la non-orthogonalité des états cohérents interdit expressément d'attribuer à  $P(\alpha)$  un quelconque sens de probabilité.
- (c) L'impossibilité précédente traduit celle de mesurer simultanément  $x$  et  $p$ , puisque "mesurer  $|\alpha\rangle$ ", ce serait obtenir le complexe  $\alpha$ , dont les parties réelle et imaginaire sont respectivement proportionnelles à  $x$  et  $p$ , observables incompatibles.
- (d) On sait que  $a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x + i \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}} p$ , d'où :

$$\lambda a^\dagger - \lambda^* a = i \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} x \Im \lambda - i \sqrt{\frac{2}{m\hbar\omega}} p \Re \lambda ,$$

et :

$$\boxed{C_S(\lambda) \stackrel{\text{def}}{=} \langle e^{\lambda a^\dagger - \lambda^* a} \rangle = \langle e^{-i(kx + \xi p)} \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \Gamma_S(k, \xi)}$$

avec  $\lambda = \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} \xi - i\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} k$ . Par sa définition, et en utilisant la représentation de l'opérateur densité sur les états cohérents, la fonction  $C_S(\lambda)$  a la forme :

$$C_S(\lambda) = \langle e^{-i(kx+\xi p)} \rangle = \int_{\mathbb{R}} dx \Psi^*(x) e^{-i(kx+\xi p)} \Psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \Psi^*(x) e^{\frac{i}{2}\hbar k\xi} e^{-ikx} e^{-i\xi p} \Psi(x) ,$$

où la formule de Glauber a été utilisée pour la dernière égalité. On a par ailleurs  $e^{-i\xi p} \Psi(x) = e^{-\hbar\xi \frac{d}{dx}} \Psi(x) = \Psi(x - \hbar\xi)$  ; reportant dans la dernière expression ci-dessus, et posant  $x - \frac{\hbar\xi}{2} = x'$ , il vient :

$$C_S(\lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \Psi^*(x' + \frac{\hbar\xi}{2}) e^{-ikx'} \Psi(x' - \frac{\hbar\xi}{2}) . \quad (25.25)$$

Ceci commence à ressembler à la fonction de Wigner  $W(q, p, t)$ , dont la définition précise est ici rappelée pour mémoire, dans le cas où le système quantique est dans un cas pur décrit par la fonction d'onde  $\Psi(q, t)$  :

$$W(q, p, t) \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dq' \Psi(q - \frac{q'}{2}, t) e^{\frac{i}{\hbar}pq'} \Psi^*(q + \frac{q'}{2}, t) ;$$

noter que  $W(q, p, t)$  est homogène à l'inverse d'une action. Afin de faire apparaître une intégration sur le décalage  $\frac{\hbar\xi}{2}$ , on introduit une fonction de Dirac, ce qui permet de récrire l'expression (25.25) comme suit :

$$C_S(\lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \Psi^*(x' + \frac{x}{2}) e^{-ikx'} \Psi(x' - \frac{x}{2}) \delta(x - \hbar\xi) ;$$

on utilise maintenant la représentation intégrale standard de la fonction de Dirac :  $\delta(x - \hbar\xi) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{i}{\hbar}(x-\hbar\xi)p} dp$ , pour obtenir :

$$C_S(\lambda) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \int_{-\infty}^{+\infty} dp \Psi^*(x' + \frac{x}{2}) e^{-ikx'} \Psi(x' - \frac{x}{2}) e^{\frac{i}{\hbar}(x-\hbar\xi)p} .$$

L'intégrale sur  $x$ , avec le facteur  $\frac{1}{2\pi\hbar}$  reconstitue très exactement la fonction de Wigner, d'où le résultat :

$$C_S(\lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{-i(kx'+\xi p)} W(x', p) ,$$

qui dit que  $C_S(\lambda)$  est la transformée de Fourier bidimensionnelle de la fonction de Wigner,  $\mathcal{F}[W](k, \xi)$  :

$$C_S(\lambda) \equiv \Gamma_S(k, \xi) = \mathcal{F}[W](k, \xi)$$

la correspondance précise entre  $\lambda$  et  $(k, \xi)$  étant celle donnée plus haut. Inversement, on peut écrire :

$$W(x, p) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi e^{+i(kx+\xi p)} \Gamma_S(k, \xi) . \quad (25.26)$$

Posant  $\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x + \frac{i}{\sqrt{2m\hbar\omega}} p$ , on a  $i(kx + \xi p) = \lambda^* \alpha - \lambda \alpha^*$ , d'où<sup>16</sup> :

$$W(x, p) = \frac{1}{2\pi^2 \hbar} \int_{\mathbb{R}^2} d^2 \lambda e^{\lambda^* \alpha - \lambda \alpha^*} C_S(\lambda) \stackrel{\text{d'f}}{=} W(\alpha) .$$

(e) Utilisant la décomposition de l'opérateur densité sur les états cohérents :

$$C_N(\lambda) = \int_{\mathbb{R}^2} d^2 \alpha P(\alpha) \text{Tr}(e^{\lambda \alpha^\dagger} e^{-\lambda^* \alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha|) = \int_{\mathbb{R}^2} d^2 \alpha P(\alpha) \langle \alpha | e^{\lambda \alpha^\dagger} e^{-\lambda^* \alpha} | \alpha \rangle ,$$

soit  $C_N(\lambda) = \int_{\mathbb{R}^2} d^2 \alpha P(\alpha) e^{\lambda \alpha^*} e^{-\lambda^* \alpha}$ . Posant encore  $\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x + i \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}} p$ , on a  $d^2 \alpha = \frac{1}{2\hbar} dx dp$ , et  $\lambda \alpha^* - \lambda^* \alpha = -i(kx + \xi p)$  d'où, avec  $\mathcal{P}(x, p) \stackrel{\text{d'f}}{=} P(\alpha)$  :

$$C_N(\lambda) = \frac{1}{2\hbar} \int_{\mathbb{R}^2} dx dp \mathcal{P}(x, p) e^{-i(kx+\xi p)} \equiv \Gamma_N(k, \xi) , \quad (25.27)$$

qui montre que  $C_N(\lambda)$  est essentiellement la transformée de Fourier de  $P(\alpha)$ . La relation inverse est :

$$\mathcal{P}(x, p) = \frac{\hbar}{2\pi^2} \int_{\mathbb{R}^2} dk d\xi e^{i(kx+\xi p)} \Gamma_N(k, \xi) = \frac{1}{\pi^2} \int_{\mathbb{R}^2} d^2 \lambda C_N(\lambda) e^{\lambda^* \alpha - \lambda \alpha^*} . \quad (25.28)$$

Par définition, puis en utilisant  $\frac{1}{\pi} \int_{\mathbb{R}^2} d^2 \alpha |\alpha\rangle \langle \alpha| = \mathbf{1}$  inséré entre les deux exponentielles, on a :

$$\begin{aligned} C_A(\lambda) &= \text{Tr}(\rho e^{-\lambda^* \alpha} e^{\lambda \alpha^\dagger}) = \frac{1}{\pi} \int_{\mathbb{R}^2} d^2 \alpha \text{Tr}(\rho e^{-\lambda^* \alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha| e^{\lambda \alpha^\dagger}) = \\ &= \frac{1}{\pi} \int_{\mathbb{R}^2} d^2 \alpha \text{Tr}(\rho e^{-\lambda^* \alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha| e^{\lambda \alpha^*}) = \frac{1}{\pi} \int_{\mathbb{R}^2} d^2 \alpha e^{\lambda \alpha^* - \lambda^* \alpha} \text{Tr}(\rho |\alpha\rangle \langle \alpha|) , \end{aligned}$$

soit finalement :

$$C_A(\lambda) = \frac{1}{\pi} \int_{\mathbb{R}^2} d^2 \alpha e^{\lambda \alpha^* - \lambda^* \alpha} \langle \alpha | \rho | \alpha \rangle = \frac{1}{2\pi \hbar} \int_{\mathbb{R}^2} dx dp e^{-i(kx+\xi p)} \mathcal{R}(x, p) \equiv \Gamma_A(k, \xi) , \quad (25.29)$$

où  $\mathcal{R}(x, p) \stackrel{\text{d'f}}{=} \langle \alpha | \rho | \alpha \rangle$  ; essentiellement,  $C_A(\lambda)$  est bien la transformée de Fourier de  $\langle \alpha | \rho | \alpha \rangle$ . La relation inverse est précisément :

$$\mathcal{R}(x, p) = \frac{\hbar}{2\pi} \int_{\mathbb{R}^2} dk d\xi \Gamma_A(k, \xi) e^{i(kx+\xi p)} = \frac{1}{\pi} \int_{\mathbb{R}^2} d^2 \lambda C_A(\lambda) e^{\lambda^* \alpha - \lambda \alpha^*} . \quad (25.30)$$

<sup>16</sup>  $dk d\xi = \frac{2}{\hbar} d\Re \lambda d\Im \lambda$  : le facteur  $\frac{2}{\hbar}$  vient du Jacobien de passage de  $(k, \xi)$  à  $(\lambda_1, \lambda_2)$ .  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont les parties réelle et imaginaire de  $\lambda$ . On note aussi  $d\lambda_1 d\lambda_2 \equiv d^2 \lambda$ .

(f) De la formule de Glauber  $e^{\lambda a^\dagger - \lambda^* a} = e^{-\frac{1}{2}|\lambda|^2} e^{\lambda a^\dagger} e^{-\lambda^* a} = e^{+\frac{1}{2}|\lambda|^2} e^{-\lambda^* a} e^{\lambda a^\dagger}$ , on déduit  $C_N(\lambda) = e^{+\frac{1}{2}|\lambda|^2} C_S(\lambda)$ ,  $C_A(\lambda) = e^{-\frac{1}{2}|\lambda|^2} C_S(\lambda)$  d'où :

$$\boxed{C_A(\lambda) = e^{-|\lambda|^2} C_N(\lambda)} \quad (25.31)$$

Ceci permet d'établir une relation simple entre  $\langle \alpha | \rho | \alpha \rangle$  et  $P(\alpha')$ . On part de la formule inverse (25.30) établie plus haut, où l'on injecte la relation précédente :

$$\mathcal{R}(x, p) = \frac{\hbar}{2\pi} \int_{\mathbb{R}^2} dk d\xi \Gamma_A(k, \xi) e^{i(kx + \xi p)} = \frac{\hbar}{2\pi} \int_{\mathbb{R}^2} dk d\xi e^{-|\lambda|^2} e^{i(kx + \xi p)} \Gamma_N(k, \xi) ;$$

utilisant maintenant l'égalité de définition de  $\Gamma_N(k, \xi)$  (25.27), on a :

$$\mathcal{R}(x, p) = \frac{1}{4\pi} \int_{\mathbb{R}^2} dx' dp' \int_{\mathbb{R}^2} dk d\xi e^{-|\lambda|^2} e^{i(kx + \xi p)} \mathcal{P}(x', p') e^{-i(kx' + \xi p')} ;$$

par ailleurs  $|\lambda|^2 = \frac{m\hbar\omega}{2}\xi^2 + \frac{\hbar}{2m\omega}k^2$ . Les intégrations gaussiennes sur  $k$  et  $\xi$  peuvent maintenant être effectuées, donnant :

$$\mathcal{R}(x, p) = \frac{1}{2\hbar} \int_{\mathbb{R}^2} dx' dp' \mathcal{P}(x', p') e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}(x-x')^2} e^{-\frac{1}{2m\hbar\omega}(p-p')^2}$$

c'est-à-dire :

$$\boxed{\langle \alpha | \rho | \alpha \rangle = \int_{\mathbb{R}^2} d^2\alpha' P(\alpha') e^{-|\alpha - \alpha'|^2}} \quad (25.32)$$

Cette relation, obtenue directement, peut être effectivement retrouvée par le théorème de convolution. En définissant précisément la transformée de Fourier bidimensionnelle suivant  $F(\vec{k}) \stackrel{\text{d'f}}{=} \int_{\mathbb{R}^2} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} f(\vec{r}) d^2r \equiv \mathcal{F}[f]$ , donnant la relation d'inversion  $f(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi^2} \int_{\mathbb{R}^2} e^{+i\vec{k}\cdot\vec{r}} F(\vec{k}) d^2k \equiv \mathcal{F}^{-1}[F]$ , le théorème de convolution affirme que la transformée de Fourier de la convolution est le produit des transformées de Fourier :

$$(f \star g)(\vec{r}) \stackrel{\text{d'f}}{=} \int_{\mathbb{R}^2} f(\vec{r}') g(\vec{r} - \vec{r}') d^2r' \iff \mathcal{F}[f \star g] = \mathcal{F}[f] \mathcal{F}[g] ;$$

$\vec{r}$  et  $\vec{k}$  sont dits, conventionnellement, appartenir respectivement aux espaces *direct* et *réciroque*. Dans les formules précédentes,  $x$  et  $p$  jouent le rôle des deux composantes de  $\vec{r}$ ,  $k$  et  $\xi$  celles de  $\vec{k}$ . *Mutatis mutandis*, il en va respectivement de même pour  $\alpha$  et  $\alpha^*$ , et pour  $\lambda$  et  $\lambda^*$ . Cela étant précisé, l'égalité (25.32) est une conséquence immédiate du théorème de convolution, eu égard à la relation (25.31).

Le même type de relation existe entre  $\mathcal{W}(\alpha)$  et  $P(\alpha')$  ; selon la définition (25.26) et  $\Gamma_S(k, \xi) = e^{-\frac{1}{2}|\lambda|^2} \Gamma_N(k, \xi)$  :

$$\mathcal{W}(x, p) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{\mathbb{R}^2} dk d\xi e^{+i(kx + \xi p)} e^{-\frac{1}{2}|\lambda|^2} \Gamma_N(k, \xi) =$$

$$\frac{1}{8\pi^2\hbar} \int_{\mathbb{R}^2} dx' dp' \mathcal{P}(x', p') \int_{\mathbb{R}^2} dk d\xi e^{ik(x-x')} e^{i\xi(p-p')} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}(x-x')^2} e^{-\frac{1}{2m\hbar\omega}(p-p')^2} ;$$

les intégrations sur  $k$  et  $\xi$  conduisent à :

$$W(x, p) = \frac{1}{4\pi\hbar^2} \int_{\mathbb{R}^2} dx' dp' \mathcal{P}(x', p') e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}(x-x')^2} e^{-\frac{(p-p')^2}{2m\hbar\omega}} ,$$

soit :

$$W(x, p) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{\mathbb{R}^2} P(\alpha') e^{-|\alpha-\alpha'|^2} d^2\alpha' \stackrel{\text{d'éf}}{=} W(\alpha)$$

égalité qui peut, elle aussi, être obtenue directement à partir du théorème de convolution.

- (g) Selon le résultat (25.10) du problème 25.1 p. 795, la distribution pour un mode du champ à l'équilibre thermique est  $P^{(\text{Bose})}(n, T) = \frac{\langle N \rangle^n}{(1+\langle N \rangle)^{n+1}}$ , donnant l'opérateur densité d'équilibre  $\rho = \sum_{n \in \mathbb{N}} \frac{\langle N \rangle^n}{(1+\langle N \rangle)^{n+1}} |n\rangle\langle n|$ , d'où le noyau diagonal sur les états cohérents :

$$\langle \alpha | \rho | \alpha \rangle = \sum_{n \in \mathbb{N}} \frac{\langle N \rangle^n}{(1+\langle N \rangle)^{n+1}} \langle \alpha | n \rangle \langle n | \alpha \rangle = e^{-|\alpha|^2} \sum_{n \in \mathbb{N}} \frac{\langle N \rangle^n}{(1+\langle N \rangle)^{n+1}} \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} ,$$

d'où  $\langle \alpha | \rho | \alpha \rangle = \frac{1}{1+\langle N \rangle} e^{-\frac{|\alpha|^2}{1+\langle N \rangle}}$  et  $\mathcal{R}(x, p) = \frac{1}{1+\langle N \rangle} e^{-\frac{1}{1+\langle N \rangle}(\frac{m\omega}{2\hbar}x^2 + \frac{p^2}{2m\hbar\omega})}$ . Revenant à (25.29) :

$$C_A(\lambda) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{\mathbb{R}^2} dx dp e^{-i(kx+\xi p)} \frac{1}{1+\langle N \rangle} e^{-\frac{1}{1+\langle N \rangle}(\frac{m\omega}{2\hbar}x^2 + \frac{p^2}{2m\hbar\omega})} = e^{-(1+\langle N \rangle)\frac{\hbar}{2m\omega}k^2} e^{-(1+\langle N \rangle)\frac{m\omega\hbar}{2}\xi^2} = e^{-(1+\langle N \rangle)|\lambda|^2} ,$$

d'où :

$$C_A(\lambda) = e^{-((N)+1)|\lambda|^2} \quad C_S(\lambda) = e^{-((N)+\frac{1}{2})|\lambda|^2} \quad C_N(\lambda) = e^{-(N)|\lambda|^2}$$

Enfin :

$$P(\alpha) \equiv \mathcal{P}(x, p) = \frac{\hbar}{2\pi^2} \int_{\mathbb{R}^2} dk d\xi e^{i(kx+\xi p)} e^{-\langle N \rangle(\frac{m\hbar\omega}{2}\xi^2 + \frac{\hbar}{2m\omega}k^2)} = \frac{1}{\pi\langle N \rangle} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar\langle N \rangle}x^2} e^{-\frac{1}{2m\omega\langle N \rangle}p^2} \equiv \frac{1}{\pi\langle N \rangle} e^{-\frac{|\alpha|^2}{\langle N \rangle}} .$$

$P(\alpha)$  satisfait bien  $\int_{\mathbb{R}^2} P(\alpha) d^2\alpha = 1$  ; c'est une gaussienne centrée sur la valeur  $\alpha = 0$  et de largeur  $\sqrt{\langle N \rangle}$ , d'autant plus grande que la température est élevée par rapport au quantum  $\hbar\omega$  – voir (25.8).

4. On se place maintenant dans la situation “duale” du traitement semi-classique effectué dans le Tome II, sous-section 24.5.1 : ici, c'est le champ qui est quantifié et la matière qui ne l'est pas, juste représentée par un courant de charge  $\vec{J}(\vec{r}, t)$  ; le Hamiltonien est  $H = \sum_{\vec{k}\vec{\epsilon}} \hbar\omega_k a_{\vec{k}\vec{\epsilon}}^\dagger a_{\vec{k}\vec{\epsilon}} - \int_{\mathbb{R}^3} \vec{J}(\vec{r}, t) \cdot \vec{A}(\vec{r}) d^3r$ .

(a) Partant de l'expression du potentiel vecteur :

$$\vec{A}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}, \vec{\varepsilon}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0\omega_k L^3}} \left( a_{\vec{k}\vec{\varepsilon}}^\dagger e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} + a_{\vec{k}\vec{\varepsilon}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right) \vec{\varepsilon},$$

$H$  se met sous la forme :

$$H = \hbar \sum_{\vec{k}\vec{\varepsilon}} \left[ \omega_k a_{\vec{k}\vec{\varepsilon}}^\dagger a_{\vec{k}\vec{\varepsilon}} - \Omega_{\vec{k}\vec{\varepsilon}}(t) a_{\vec{k}\vec{\varepsilon}}^\dagger - \Omega_{\vec{k}\vec{\varepsilon}}^*(t) a_{\vec{k}\vec{\varepsilon}} \right] \equiv \sum_{\vec{k}\vec{\varepsilon}} H_{\vec{k}\vec{\varepsilon}}(t), \quad (25.33)$$

$$\text{avec } \Omega_{\vec{k}\vec{\varepsilon}}(t) = \sum_{\vec{k}', \vec{\varepsilon}'} \frac{1}{\sqrt{2\hbar\varepsilon_0\omega_k L^3}} \int_{\mathbb{R}^3} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{J}(\vec{r}, t) \cdot \vec{\varepsilon}' d^3r.$$

(b) Les relations de commutation des opérateurs  $a_{\vec{k}\vec{\varepsilon}}^\dagger$  et  $a_{\vec{k}\vec{\varepsilon}}$  donnent les équations de Heisenberg :

$$\frac{d}{dt} a_{\vec{k}\vec{\varepsilon}\text{H}}(t) = -i [a_{\vec{k}\vec{\varepsilon}\text{H}}(t), H]_{\text{H}} = -i\omega_k a_{\vec{k}\vec{\varepsilon}\text{H}}(t) + i\Omega_{\vec{k}\vec{\varepsilon}}(t).$$

Il s'agit d'équations différentielles linéaires du premier ordre avec une source, d'où la solution issue de la condition initiale<sup>17</sup>  $a_{\vec{k}\vec{\varepsilon}\text{H}}(0) = a_{\vec{k}\vec{\varepsilon}}$  :

$$a_{\vec{k}\vec{\varepsilon}\text{H}}(t) = e^{-i\omega_k t} a_{\vec{k}\vec{\varepsilon}} + i \int_0^t e^{-i\omega_k(t-t')} \Omega_{\vec{k}\vec{\varepsilon}}(t') dt'$$

et, prenant les hermitiques conjugués des deux membres :

$$a_{\vec{k}\vec{\varepsilon}\text{H}}^\dagger(t) = e^{i\omega_k t} a_{\vec{k}\vec{\varepsilon}}^\dagger - i \int_0^t e^{i\omega_k(t-t')} \Omega_{\vec{k}\vec{\varepsilon}}^*(t') dt'$$

C'est bien le couplage avec les sources classiques qui fait évoluer non trivialement l'opérateur de création.

(c) Le développement général d'un état cohérent sur les vecteurs propres de l'opérateur nombre de particules montre que si  $\alpha = 0$ , l'état cohérent correspondant est l'état vide, ce que l'on peut aussi inférer du fait que  $a|\text{vide}\rangle = 0$ . On en déduit :

$$a_{\vec{k}\vec{\varepsilon}\text{H}}(t)|\text{vide}\rangle = i \int_0^t e^{-i\omega_k(t-t')} \Omega_{\vec{k}\vec{\varepsilon}}(t') dt' |\text{vide}\rangle \equiv \alpha_{\vec{k}\vec{\varepsilon}}(t)|\text{vide}\rangle;$$

noter que, par définition, la fonction  $\alpha_{\vec{k}\vec{\varepsilon}}(t)$  est la fonction qui est solution de l'équation  $\dot{\alpha}_{\vec{k}\vec{\varepsilon}}(t) = -i\omega_k \alpha_{\vec{k}\vec{\varepsilon}}(t) + i\Omega_{\vec{k}\vec{\varepsilon}}(t)$  et qui est nulle au départ. En

<sup>17</sup>Pour une équation du type  $f'(x) = af(x) + \sigma(x)$ , la solution satisfaisant  $f(x) = f_0$  pour  $x = x_0$  a pour expression :

$$f(x) = e^{\alpha(x-x_0)} f_0 + \int_{x_0}^x e^{\alpha(x'-x_0)} \sigma(x') dx',$$

comme on le voit en suivant le procédé classique de résolution d'une telle équation, ou en utilisant la méthode de la fonction de Green. L'équation de Heisenberg pour l'opérateur  $a_{\vec{k}\vec{\varepsilon}\text{H}}(t)$  s'intègre de la même façon puisque tous les objets qui y figurent commutent entre eux.

utilisant la définition générale d'un opérateur dans l'image de Heisenberg,  $A_H(t) \stackrel{\text{déf}}{=} U^\dagger(t)AU(t)$ , on en déduit après multiplication à gauche par  $U(t)$  :

$$a_{\vec{k}\vec{\epsilon}}^- U(t)|\text{vide}\rangle = \alpha_{\vec{k}\vec{\epsilon}}^-(t) U(t)|\text{vide}\rangle ,$$

égalité qui montre que l'état à l'instant  $t$ ,  $|\Psi(t)\rangle = U(t)|\text{vide}\rangle$ , reste propre des opérateurs d'annihilation au cours du temps. Comme  $H$  est une somme de Hamiltoniens à un mode  $H_{\vec{k}\vec{\epsilon}}^-(t)$ , voir (25.33),  $U$  se factorise en  $\prod_{\vec{k}\vec{\epsilon}} U_{\vec{k}\vec{\epsilon}}^-$ , chacun d'entre eux produisant le même effet. Ainsi, quand le champ part de l'état vide, il se trouve à l'instant  $t$  dans l'état cohérent :

$$\boxed{|\Psi(t)\rangle = \otimes_{\vec{k}\vec{\epsilon}} |\alpha_{\vec{k}\vec{\epsilon}}^-(t)\rangle} \quad (25.34)$$

Ce résultat peut d'ailleurs s'obtenir directement en restant dans le point de vue de Schrödinger, et en calculant le vecteur d'état  $|\Psi(t)\rangle$  soumis à l'opérateur d'évolution  $U(t)$  associé au Hamiltonien (25.33), somme de termes tous de la forme  $\hbar[\omega a^\dagger a - \Omega(t) a^\dagger - \Omega^*(t) a]$ .

Le couplage avec les sources est linéaire par rapport aux  $a$  et  $a^\dagger$ , ce qui, transcrit dans le langage de la représentation- $q$ , signifie qu'il est de la forme  $kq + \xi p$ ; un tel opérateur peut être réécrit comme un Hamiltonien harmonique portant sur des variables dynamiques décalées, à une constante additive près : il suffit de compléter les carrés. Ceci suggère d'introduire une transformation unitaire  $S = e^{\rho^* a - \rho a^\dagger}$ , et de choisir convenablement la fonction  $\rho(t)$ .

Soit  $|\Psi(t)\rangle$  le vecteur d'état à l'instant  $t$ ; on pose  $|\Psi(t)\rangle = S^\dagger(t)|\Phi(t)\rangle$ , d'où :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Phi(t)\rangle = (SHS^\dagger - i\hbar S \frac{\partial S^\dagger}{\partial t}) |\Phi(t)\rangle .$$

Le Hamiltonien transformé  $H' \stackrel{\text{déf}}{=} SHS^\dagger$  se trouve sans peine à l'aide de la formule de Glauber, qui donne  $S = e^{-\frac{1}{2}|\rho|^2} e^{\rho^* a} e^{-\rho a^\dagger} = e^{+\frac{1}{2}|\rho|^2} e^{-\rho a^\dagger} e^{\rho^* a}$ , d'où :

$$S a^\dagger S^\dagger = e^{-\frac{1}{2}|\lambda|^2} e^{\rho^* a} e^{-\rho a^\dagger} a^\dagger e^{+\frac{1}{2}|\lambda|^2} e^{-\rho a^\dagger} e^{\rho^* a} = e^{\rho^* a} a^\dagger e^{\rho^* a} = a^\dagger + \rho^* [a, a^\dagger] + 0 ,$$

soit  $S a^\dagger S^\dagger = a^\dagger + \rho^*$ , et  $S a S^\dagger = a + \rho$  par hermitique conjugué. On en déduit, sous-entendant la dépendance en  $t$  de  $\Omega$  et  $\rho$  :

$$H' = \hbar\omega(a^\dagger + \rho^*)(a + \rho) - \hbar\Omega(a^\dagger + \rho^*) - \hbar\Omega^*(a + \rho) =$$

$$\hbar\omega a^\dagger a + \hbar(\rho - \Omega)a^\dagger + \hbar(\rho^* - \Omega^*)a + 2\hbar\omega|\rho|^2 - \hbar(\rho\Omega^* + \rho^*\Omega) .$$

Par ailleurs,  $S \frac{\partial S^\dagger}{\partial t} = S(\dot{\rho} a^\dagger - \dot{\rho}^* a)S^\dagger = \dot{\rho}(a^\dagger + \rho^*) - \dot{\rho}^*(a + \rho)$ . Rassemblant tous les termes, l'équation pour  $|\Phi(t)\rangle$  est :

$$i\frac{\partial}{\partial t} |\Phi(t)\rangle = \left[ \omega a^\dagger a + (\omega\rho - \Omega - i\dot{\rho})a^\dagger + (\omega\rho^* - \Omega^* + i\dot{\rho}^*)a + \omega|\rho|^2 - (\Omega^*\rho + \Omega\rho^*) - \right. \\ \left. i(\dot{\rho}\rho^* - \dot{\rho}^*\rho) \right] |\Phi(t)\rangle .$$

Choisisant maintenant la fonction  $\rho(t)$  comme solution de  $\omega\rho - \Omega - i\dot{\rho} = 0$ , les termes linéaires en  $a$  et  $a^\dagger$  disparaissent. Il est tout à fait loisible de prendre  $S(0) = 1$ , auquel cas  $|\Psi(0)\rangle = |\Phi(0)\rangle$ , ce qui signifie  $\rho(0) = 0$  ; la solution est alors  $\rho(t) = i \int_0^t e^{-i\omega(t-t')} \Omega(t') dt' \stackrel{\text{def}}{=} \alpha(t)$ . Ce choix fait, le report dans l'équation pour  $|\Phi(t)\rangle$  donne  $i \frac{\partial}{\partial t} |\Phi(t)\rangle = \omega a^\dagger a |\Phi(t)\rangle$  (tous les termes scalaires se compensent deux à deux), d'où le vecteur d'état à l'instant  $t$  :

$$|\Psi(t)\rangle = S^\dagger(t) e^{-i\omega t a^\dagger a} |\Psi(0)\rangle, \quad S^\dagger(t) = e^{\alpha(t) a^\dagger - \alpha^*(t) a}.$$

Avec l'état vide comme état de départ, il vient :

$$|\Psi(t)\rangle = e^{\alpha(t) a^\dagger - \alpha^*(t) a} e^{-i\omega t a^\dagger a} |\text{vide}\rangle = e^{\alpha(t) a^\dagger - \alpha^*(t) a} |\text{vide}\rangle ;$$

la formule de Glauber permet d'écrire :

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} e^{\alpha(t) a^\dagger} e^{\alpha^*(t) a} |\text{vide}\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} e^{\alpha(t) a^\dagger} |\text{vide}\rangle.$$

On reconnaît tout à fait à droite l'état cohérent caractérisé par le complexe  $\alpha(t)$  ; utilisant ceci pour chaque mode  $(\vec{k}, \vec{\varepsilon})$ , le résultat (25.34) est retrouvé.

## 25.4 Calcul explicite de l'amplitude (II-25.168)

Il s'agit de calculer au second ordre l'amplitude donnée par l'égalité (II-25.168), avec l'opérateur de perturbation défini en (II-25.167). Comme le calcul est un peu long, on en détaille ci-dessous les différentes étapes ; les notations sont celles de la section 25.4.

1. Montrer que :

$$\langle g_A e_{vB} | V_I(t_1) V_I(t_2) | e_{uA} g_B \rangle = \sum_{\vec{k}\vec{\varepsilon}} \frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{2\varepsilon_0 L^3} d_u d_v (\vec{\varepsilon}_u \cdot \vec{\varepsilon}) (\vec{\varepsilon}_v \cdot \vec{\varepsilon}) e^{-i\omega_{\vec{k}}(t_1-t_2)} \times \\ \left[ e^{i\omega_a(t_1-t_2)} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} + e^{-i\omega_a(t_1-t_2)} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} \right]. \quad (25.35)$$

2. La correction au second ordre implique l'intégrale  $\int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \dots$  de l'expression précédente. En utilisant :

$$\int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 f(t_1, t_2) = \int_0^t dt_2 \int_{t_2}^t dt_1 f(t_1, t_2) = \int_0^t dt_1 \int_{t_1}^t dt_2 f(t_2, t_1) \quad (25.36)$$

et en exploitant le fait que le vecteur  $\vec{k}$  peut être changé en  $-\vec{k}$  (juste là où il faut) dans la sommation  $\sum_{\vec{k}\vec{\varepsilon}}$ , montrer que l'on voit apparaître la quantité :

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 e^{ik_a c(t_1-t_2)} e^{-ik_c |t_1-t_2|}. \quad (25.37)$$

3. Afin de manipuler commodément la valeur absolue, on la représente comme suit<sup>18</sup> :

$$e^{-ikc|t_1-t_2|} = i \frac{k}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-iKc(t_1-t_2)}}{K^2 - k^2 + i\epsilon} dK ; \quad (25.38)$$

ceci fait, effectuer les intégrales sur les temps.

4. L'égalité (II-25.153) est vraie quels que soient les vecteurs  $\vec{D}$  et  $\vec{D}'$  : que devient-elle si on remplace ceux-ci par  $\vec{e}_u$  et  $\vec{e}_v$  ?

5. En déduire que l'amplitude cherchée est, au second ordre, donnée par :

$$A_{uv} \simeq A_{uv}^{(2)} = \frac{2i\alpha}{\pi} e^{-i\omega_a t} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \frac{k_a - K}{2} ct}{(k_a - K)^2} r_u r_v g_{uv}(K, \vec{R}) dK , \quad (25.39)$$

où :

$$g_{uv}(K, \vec{R}) \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{2\pi^2} \int (k^2 \delta_{uv} - k_u k_v) \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}}{k^2 - K^2 - i\epsilon} d^3 k . \quad (25.40)$$

6. En remarquant que  $k_u k_v e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = -\partial_{R_u} \partial_{R_v} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$ , établir l'expression (II-25.170) de la fonction  $g_{uv}(K, \vec{R})$ . Examiner, et interpréter, ses comportements suivant que  $|K|R$  est très petit ou très grand devant 1.

7. Physiquement, et afin que la probabilité soit importante de préparer l'état où l'atome A est excité, l'excitation doit durer longtemps par rapport à  $\omega_a^{-1} \equiv (k_a c)^{-1}$  ; cela étant, le noyau apparaissant dans l'intégrale sur  $K$  dans (II-25.199) est très fine. Par ailleurs, au voisinage de  $k_a$ , le facteur  $e^{i|K|R}$  varie vite puisque  $a_0 \ll R \ll \frac{1}{k_a}$  ; au contraire, la fonction  $h_{uv}$  définie en (II-25.171) est un polynôme en  $|K|R$  variant lentement, que l'on peut donc extraire de l'intégrale en le prenant à la valeur  $k_a$ . Enfin, oubliant le module de  $K$  (quand  $K$  est négatif, l'intégrand est très petit), on doit finalement calculer l'intégrale :

$$I \stackrel{\text{def}}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \frac{k_a - K}{2} ct}{(k_a - K)^2} e^{iKR} dK ; \quad (25.41)$$

montrer que  $I = \frac{\pi}{2} c e^{ik_a R} (t - \frac{R}{c}) \theta(t - \frac{R}{c})$  (utiliser le théorème des résidus).

8. Des résultats précédents, déduire l'expression (II-25.169) de l'amplitude.

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

Il s'agit de calculer au second ordre l'amplitude donnée par (II-25.168), avec l'opérateur de perturbation :

$$V = -\vec{D}_A \vec{E}(\vec{R}_A) - \vec{D}_B \vec{E}(\vec{R}_B) . \quad (25.42)$$

les notations sont celles de la section 25.4 ; des compléments autour de ce très beau calcul peuvent être trouvés dans le cours 74/75 de Cl. Cohen-Tannoudji [39].

<sup>18</sup>Cette représentation intégrale se démontre avec le théorème des résidus ; l'établir à titre d'exercice.

L'amplitude à déterminer est donnée par l'expression :

$$A_{uv}(t) = \langle g_A e_{\nu B} | U_0(t) U_1(t) | e_{uA} g_B \rangle = e^{-i\omega_a t} \langle g_A e_{\nu B} | U_1(t) | e_{uA} g_B \rangle ,$$

où l'opérateur  $U_1(t)$  possède le développement donné en (II-24.27) et (II-24.28) ; la contribution du second ordre  $U_1^{(2)}(t)$  est :

$$U_1^{(2)}(t) = (i\hbar)^{-2} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \langle g_A e_{\nu B} | V_I(t_1) V_I(t_2) | e_{uA} g_B \rangle .$$

1. L'élément de matrice  $\langle g_A e_{\nu B} | V_I(t_1) V_I(t_2) | e_{uA} g_B \rangle$  est :

$$e^{-\frac{i}{\hbar} E_a t_1} e^{\frac{i}{\hbar} E_a t_2} \langle g_A e_{\nu B} | [\vec{D}_A \vec{\mathcal{E}}(\vec{R}_A) + \vec{D}_B \vec{\mathcal{E}}(\vec{R}_B)] U_0(t_1 - t_2) \times \\ [\vec{D}_A \vec{\mathcal{E}}(\vec{R}_A) + \vec{D}_B \vec{\mathcal{E}}(\vec{R}_B)] | e_{uA} g_B \rangle .$$

Pour chaque atome, on pose  $\vec{D} | e_u \rangle = d_u \vec{e}_u | g \rangle$ , et  $\vec{D} | g \rangle = \sum_u d_u \vec{e}_u | e_u \rangle$ , avec  $d_u \in \mathbb{R}$ . Compte tenu de l'expression du champ électrique, il vient :

$$\vec{D}_A \vec{\mathcal{E}}(\vec{R}_A) | e_{uA} g_B \rangle = i \sum_{\vec{k}\vec{\varepsilon}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2\varepsilon_0 L^3}} (a_{\vec{k}\vec{\varepsilon}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_A} - a_{\vec{k}\vec{\varepsilon}}^\dagger e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_A}) \vec{\varepsilon} \cdot \vec{D}_A | e_{uA} g_B \rangle = \\ i \sum_{\vec{k}\vec{\varepsilon}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2\varepsilon_0 L^3}} (a_{\vec{k}\vec{\varepsilon}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_A} - a_{\vec{k}\vec{\varepsilon}}^\dagger e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_A}) \vec{\varepsilon} \cdot d_u \vec{e}_u | g_A g_B \rangle = \\ -i \sum_{\vec{k}\vec{\varepsilon}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2\varepsilon_0 L^3}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_A} \vec{\varepsilon} \cdot d_u \vec{e}_u | g_A g_B ; \vec{k}\vec{\varepsilon} \rangle ,$$

où on a utilisé le fait que l'opérateur d'annihilation sur un état à zéro photon donne zéro. De la même façon :

$$\vec{D}_B \vec{\mathcal{E}}(\vec{R}_B) | e_{uA} g_B \rangle = i \sum_{\vec{k}\vec{\varepsilon}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2\varepsilon_0 L^3}} (a_{\vec{k}\vec{\varepsilon}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_B} - a_{\vec{k}\vec{\varepsilon}}^\dagger e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_B}) \vec{\varepsilon} \cdot \vec{D}_B | e_{uA} g_B \rangle = \\ i \sum_{\vec{k}\vec{\varepsilon}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2\varepsilon_0 L^3}} (a_{\vec{k}\vec{\varepsilon}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_B} - a_{\vec{k}\vec{\varepsilon}}^\dagger e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_B}) \sum_{u'} d_{u'} \vec{\varepsilon} \cdot \vec{e}_{u'} | e_{uA} e_{u'B} \rangle = \\ -i \sum_{\vec{k}\vec{\varepsilon}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2\varepsilon_0 L^3}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_B} \sum_{u'} d_{u'} \vec{\varepsilon} \cdot \vec{e}_{u'} | e_{uA} e_{u'B} ; \vec{k}\vec{\varepsilon} \rangle .$$

On en déduit :

$$[\vec{D}_A \vec{\mathcal{E}}(\vec{R}_A) + \vec{D}_B \vec{\mathcal{E}}(\vec{R}_B)] | e_{uA} g_B \rangle = \\ -i \sum_{\vec{k}\vec{\varepsilon}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2\varepsilon_0 L^3}} \left[ e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_A} d_u \vec{\varepsilon} \cdot \vec{e}_u | g_A g_B ; \vec{k}\vec{\varepsilon} \rangle + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_B} \sum_{u'} d_{u'} \vec{\varepsilon} \cdot \vec{e}_{u'} | e_{uA} e_{u'B} ; \vec{k}\vec{\varepsilon} \rangle \right] .$$

Le *ket*  $\langle g_A e_{vB} | [\vec{D}_A \vec{\mathcal{E}}(\vec{R}_A) + \vec{D}_B \vec{\mathcal{E}}(\vec{R}_B)]$  s'obtient en prenant le hermitique conjugué et en échangeant A et B d'une part,  $u$  et  $v$  d'autre part :

$$\langle g_A e_{vB} | [\vec{D}_A \vec{\mathcal{E}}(\vec{R}_A) + \vec{D}_B \vec{\mathcal{E}}(\vec{R}_B)] = +i \sum_{\vec{k}' \vec{\varepsilon}'} \sqrt{\frac{\hbar \omega_{\vec{k}'}}{2 \varepsilon_0 L^3}} \left[ e^{i \vec{k}' \cdot \vec{R}_B} d_{v'} \vec{\varepsilon}' \cdot \vec{e}_v | g_B g_A ; \vec{k}' \vec{\varepsilon}' \rangle \right. \\ \left. + e^{i \vec{k}' \cdot \vec{R}_A} \sum_{v'} d_{v'} \vec{\varepsilon}' \cdot \vec{e}_{v'} | e_{vB} e_{v'A} ; \vec{k}' \vec{\varepsilon}' \rangle \right] ;$$

noter que  $| g_B g_A ; \vec{k}' \vec{\varepsilon}' \rangle \equiv | g_A g_B ; \vec{k}' \vec{\varepsilon}' \rangle$ .

Dans l'élément de matrice cherché, le propagateur libre  $U_0(t_1 - t_2)$  apporte la phase  $e^{\frac{1}{i\hbar} 0 \times (t_1 - t_2)}$  quand il agit sur  $| g_A g_B ; \vec{k} \vec{\varepsilon} \rangle$  et  $e^{\frac{1}{i\hbar} \hbar \omega_{\vec{k}} (t_1 - t_2)}$  quand il porte sur  $| e_{uA} e_{vB} ; \vec{k} \vec{\varepsilon} \rangle$ . Par ailleurs, dans le produit scalaire, seuls les termes  $\vec{k} = \vec{k}'$  et  $\vec{\varepsilon}' = \vec{\varepsilon}$  donnent une contribution non-nulle ; on utilise également  $\langle e_{uI} | e_{vI} \rangle = \delta_{uv}$  ( $I = A, B$ ). En définitive, et posant  $\vec{R} = \vec{R}_B - \vec{R}_A$ , on obtient le résultat demandé :

$$\langle g_A e_{vB} | V_1(t_1) V_1(t_2) | e_{uA} g_B \rangle = \sum_{\vec{k} \vec{\varepsilon}} \frac{\hbar \omega_{\vec{k}}}{2 \varepsilon_0 L^3} d_u d_v (\vec{e}_u \cdot \vec{\varepsilon}) (\vec{e}_v \cdot \vec{\varepsilon}) e^{-i \omega_{\vec{k}} (t_1 - t_2)} \times \\ \left[ e^{i \omega_{\vec{k}} (t_1 - t_2)} e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}} + e^{-i \omega_{\vec{k}} (t_1 - t_2)} e^{-i \vec{k} \cdot \vec{R}} \right] .$$

2. La quantité dépendant du temps dans l'élément de matrice est :

$$e^{i(\omega_a - \omega_k)(t_1 - t_2)} e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}} + e^{-i(\omega_a + \omega_k)(t_1 - t_2)} e^{-i \vec{k} \cdot \vec{R}} ;$$

en utilisant :

$$\int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 f(t_1, t_2) = \int_0^t dt_2 \int_{t_2}^t dt_1 f(t_1, t_2) = \int_0^t dt_1 \int_{t_1}^t dt_2 f(t_2, t_1) ,$$

l'intégrale sur cette quantité peut s'écrire :

$$\int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 e^{i(\omega_a - \omega_k)(t_1 - t_2)} e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}} + \int_0^t dt_1 \int_{t_1}^t dt_2 e^{-i(\omega_a + \omega_k)(t_2 - t_1)} e^{-i \vec{k} \cdot \vec{R}} .$$

En exploitant le fait que le vecteur  $\vec{k}$  peut être changé en  $-\vec{k}$  (juste là où il faut) dans la sommation  $\sum_{\vec{k} \vec{\varepsilon}}$ , on peut inverser  $\vec{k}$  en  $-\vec{k}$  dans la deuxième intégrale, puis rassembler les deux intégrales en une seule à condition d'introduire la valeur absolue  $|t_1 - t_2|$  pour l'exponentielle contenant  $\omega_k$ . Ainsi, apparaît la quantité :

$$e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 e^{i k_a c (t_1 - t_2)} e^{-i k c |t_1 - t_2|} .$$

3. Commençons par établir la représentation intégrale donnée dans l'énoncé. Soit l'intégrale  $I_\varepsilon \stackrel{\text{déf}}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-ixt}}{x^2 - a^2 + i\varepsilon} dx$ ,  $\varepsilon > 0$ ,  $a \in \mathbb{R}_+$ . Il y a deux pôles simples, approximativement donnés par  $\pm a \mp i \frac{\varepsilon}{2a}$  quand  $\varepsilon \ll a$ . Quand  $t > 0$ , on ferme le

contour par en-haut, par en-bas quand  $t < 0$  ; le calcul du résidu est immédiat à chaque fois, et on trouve :

$$t < 0 : -2i\pi \frac{e^{-i(-a+\frac{i\varepsilon}{2a})t}}{2a+i\frac{\varepsilon}{a}}, \quad t > 0 : -2i\pi \frac{e^{-i(a-\frac{i\varepsilon}{2a})t}}{2a+i\frac{\varepsilon}{a}},$$

d'où l'on tire :

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} I_\varepsilon = -i\frac{\pi}{a} e^{-ia|t|} \iff e^{-ia|t|} = i\frac{a}{\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-ixt}}{x^2 - a^2 + i\varepsilon} dx ;$$

transcrite dans les paramètres du problème, cette égalité est :

$$e^{-ikc|t_1-t_2|} = i\frac{k}{\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-iKc(t_1-t_2)}}{K^2 - k^2 + i\varepsilon} dK ,$$

et permet d'effectuer les intégrales sur les temps :

$$\begin{aligned} i\frac{k}{\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} dK \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \frac{e^{-iKc(t_1-t_2)}}{K^2 - k^2 + i\varepsilon} e^{ik_a c(t_1-t_2)} = \\ i\frac{k}{\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} dK \frac{1}{K^2 - k^2 + i\varepsilon} \left| \frac{e^{i(k_a-K)ct} - 1}{i(k_a - K)c} \right|^2 . \end{aligned}$$

Rassemblant tous ces résultats, on obtient l'amplitude calculée au second ordre :

$$\begin{aligned} e^{i\omega_a t} A_{uv}^{(2)}(t) = (i\hbar)^{-2} \sum_{\vec{k}, \vec{\varepsilon}} \frac{\hbar\omega_k}{2\varepsilon_0 L^3} d_u d_v (\vec{\varepsilon}_u \cdot \vec{\varepsilon}) (\vec{\varepsilon}_v \cdot \vec{\varepsilon}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \times \\ i\frac{k}{\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} dK \frac{1}{K^2 - k^2 + i\varepsilon} \frac{4 \sin^2 \frac{(k_a-K)ct}{2}}{(k_a - K)^2 c^2} . \end{aligned}$$

Faisant maintenant la substitution  $\sum_{\vec{k}} \rightarrow (\frac{L}{2\pi})^3 \int d^3k$  :

$$\begin{aligned} e^{i\omega_a t} A_{uv}^{(2)}(t) = -\frac{i}{4\pi^4 \varepsilon_0 \hbar c} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} dK \frac{1}{(k_a - K)^2 c^2} \sin^2 \frac{(k_a - K)ct}{2} \times \\ \int d^3k \sum_{\vec{\varepsilon} \perp \vec{k}} d_u d_v (\vec{\varepsilon}_u \cdot \vec{\varepsilon}) (\vec{\varepsilon}_v \cdot \vec{\varepsilon}) \frac{k^2 e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}}{K^2 - k^2 + i\varepsilon} . \end{aligned}$$

4. L'égalité (II-25.153) est vraie quels que soient les vecteurs  $\vec{D}$  et  $\vec{D}'$  : si on remplace ceux-ci par  $\vec{\varepsilon}_u$  et  $\vec{\varepsilon}_v$ , elle s'écrit :

$$\sum_{\vec{\varepsilon}} (\vec{\varepsilon} \cdot \vec{\varepsilon}_u) (\vec{\varepsilon}' \cdot \vec{\varepsilon}_v) = \vec{\varepsilon}_u \cdot \vec{\varepsilon}_v - \frac{1}{k^2} (\vec{\varepsilon}_u \cdot \vec{k}) (\vec{\varepsilon}_v \cdot \vec{k}) = \delta_{uv} - \frac{1}{k^2} k_u k_v .$$

Les deux vecteurs de polarisation  $\vec{\varepsilon}$  et  $k^{-1}\vec{k}$  forment un repère trirectangle, sur lequel on peut décomposer tout vecteur de  $\mathbb{R}^3$  :

$$\vec{r} = \sum_{\vec{\varepsilon}} (\vec{\varepsilon} \cdot \vec{r}) \vec{\varepsilon} + \left( \frac{\vec{k} \cdot \vec{r}}{k} \right) \frac{\vec{k}}{k} \iff \sum_{\vec{\varepsilon}} (\vec{\varepsilon} \cdot \vec{r}) \vec{\varepsilon} = \vec{r} - \frac{\vec{r} \cdot \vec{k}}{k^2} \vec{k} ,$$

d'où, multipliant scalairement par  $\vec{r}'$ , l'égalité :

$$\sum_{\vec{\varepsilon}} (\vec{\varepsilon} \cdot \vec{r}) (\vec{\varepsilon} \cdot \vec{r}') = \vec{r} \cdot \vec{r}' - \frac{1}{k^2} (\vec{r} \cdot \vec{k}) (\vec{r}' \cdot \vec{k}) .$$

5. En introduisant  $\vec{d} \equiv e\vec{r}$ , où  $e$  est la charge de l'électron, et la constante de structure fine  $\alpha$ , l'amplitude au second ordre devient :

$$A_{uv}^{(2)}(t) = \frac{i\alpha}{\pi^3} e^{-i\omega_0 t} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} dK \frac{1}{(k_a - K)^2 c^2} \sin^2 \frac{(k_a - K)ct}{2} \times \\ \int d^3k r_u r_v (k^2 \delta_{uv} - k_u k_v) \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}}{k^2 - K^2 - i\varepsilon} ,$$

qui est bien de la forme :

$$A_{uv}(t) \simeq A_{uv}^{(2)}(t) = \frac{2i\alpha}{\pi} e^{-i\omega_0 t} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \frac{k_a - K}{2} ct}{(k_a - K)^2} r_u r_v g_{uv}(K, \vec{R}) dK \quad (25.43)$$

où :

$$g_{uv}(K, \vec{R}) \stackrel{\text{d}\acute{\text{e}}\text{f}}{=} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{2\pi^2} \int (k^2 \delta_{uv} - k_u k_v) \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}}{k^2 - K^2 - i\varepsilon} d^3k .$$

$A_{uv}(t)$  est bien un nombre puisque la fonction  $g_{uv}$  est homogène à  $L^{-3}$ .

6. En remarquant que  $k_u k_v e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = -\partial_{R_u} \partial_{R_v} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$ , et avec  $d^k = k^2 dk d\Omega$  on a :

$$2\pi^2 g_{uv}(K, \vec{R}) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \left[ \delta_{uv} \int_0^{+\infty} dk \frac{k^4}{k^2 - K^2 - i\varepsilon} \int d\Omega e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \right. \\ \left. + \frac{\partial^2}{\partial R_u \partial R_v} \int_0^{+\infty} dk \frac{k^2}{k^2 - K^2 - i\varepsilon} \int d\Omega e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \right] .$$

L'intégrale sur les angles  $\int d\Omega e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$  est égale à  $2\pi \frac{e^{ikR} - e^{-ikR}}{ikR}$ . Tous les intégrands étant pairs par ailleurs, il vient :

$$i\pi g_{uv}(K, \vec{R}) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \left[ \frac{\delta_{uv}}{R} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k^3 e^{ikR}}{k^2 - K^2 - i\varepsilon} dk + \frac{\partial^2}{\partial R_u \partial R_v} \frac{1}{R} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k e^{ikR}}{k^2 - K^2 - i\varepsilon} dk \right] .$$

Les deux intégrales se calculent par résidus :

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k^3 e^{ikR}}{k^2 - K^2 - i\varepsilon} dk = i\pi K^2 e^{i|K|R} , \quad \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k e^{ikR}}{k^2 - K^2 - i\varepsilon} dk = i\pi e^{i|K|R} ,$$

et donnent  $g_{uv}(K, \vec{R}) = \delta_{uv} \frac{K^2}{R} e^{i|K|R} + \frac{\partial^2}{\partial R_u \partial R_v} \frac{1}{R} e^{i|K|R}$ . Il reste maintenant à calculer les dérivées partielles. Avec  $R = (R_x^2 + R_y^2 + R_z^2)^{1/2}$ , on a :

$$\frac{\partial}{\partial R_u} \frac{1}{R} = -\frac{R_u}{R^3}, \quad \frac{\partial^2}{\partial R_u \partial R_v} \frac{1}{R} = -\frac{\delta_{uv}}{R^3} + 3 \frac{R_u R_v}{R^5}, \quad \frac{\partial}{\partial R_u} e^{i|K|R} = i|K| \frac{\partial R}{\partial R_u} e^{i|K|R},$$

$$\frac{\partial^2}{\partial R_u \partial R_v} e^{i|K|R} = i|K| \left( \frac{\partial^2 R}{\partial R_u \partial R_v} + i|K| \frac{\partial R}{\partial R_u} \frac{\partial R}{\partial R_v} \right) e^{i|K|R}, \quad \frac{\partial R}{\partial R_u} = \frac{R_u}{R},$$

$$\frac{\partial^2}{\partial R_u \partial R_v} \frac{e^{i|K|R}}{R} = \left[ -\frac{\delta_{uv}}{R^3} + 3 \frac{R_u R_v}{R^5} + 2 \left( -\frac{R_u}{R^3} \right) (i|K|) \frac{R_v}{R} + \right.$$

$$\left. \frac{1}{R} \left[ i|K| \left( \frac{\delta_{uv}}{R} - \frac{R_u R_v}{R^3} \right) - K^2 \frac{R_u R_v}{R^2} \right] \right] e^{i|K|R},$$

d'où, l'expression finale explicite de  $g_{uv}(K, \vec{R})$  :

$$g_{uv}(K, \vec{R}) = |K|^3 \left[ \frac{1}{|K|R} \left( \delta_{uv} - \frac{R_u R_v}{R^2} \right) - \frac{1}{(|K|R)^3} \left( \delta_{uv} - 3 \frac{R_u R_v}{R^2} \right) (1 - i|K|R) \right] e^{i|K|R}$$

Noter que la dépendance angulaire de  $g_{uv}$  par rapport à  $\vec{R}$  provient de la polarisation des moments dipolaires relativement aux positions des atomes.

Quand  $|K|R \ll 1$ , le terme cubique domine et on a :

$$g_{uv}(K, \vec{R}) \simeq -\frac{1}{R^3} \left( \delta_{uv} - 3 \frac{R_u R_v}{R^2} \right),$$

qui correspond au champ instantané d'un dipôle. À l'inverse, pour  $|K|R \gg 1$  :

$$g_{uv}(K, \vec{R}) = K^2 \frac{e^{i|K|R}}{R} \left( \delta_{uv} - \frac{R_u R_v}{R^2} \right)$$

qui est le champ lointain d'un dipôle.

Afin d'analyser plus précisément la dépendance angulaire de l'amplitude, inscrite dans celle de la fonction  $g_{uv}(K, \vec{R})$ , choisissons l'axe  $Oy$  le long du segment joignant les deux atomes, soit dirigé comme  $\vec{R}$ . Cela étant fixé, l'expression de  $g_{uv}(K, \vec{R})$  devient :

$$g_{uv}(K, \vec{R}) = \delta_{uv} |K|^3 \left[ \frac{1}{|K|R} (1 - \delta_{uy}) - \frac{1}{(|K|R)^3} (1 - 3\delta_{uy})(1 - i|K|R) \right] e^{i|K|R};$$

tous les éléments non-diagonaux sont donc nuls, et :

$$g_{xx}(K, \vec{R}) = g_{zz}(K, \vec{R}) = \frac{K^2}{R} \left[ 1 - \frac{1}{(KR)^2} (1 - i|K|R) \right] e^{i|K|R},$$

$$g_{yy}(K, \vec{R}) = \frac{2}{R^3} (1 - i|K|R) e^{i|K|R};$$

7. Avec les précisions et les suggestions de l'énoncé, on en vient à l'expression approchée :

$$A_{uv}^{(2)}(t) \simeq \frac{2i\alpha}{\pi} e^{-i\omega_a t} r_u r_v g_{uv}(k_a, \vec{R}) I,$$

où  $I \stackrel{\text{def}}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \frac{k_a - K}{2} ct}{(k_a - K)^2} e^{iKR} dK$  est l'intégrale introduite dans l'énoncé, qui est bien définie : l'intégrand est borné en module par  $\sim K^{-2}$  à l'infini, et la singularité en  $K = k_a$  n'est qu'apparente. En posant  $k = K - k_a$ , il vient :

$$I = -\frac{1}{4} e^{ik_a R} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \frac{e^{i(R-ct)k}}{k^2} + \frac{e^{i(R+ct)k}}{k^2} - \frac{2}{k^2} e^{ikR} \right] dk$$

Le calcul se fait commodément par résidus ; pour les deuxième et troisième termes, on ferme par en-haut puisque  $R$  et  $R + ct$  sont toujours positifs ; en revanche pour le premier terme, on ferme par en-haut si  $R > ct$ , par en-bas dans le cas contraire. Par ailleurs, le traitement de la singularité en  $k = 0$  se fait comme d'habitude : on contourne par un petit demi-cercle de rayon  $r$  et on prend la limite  $r \rightarrow 0$  ; comme on le sait, ceci revient à "couper le pôle en deux", et à prendre la moitié du résidu. Au total, on trouve :

$$I = -\frac{1}{4} e^{ik_a R} \left[ \begin{cases} \frac{1}{2} (+2i\pi) i(R - ct) & \text{si } R > ct \\ \frac{1}{2} (-2i\pi) i(R - ct) & \text{si } R < ct \end{cases} + \frac{1}{2} (2i\pi) i(R + ct) - \frac{1}{2} 2(2i\pi) iR \right] =$$

$$\frac{\pi}{4} e^{ik_a R} (|R - ct| + R + ct - 2R) = \frac{\pi}{2} e^{ik_a R} (ct - R) \theta(ct - R).$$

Rassemblant tous les résultats précédents, on trouve l'expression de l'amplitude de probabilité de trouver à l'instant  $t$  un atome excité quand l'autre l'était à  $t = 0$  :

$$A_{uv}^{(2)}(t) \simeq i\alpha c e^{-i\omega_a t} r_u r_v g_{uv}(k_a, \vec{R}) \left( t - \frac{R}{c} \right) \theta \left( t - \frac{R}{c} \right)$$

Compte tenu du fait que  $k_a R \ll 1$ , on a ici  $g_{xx} = g_{zz} \simeq -\frac{1}{R^3}$  et  $g_{yy} \simeq \frac{2}{R^3}$  : la probabilité d'excitation de l'autre atome gagne un facteur quatre si les deux transitions atomiques sont polarisées parallèlement à l'axe interatomique, par rapport à deux transitions, toujours parallèles entre elles, mais perpendiculaires à  $\vec{R}$  ; la dépendance de la probabilité est en  $R^{-6}$ , quelles que soient les polarisations.

Tout naturellement, mais le calcul reste remarquable, le deuxième atome ne peut être excité que si un photon "a le temps d'aller d'un atome à l'autre" – façon de parler très imagée puisqu'il est impossible, pour le photon, de définir dans l'espace direct quoi que ce soit qui puisse jouer le rôle d'une fonction d'onde donnant une densité de probabilité de présence.

Notons enfin que, comme toujours dans un cadre perturbatif à un ordre donné, la dépendance linéaire en temps de  $A_{uv}^{(2)}(t)$  n'a évidemment de sens que pour les petits temps.



# Introduction à la théorie de la diffusion

## 26.1 Équation intégrale de la diffusion dans $\mathbb{R}$

La diffusion par un potentiel à une dimension a été rencontrée dans le Tome I (voir chapitre 15), et traitée par les moyens élémentaires. Il s'agit ici de reformuler cette question en utilisant, cette fois dans  $\mathbb{R}$ , l'équation intégrale de la diffusion présentée pour  $\mathbb{R}^3$  dans le Tome II, section 26.3, dont on reprend les notations.

1. Récrire l'équation dans  $\mathbb{R}$  pour les états non-liés du potentiel  $V(x)$  (équivalent unidimensionnel de (II-26.18)). En déduire l'équation intégrale.
2. La source étant située en  $x = -\infty$  comment se comporte la solution  $\psi_{k_0}(x)$  en  $x = \pm\infty$  ?
3. En suivant la même procédure que dans la section 26.3, montrer que la bonne fonction de Green est ici :

$$G(x, x') = \frac{1}{2ik_0} e^{ik_0|x-x'|} . \quad (26.1)$$

4. En déduire l'expression formelle de la solution  $\psi_{k_0}$  sous une forme analogue à (II-26.20).
5. Appliquer ces résultats au cas du potentiel de Dirac,  $V(r) = -g\delta(x)$ , et comparer aux résultats du problème 15.5, p. 317.
6. Revenant à un potentiel quelconque, écrire l'expression intégrale formelle des coefficients de transmission,  $T$ , et de réflexion,  $R$ .
7. Examiner la première approximation de Born.

8. Développer le même formalisme au cas des états *liés*, en posant  $E = -\frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}$ ,  $k_0 > 0$ . En particulier, montrer que la bonne fonction de Green est :

$$G(x, x') = -\frac{1}{2k} e^{-k_0|x-x'|} , \tag{26.2}$$

et en déduire l'équation intégrale satisfaite par une fonction propre  $\psi_k(x)$ .

9. Appliquer ce qui précède au cas de  $V(x) = -g\delta(x)$  et montrer qu'il n'existe de solution non-identiquement nulle que si  $k = \frac{mg}{\hbar^2}$ . Commenter en comparant aux résultats du problème 15.5 p. 317.

1. Pour les états d'un potentiel  $V(x)$ , l'équivalent unidimensionnel de (II-26.18) est :

$$\psi''_{k_0}(x) + k_0^2 \psi_{k_0}(x) = U(x)\psi_{k_0}(x) ,$$

avec  $U(x) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{2m}{\hbar^2} V(x)$  ; il est rappelé que  $k_0$ , réel quand il s'agit d'états non-liés, paramétrise l'énergie initiale des projectiles (dont la masse est  $m$ ), égale à leur énergie finale puisque seule la diffusion élastique est considérée. La paramétrisation non-ambiguë du problème exige de faire un choix conventionnel pour le signe de  $k_0$  : une fois pour toutes, on prend  $k_0 > 0$ .

Il en résulte que  $\psi(x)$  satisfait l'équation intégrale :

$$\psi_{k_0}(x) = \psi_{k_0}^{(0)}(x) + \int_{\mathbb{R}} G(x-x')U(x')\psi_{k_0}(x') dx' ,$$

où le noyau (fonction de Green)  $G(x-x')$  est la *bonne* solution de l'équation :

$$G''(x) + k_0^2 G(x) = \delta(x) ;$$

noter que  $G$  est homogène à une longueur. Par ailleurs,  $\psi_{k_0}^{(0)}(x)$  est la solution en l'absence de potentiel diffuseur (avec les *mêmes* conditions aux limites).

2. L'indication de la localisation de la source,  $x = -\infty$ , constitue une condition aux limites ; elle entraîne qu'il n'y a en  $x = +\infty$  qu'une onde transmise  $\propto e^{ik_0x}$ , et en  $x = -\infty$  une onde incidente  $\propto e^{ik_0x}$  et une onde réfléchiée  $\propto e^{-ik_0x}$ . Sans se soucier des questions de normalisation (relativement au courant de la source, par exemple), on peut ainsi écrire :

$$\psi_{k_0}(x) \sim \begin{cases} Ae^{ik_0x} & \forall x \gg +a \\ e^{ik_0x} + B e^{-ik_0x} & \forall x \ll -a \end{cases} , \tag{26.3}$$

$a > 0$  désignant l'échelle typique de la portée du potentiel diffuseur.  $A$  et  $B$  sont des constantes (fonction de l'énergie) permettant de définir ultérieurement les coefficients de transmission  $T$  et de réflexion  $R$ .

Les conditions aux limites sur la fonction d'onde se transcrivent pour la fonction de Green. En effet, pour  $|x| \gg a$ , l'équation intégrale est approximativement :

$$\psi_{k_0}(x) \simeq \psi_{k_0}^{(0)}(x) + G(x) \int_{\mathbb{R}} U(x') \psi_{k_0}(x') dx' ;$$

sous cette forme, l'intégrale est un simple facteur. Cela étant, la comparaison avec les comportements asymptotiques (26.3) montre que l'on doit avoir :

$$x \rightarrow -\infty : G(x) \rightarrow e^{-ik_0x} , \quad x \rightarrow +\infty : G(x) \rightarrow e^{+ik_0x} . \quad (26.4)$$

3. On suit la même procédure que dans la section 26.3, en introduisant la transformée de Fourier de  $G(x)$  :

$$\mathcal{G}(k) \stackrel{\text{déf}}{=} \int_{\mathbb{R}} e^{-ikx} G(x) dx \iff G(x) \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} e^{+ikx} \mathcal{G}(k) dk .$$

La fonction  $\mathcal{G}(k)$  satisfait l'équation qui est l'image par Fourier de l'équation satisfaite par  $G(x)$ , soit  $(-k^2 + k_0^2)\mathcal{G}(k) = 1$ , dont la solution générale est :

$$\mathcal{G}(k) = \mathcal{P} \frac{1}{-k^2 + k_0^2} + C_+ \delta(k - k_0) + C_- \delta(k + k_0) ,$$

où  $\mathcal{P} \frac{1}{x}$  désigne toujours la partie principale de Cauchy, et où les  $C_{\pm}$  sont deux constantes pour l'instant arbitraires (et c'est pourquoi il s'agit de la solution *générale*). On en déduit par transformation inverse :

$$G(x) = \frac{1}{2\pi} \left[ \mathcal{P} \int_{\mathbb{R}} \frac{e^{ikx}}{-k^2 + k_0^2} dk + C_+ e^{ik_0x} + C_- e^{-ik_0x} \right] .$$

La partie principale se calcule par résidus, en fermant le contour par en-haut si  $x > 0$ , par en-bas si  $x < 0$ . Comme  $k_0 \in \mathbb{R}$ , il faut contourner les deux points  $\pm k_0$ , conformément à la prescription de Cauchy ; indépendamment du signe de  $x$ , ceci peut se faire de quatre façons, indiquées sur la figure 26.1, toutes donnant *in fine* le même résultat (heureusement !). En pratique – comme le montre le calcul en examinant les diverses possibilités –, cela revient à prendre la moitié du résidu, comme si on coupait le pôle en deux.

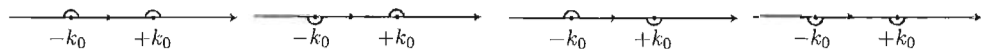


Figure 26.1: Les quatre possibilités pour calculer la partie principale de Cauchy ; après détermination des bons résidus, on fait tendre vers zéro le rayon des demi-cercles permettant de contourner les deux pôles.

On trouve ainsi, pour la partie principale :

$$x > 0 : -\frac{1}{2} (+2i\pi) \left( \frac{e^{ik_0x}}{2k_0} + \frac{e^{-ik_0x}}{-2k_0} \right) , \quad x < 0 : -\frac{1}{2} (-2i\pi) \left( \frac{e^{ik_0x}}{2k_0} + \frac{e^{-ik_0x}}{-2k_0} \right) ,$$

soit  $\mathcal{P} \int_{\mathbb{R}} \frac{e^{ikx}}{-k^2 + k_0^2} dk = \frac{\pi}{k_0} \operatorname{sgn} x \sin k_0 x$ , avec  $\operatorname{sgn} x = +1$  si  $x > 0$ ,  $-1$  si  $x < 0$ . À ce stade, la fonction de Green est :

$$G(x) = \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{\pi}{k_0} \operatorname{sgn} x \sin k_0 x + C_+ e^{ik_0 x} + C_- e^{-ik_0 x} \right].$$

On analyse maintenant le statut des deux constantes arbitraires  $C_{\pm}$  en appliquant les conditions aux limites éucidées plus haut pour  $G(x)$ . L'obligation pour  $G(x)$  d'être  $\propto e^{ik_0 x}$  quand  $x \rightarrow +\infty$  donne la condition  $-\frac{\pi}{2ik_0} + C_- = 0$  d'où  $C_- = \frac{\pi}{2ik_0}$ . Reportant cette valeur, la condition aux limites de l'autre côté,  $x \rightarrow -\infty$ , s'écrit :

$$\frac{1}{2} \left[ -\frac{1}{k_0} \sin k_0 x + \frac{1}{\pi} C_+ e^{ik_0 x} + \frac{1}{2ik_0} e^{-ik_0 x} \right]_{x \rightarrow -\infty} \propto e^{-ik_0 x},$$

qui donne  $-\frac{1}{2ik_0} + \frac{1}{\pi} C_+ = 0$ .

Rassemblant ces résultats, on a  $G(x) = \frac{1}{2k_0} (|\sin k_0 x| - i \cos k_0 x)$ , qui s'écrit aussi  $G(x) = \frac{1}{2ik_0} e^{ik_0|x|}$  ; avec  $G(x, x') \equiv G(x - x')$ , on obtient finalement :

$$G(x, x') = \frac{1}{2ik_0} e^{ik_0|x-x'|}$$

L'apparition d'un module dans l'expression de  $G(x)$  n'a rien de surprenant : c'est l'effet du second membre  $\propto \delta(x)$  de l'équation satisfaite par  $G(x)$ , à l'instar de ce qui survient pour toute fonction propre d'un potentiel  $\delta(x)$ , lequel provoque une discontinuité de la pente en  $x = 0$  (voir par exemple, problème 15.5, p. 317).

4. L'expression formelle de la fonction propre d'énergie  $E_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}$  est donc :

$$\psi_{k_0}(x) = \psi_{k_0}^{(0)}(x) + \frac{1}{2ik_0} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik_0|x-x'|} U(x') \psi_{k_0}(x') dx' \quad (26.5)$$

où  $\psi_{k_0}^{(0)}(x)$  est la solution en l'absence de potentiel (mais avec les *mêmes* conditions aux limites), soit  $\psi_{k_0}^{(0)}(x) = e^{ik_0 x}$ , quel que soit  $x$  (en l'absence de potentiel, la source étant toujours en  $-\infty$ , il n'y a pas d'onde réfléchie !).

5. On applique ces résultats au cas du potentiel de Dirac,  $V(r) = -g\delta(x)$ ,  $g > 0$  (puits), pour les comparer aux résultats du problème 15.5. Avec ce potentiel, l'égalité (26.5) devient :

$$\psi_{k_0}(x) = e^{ik_0 x} - \frac{2mg}{\hbar^2} \frac{1}{2ik_0} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik_0|x-x'|} \delta(x') \psi_{k_0}(x') dx',$$

qui donne l'expression :

$$\psi_{k_0}(x) = e^{ik_0 x} + \frac{i\alpha}{1 - i\alpha} e^{ik_0|x|}, \quad \alpha \stackrel{\text{d'f}}{=} \frac{mg}{\hbar^2 k_0} \quad (26.6)$$

soit explicitement :

$$x < 0 : \psi_{k_0}(x) = e^{ik_0x} + \frac{i\alpha}{1-i\alpha} e^{-ik_0x}, \quad x > 0 : \psi_{k_0}(x) = \frac{1}{1-i\alpha} e^{ik_0x};$$

c'est bien très exactement ce qui a été obtenu dans le problème 15.5 par les moyens élémentaires (voir p. 317).

6. Pour obtenir les expressions des coefficients de transmission,  $T$ , et de réflexion,  $R$ , mesurant ce que l'on observe à très grande distance de la cible, il suffit de prendre la forme asymptotique de l'équation intégrale, en distinguant les deux cas  $x \rightarrow \pm\infty$  :

$$x \rightarrow +\infty : \psi_{k_0}(x) \rightarrow e^{ik_0x} + \frac{1}{2ik_0} e^{ik_0x} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ik_0x'} U(x') \psi_{k_0}(x') dx';$$

si  $T$  désigne le coefficient de transmission, et  $\phi_T$  une phase indéterminée à ce stade, on peut poser que le second membre est égal à  $T^{1/2} e^{i\phi_T} e^{ik_0x}$ , d'où :

$$T = \left| 1 + \frac{1}{2ik_0} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ik_0x'} U(x') \psi_{k_0}(x') dx' \right|^2$$

Avec les mêmes arguments, on a :

$$x \rightarrow -\infty : \psi_{k_0}(x) \rightarrow e^{ik_0x} + \frac{1}{2ik_0} e^{-ik_0x} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{+ik_0x'} U(x') \psi_{k_0}(x') dx'.$$

Le premier terme est l'onde incidente libre ; identifiant le second terme avec  $R^{1/2} e^{i\phi_R} e^{-ik_0x}$ , on en déduit le coefficient de réflexion  $R$  sous la forme :

$$R = \left| \frac{1}{2ik_0} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{+ik_0x'} U(x') \psi_{k_0}(x') dx' \right|^2$$

7. La première approximation de Born consiste à remplacer dans l'intégrale  $\psi_{k_0}$  par  $\psi_{k_0}^{(0)}(x) \equiv e^{ik_0x}$ , ce qui revient à traiter le potentiel au premier ordre, plus bas ordre non trivial ; dans ces conditions :

$$T^{1/2} e^{i\phi_T} \simeq 1 + \frac{1}{2ik_0} \int_{-\infty}^{+\infty} U(x') \psi_{k_0}(x') dx' = 1 - i \frac{m}{\hbar^2 k_0} \int_{-\infty}^{+\infty} V(x') \psi_{k_0}(x') dx',$$

$$R^{1/2} e^{i\phi_R} \simeq \frac{1}{2ik_0} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{+2ik_0x'} U(x') dx' = -i \frac{m}{\hbar^2 k_0} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{+2ik_0x'} V(x') dx'.$$

Dans le cas du potentiel  $-g\delta(x)$ , ces formules donnent :

$$T^{1/2} e^{i\phi_T} \simeq 1 + i \frac{mg}{\hbar^2 k_0}, \quad R^{1/2} e^{i\phi_R} \simeq i \frac{mg}{\hbar^2 k_0};$$

c'est bien aussi ce que donnent les formules exactes (26.6), une fois développées au premier ordre en  $\alpha \stackrel{\text{def}}{=} \frac{mg}{\hbar^2 k_0}$ .

8. L'équation intégrale s'applique évidemment aussi au cas des états liés, puisqu'elle n'est qu'une réécriture de l'équation aux valeurs et fonctions propres, nullement tribulaire de la nature des états propres. Pour les états liés, l'énergie est ici négative ; posant  $E = -\frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}$ ,  $k_0 > 0$ , l'équation propre est  $\psi''_{k_0} - k_0^2 \psi_{k_0} = U \psi_{k_0}$ , conduisant à l'équation suivante pour la fonction de Green :

$$G''(x) - k_0^2 G(x) = \delta(x) .$$

Par transformation de Fourier, on en déduit  $-(k^2 + k_0^2)G(k) = 1$ , puis :

$$G(x) = -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{ikx}}{k^2 + k_0^2} dk$$

cette intégrale se calcule immédiatement par résidus, pour donner :

$$G(x, x') = -\frac{1}{2k_0} e^{-k_0|x-x'|}$$

Ce résultat acquis, on obtient l'équation intégrale sous la forme explicite :

$$\psi_{k_0}(x) = \psi_{k_0}^{(0)}(x) - \frac{1}{2k_0} \int_{\mathbb{R}} e^{-k_0|x-x'|} U(x') \psi_{k_0}(x') dx' ;$$

$\psi_{k_0}^{(0)}(x)$  est toujours la solution en l'absence de potentiel, soit une combinaison linéaire  $A_+ e^{ik_0 x} + A_- e^{-ik_0 x}$  ; comme on cherche des états liés  $\psi_{k_0}(x)$  normalisables en module carré, une condition nécessaire est  $\lim_{|x| \rightarrow \infty} \psi_{k_0}(x) = 0$ , conduisant au seul choix possible  $A_+ = A_- = 0$ . Les états liés satisfont donc l'équation :

$$\psi_{k_0}(x) = -\frac{1}{2k_0} \int_{\mathbb{R}} e^{-k_0|x-x'|} U(x') \psi_{k_0}(x') dx'$$

Cette équation apparaît manifestement comme une équation aux modes propres quand on la réécrit comme suit :

$$\int_{\mathbb{R}} e^{-k_0|x-x'|} U(x') \psi_{k_0}(x') dx' = -2k_0 \psi_{k_0}(x) ,$$

exprimant que l'action d'un opérateur linéaire (ici sous forme intégrale) sur une certaine fonction  $\psi_{k_0}$  se réduit à la simple multiplication par le scalaire  $-2k_0$ .

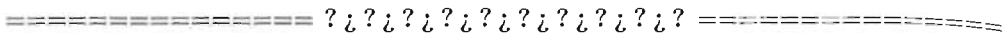
9. Avec  $V(x) = -g\delta(x)$  ( $g > 0$ ), l'équation intégrale ci-dessus est :

$$\psi_{k_0}(x) = \frac{mg}{\hbar^2 k_0} \int_{\mathbb{R}} e^{-k_0|x-x'|} \delta(x') \psi_{k_0}(x') dx' = \frac{mg}{\hbar^2 k_0} e^{-k_0|x|} \psi_{k_0}(0) .$$

On a donc en particulier  $\psi_{k_0}(0) = \frac{mg}{\hbar^2 k_0} \psi_{k_0}(0)$  ;  $\psi_{k_0}(0)$  étant différent de zéro (sinon la solution serait la solution triviale identiquement nulle), il faut  $1 = \frac{mg}{\hbar^2 k_0}$ , équation qui fixe la seule et unique solution liée  $k_0 = \frac{mg}{\hbar^2}$ , d'où l'énergie du seul et unique état lié :  $E_{k_0} = -\frac{mg^2}{2\hbar^2}$ , en accord avec l'un des résultats du problème 15.5 (où la quantité ici notée  $k_0$  (resp.  $E_{k_0}$ ) est notée  $k_b$  (resp.  $E_b$ )). Une fois  $k_0$  déterminé, on a immédiatement  $\psi_{k_0}(x) = e^{-k_0|x|} \psi_{k_0}(0)$ , puis  $\psi_{k_0}(0) = k_0^{1/2}$  par normalisation.



4. Commenter ce résultat, et argumenter physiquement pour comprendre le fait que, indépendamment de l' "infini" introduit par la fonction de Dirac, on trouve une divergence de la section efficace.
5. Calculer effectivement  $f_{k_0}^{(\text{Born})}(\theta)$  pour les potentiels gaussien et de Yukawa. Dans ce dernier cas, examiner la limite  $\mu \rightarrow 0$ .
6. Commenter le signe de  $f_{k_0}^{(\text{Born})}(\theta)$  en fonction du caractère attractif ou répulsif du potentiel.



L'expression à discuter est :

$$f_{k_0}^{(\text{Born})}(\theta) = -\frac{m}{\hbar^2 k_0 \sin \frac{\theta}{2}} \int_0^{+\infty} r V(r) \sin \left( 2k_0 r \sin \frac{\theta}{2} \right) dr \quad ,$$

qui donne l'amplitude de diffusion élastique  $f_{k_0}^{(\text{Born})}(\theta)$  dans la (première) approximation de Born, pour des particules de masse  $m$  et d'énergie  $E_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}$ . Le potentiel  $V(r)$  est supposé central et à courte portée  $a$ . L'amplitude  $f_{k_0}^{(\text{Born})}(\theta)$  est toujours réelle.

1. Dire que l'on est à très basse énergie, c'est dire que le(s) paramètre(s) lié(s) à l'énergie est(sont) très petit(s) devant toute autre grandeur de même nature intrinsèque au problème. Il ne peut s'agir de l'énergie elle-même, sauf qu'elle doit être de toute façon très petite devant les énergies d'excitation de la cible, hypothèse implicite dès que l'on se place dans le cadre d'une collision élastique.

Le paramètre lié à l'énergie est le nombre d'onde  $k_0$  ; la seule longueur disponible est la portée  $a$  du potentiel : la caractéristique d'une collision de basse énergie est donc l'inégalité  $k_0 a \ll 1$ . Dès lors, le sinus présent dans l'intégrale peut être linéarisé et on obtient :

Basse énergie,  $k_0 a \ll 1$  :  $f_{k_0}^{(\text{Born})}(\theta) \simeq -\frac{2m}{\hbar^2} \int_0^{+\infty} r^2 V(r) dr \stackrel{\text{d'éf}}{=} f_0^{(\text{Born})}$

expression où l'angle de diffusion  $\theta$  n'apparaît plus, et permettant de définir l'amplitude à énergie nulle  $f_0^{(\text{Born})}$ . Physiquement, ceci se comprend bien : la particule arrive si lentement qu'elle ne sait plus trop d'où elle vient et le potentiel, étant à symétrie sphérique, ne lui fait sentir aucune direction privilégiée. Par ailleurs, l'intégrale est de l'ordre de  $a^3 V_0$ , où  $V_0$  caractérise l'échelle d'énergie pertinent du puits ; il vient ainsi  $f_0^{(\text{Born})} \sim -\frac{ma^2 V_0}{\hbar^2} a$ , d'où la section efficace à basse énergie, pratiquement indépendante de l'angle :

$$\sigma_{k_0}^{(\text{Born})}(\theta) \sim \left( \frac{ma^2 V_0}{\hbar^2} \right)^2 a^2 \quad (k_0 a \ll 1)$$

On remarque d'emblée que la valeur de la section efficace n'a aucune relation stricte avec le carré du rayon du puits ; visiblement, relativement à la section droite  $a^2$  de celui-ci,  $\sigma_{k_0}^{(\text{Born})}$  peut prendre n'importe quelle valeur suivant la masse des projectiles, la profondeur du puits et, aussi (évidemment) son rayon. La possibilité pour la section efficace d'avoir, à basse énergie, une valeur très différente de la section droite du puits est un effet foncièrement quantique.

2. En introduisant la fonction  $v(x)$  définie plus haut, la formule de Born s'écrit :

$$f_{k_0}^{(\text{Born})}(\theta) = -\frac{ma^2}{\hbar^2 k_0 \sin \frac{\theta}{2}} \int_0^{+\infty} x v(x) \sin \left( \lambda x \sin \frac{\theta}{2} \right) dx, \quad (26.9)$$

avec  $\lambda \stackrel{\text{déf}}{=} 2k_0 a \gg 1$ , exprimant que la collision se fait cette fois à haute énergie. Posant  $X = \lambda x$ , une autre écriture est :

$$f_{k_0}^{(\text{Born})}(\theta) = -\frac{ma^2}{\hbar^2 k_0 \sin \frac{\theta}{2}} \lambda^{-2} \int_0^{+\infty} X v \left( \frac{X}{\lambda} \right) \sin \left( X \sin \frac{\theta}{2} \right) dX, \quad (26.10)$$

Ces deux expressions permettent de discuter le rôle de la portée du potentiel sur le comportement de l'amplitude à haute énergie.

Si le potentiel est à courte portée, l'expression (26.9) montre que seules comptent les valeurs  $x \lesssim 1$  ; comme  $\lambda \gg 1$ , l'intégrale est quasiment nulle en raison des oscillations rapides du sinus, sauf si  $\lambda \sin \frac{\theta}{2} \lesssim 1$ , soit pour les très petites valeurs de  $\theta$  : il n'y a donc pratiquement que de la diffusion vers l'avant, l'amplitude, quand elle n'est pas nulle, étant donnée en ordre de grandeur par l'expression où tous les sinus ont été linéarisés :

$$f_{k_0}^{(\text{Born})}(\theta) \simeq \begin{cases} -\frac{2ma^3}{\hbar^2} \int_0^{+\infty} x^2 v(x) dx & \text{si } \theta \lesssim \frac{1}{k_0 a} \\ 0 & \text{autrement} \end{cases}$$

Au contraire, si la fonction  $v(x)$  est à longue portée, seul compte le comportement local de  $v(x)$  pour  $x \sim 0$ , ce qui autorise à écrire :

$$f_{k_0}^{(\text{Born})}(\theta) = -\frac{2ma^3}{\hbar^2 \lambda^3 \sin \frac{\theta}{2}} \int_0^{+\infty} X \left[ v(0) + \frac{X}{\lambda} v'(0) + \dots \right] \sin \left( X \sin \frac{\theta}{2} \right) dX. \quad (26.11)$$

3. Posant  $\alpha = \sin \frac{\theta}{2}$ , le premier terme du développement (26.11) implique l'intégrale :

$$\int_0^{+\infty} X \sin \alpha X dX = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \int_0^{+\infty} \cos \alpha X dX = -\pi \delta'(\alpha);$$

compte tenu de la définition de  $\alpha$ , on trouve que l'intégrale se comporte essentiellement comme  $2\pi\delta(\theta)$ .

4. Les calculs précédents montrent notamment que, en toute hypothèse sur la portée du potentiel, il n'y a, à haute énergie, que de la diffusion vers l'avant (ce qui était prévisible) ; pour un potentiel à longue portée (voire à portée infinie), et en raison du facteur  $\frac{1}{\sin \frac{\theta}{2}}$ , l'amplitude diverge dans l'approximation de Born.

5. Pour le potentiel gaussien  $V_G(r) = V_0 e^{-(r/a)^2}$ , l'amplitude de Born est :

$$f_{k_0 \text{ Gauss}}^{(\text{Born})}(\theta) = -\frac{ma^2 V_0}{\hbar^2 k_0 \sin \frac{\theta}{2}} \int_0^{+\infty} x e^{-x^2} \sin(2k_0 a x \sin \frac{\theta}{2}) dx ;$$

une intégration par parties donne :

$$f_{k_0 \text{ Gauss}}^{(\text{Born})}(\theta) = -\frac{ma^3 V_0}{\hbar^2} \int_0^{+\infty} e^{-x^2} \cos(2k_0 a x \sin \frac{\theta}{2}) dx .$$

On a  $\int_0^{+\infty} e^{-x^2} \cos \alpha x dx = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2 + i\alpha x} dx = \sqrt{\pi} e^{-\alpha^2/4}$ , d'où :

$$f_{k_0 \text{ Gauss}}^{(\text{Born})}(\theta) = -\frac{\sqrt{\pi} ma^3 V_0}{2\hbar^2} e^{-(k_0 a)^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}}$$

Pour le potentiel de Yukawa, on a :

$$f_{k_0 \text{ Yukawa}}^{(\text{Born})}(\theta) = \frac{ma^2 V_0}{\hbar^2 k_0 \sin \frac{\theta}{2}} \int_0^{+\infty} e^{-\mu x} \sin(2k_0 a x \sin \frac{\theta}{2}) dx ; \quad (26.12)$$

l'intégrale est  $\Im(\mu - 2ik_0 a \sin \frac{\theta}{2})^{-1}$ , donnant :

$$f_{k_0 \text{ Yukawa}}^{(\text{Born})}(\theta) = -\frac{2ma^3 V_0}{\hbar^2} \frac{1}{\mu^2 + (2k_0 a \sin \frac{\theta}{2})^2}$$

Dans ces deux cas précis, la portée du potentiel est clairement finie : elle vaut  $a$  pour le potentiel gaussien,  $\frac{a}{\mu}$  pour le potentiel de Yukawa. On retrouve bien notamment que, à haute énergie, d'une part il n'y a pratiquement que de la diffusion vers l'avant, d'autre part que l'amplitude en  $\theta = 0$  est finie.

La limite  $\mu \rightarrow 0$  reproduit le potentiel Coulombien, pour lequel on trouve donc :

$$f_{k_0 \text{ Coulomb}}^{(\text{Born})}(\theta) = -\frac{2ma^3 V_0}{\hbar^2} \frac{1}{(2k_0 a \sin \frac{\theta}{2})^2} .$$

Une fois cette limite prise, la portée du potentiel est infinie, et on voit clairement que l'amplitude calculée dans la première approximation de Born diverge aux petits angles. De toute évidence, cette anomalie n'est pas propre à l'approximation mais à la considération d'un potentiel sans écrantage, qui est une vue de l'esprit. Par ailleurs, on ne doit pas non plus suspecter que l'approche non-relativiste est en cause, au motif que les petits angles correspondent aux hautes énergies : le calcul classique ( $\hbar = 0$ ) relativiste de Mott (voir éq. (I-8.14)) présente la même pathologie.

6. Le signe de  $f_{k_0}^{(\text{Born})}(\theta)$  est négatif si le potentiel est répulsif ( $V_0 > 0$ ), positif pour un potentiel attractif, quelle que soit l'énergie des projectiles. On retrouve bien sur ces deux cas particuliers le fait que l'amplitude est quasi-isotrope à très basse énergie, et qu'à haute énergie, elle est quasi-nulle sauf pour les très petits angles :  $\theta \lesssim 1/(k_0 a)$  pour le cas gaussien,  $\theta \lesssim \mu/(k_0 a)$  pour le potentiel de Yukawa.



2. Le vecteur  $\vec{\nabla}$  peut s'écrire comme suit, relativement aux trois vecteurs unitaires  $\vec{i}_u$  ( $u = x, y, z$ ) d'un repère orthonormé :

$$\vec{\nabla} = \vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\phi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} + \vec{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} ,$$

avec  $\vec{e}_r = \cos \phi \sin \theta \vec{i}_x + \sin \phi \sin \theta \vec{i}_y + \cos \theta \vec{i}_z$ ,  $\vec{e}_\phi = -\sin \phi \vec{i}_x + \cos \phi \sin \theta \vec{i}_y$  et  $\vec{e}_\theta = \cos \phi \cos \theta \vec{i}_x + \sin \phi \cos \theta \vec{i}_y - \sin \theta \vec{i}_z$ .

Écrivant :

$$(E_2 - E_1)R_{E_1 l} R_{E_2 l} Y_{l m_1}^* Y_{l m_2} +$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla} \cdot [R_{E_1 l} Y_{l m_1}^* \vec{\nabla} (R_{E_2 l} Y_{l m_2}) - (\vec{\nabla} R_{E_1 l} Y_{l m_1}^*) R_{E_2 l} Y_{l m_2}] = 0 ,$$

et utilisant les développements du gradient, un calcul un peu laborieux donne :

$$(E_2 - E_1)R_{E_1 l} R_{E_2 l} + \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{2}{r} [R_{E_1 l} R'_{E_2 l} - R'_{E_1 l} R_{E_2 l}] + R_{E_1 l} R''_{E_2 l} - R''_{E_1 l} R_{E_2 l} \right\} = 0 ;$$

Le terme entre accolades est égal à  $\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} [r^2 (R_{E_1 l} R'_{E_2 l} - R'_{E_1 l} R_{E_2 l})]$ , d'où la relation à démontrer :

$$(E_2 - E_1)R_{E_1 l}(r)R_{E_2 l}(r) + \frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{d}{dr} \left\{ r^2 [R_{E_1 l}(r)R'_{E_2 l}(r) - R'_{E_1 l}(r)R_{E_2 l}(r)] \right\} = 0 .$$

Une autre façon d'établir cette égalité, plus rapide d'ailleurs, consiste à partir de l'équation satisfaite par chaque fonction radiale :

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2} (2rR'_{E_1 l} + r^2 R''_{E_1 l}) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} R_{E_1 l} = E_1 R_{E_1 l} ,$$

de multiplier membre à membre par l'autre fonction  $R_{E_2 l}$  et de retrancher membre à membre. On obtient ainsi :

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2} [R_{E_1 l} (2rR'_{E_2 l} + r^2 R''_{E_2 l}) - R_{E_2 l} (2rR'_{E_1 l} + r^2 R''_{E_1 l})] = (E_2 - E_1)R_{E_1 l} R_{E_2 l} ;$$

on remarque ensuite que le crochet n'est autre que  $\frac{d}{dr} [r^2 (R_{E_1 l} R'_{E_2 l} - R'_{E_1 l} R_{E_2 l})]$ .

3. Partant de :

$$\frac{d}{dr} \left\{ r^2 [R_{E_1 l}(r)R'_{E_2 l}(r) - R'_{E_1 l}(r)R_{E_2 l}(r)] \right\} = -\frac{2m(E_2 - E_1)}{\hbar^2} r^2 R_{E_1 l}(r)R_{E_2 l}(r) ,$$

une intégration de cette égalité entre 0 et  $a$  donne :

$$a^2 [R_{E_1 l}(a)R'_{E_2 l}(a) - R'_{E_1 l}(a)R_{E_2 l}(a)] = -\frac{2m(E_2 - E_1)}{\hbar^2} \int_0^a r^2 R_{E_1 l}(r)R_{E_2 l}(r) dr ;$$

revenant à la définition  $\beta_l \stackrel{\text{déf}}{=} a \frac{R'_{E l}}{R_{E l}}$  (voir (II-26.88)), la division membre à membre par  $a R_{E_1 l}(a)R_{E_2 l}(a)$  donne l'égalité cherchée :

$$\beta_l(E_2) - \beta_l(E_1) = -\frac{2m(E_2 - E_1)}{\hbar^2 a R_{E_1 l}(a)R_{E_2 l}(a)} \int_0^a R_{E_1 l}(r)R_{E_2 l}(r)r^2 dr$$

4. D'après le résultat précédent, on a :

$$\frac{\beta_l(E_2) - \beta_l(E_1)}{(E_2 - E_1)} = -\frac{2m}{\hbar^2 a R_{E_1 l}(a) R_{E_2 l}(a)} \int_0^a R_{E_1 l}(r) R_{E_2 l}(r) r^2 dr ;$$

prenant maintenant la limite  $E_1 \rightarrow E_2 \equiv E$ , le premier membre donne la dérivée  $\frac{d\beta_l(E)}{dE}$ , cependant que le second membre tend vers  $-\frac{2m}{\hbar^2 a R_{E l}^2(a)} \int_0^a R_{E l}^2(r) r^2 dr < 0$  :

$$\boxed{\frac{d\beta_l(E)}{dE} < 0}$$

La quantité  $\beta_l(E)$  est bien une fonction monotone décroissante de l'énergie  $E$ .

## 26.5 Diffusion de l'onde S par un puits carré

Il s'agit d'illustrer en détails certains résultats de ce chapitre pour le puits carré sphérique  $V(r) = -V_0$  si  $r \leq a$ ,  $V(r) = 0$  si  $r > a$ . La fonction de Bessel sphérique  $l=0$  est  $j_0(\rho) = \frac{\sin \rho}{\rho}$ .

On pose  $K \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E_0 + V_0)} \equiv \sqrt{k_0^2 + K_0^2}$ , où  $E_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}$  est l'énergie des projectiles.

1. Écrire l'expression de la dérivée  $\beta_0$ .
2. Quelles sont les fonctions de Hankel  $h_0^{(\pm)}(\rho)$  ?
3. Trouver le déphasage  $\xi_0$  défini en (II-26.92).
4. Combien vaut la dérivée logarithmique  $B_0^{(+)}$  apparaissant dans (II-26.93) ? Trouver les paramètres  $\Delta_0$  et  $\gamma_0$  définis par (II-26.94).
5. En déduire l'amplitude de diffusion  $f^S(\theta)$ , puis la section efficace  $\sigma^S(\theta)$ .
6. Montrer que, à basse énergie :

$$\sigma^S(\theta) \simeq \left( \frac{\tan K_0 a}{K_0 a} - 1 \right)^2 . \quad (26.15)$$

À l'opposé, comment varie  $\sigma^S(\theta)$  à haute énergie ?

7. On définit<sup>2</sup> la *longueur de diffusion*  $l_{\text{diff}}$  comme :

$$l_{\text{diff}} \stackrel{\text{def}}{=} - \lim_{k_0 \rightarrow 0} \frac{\delta_0}{k_0} . \quad (26.16)$$

Étudier son signe, et faire le rapprochement avec la condition d'existence d'états liés du puits<sup>3</sup>.

<sup>2</sup>Suivant le contexte et les auteurs,  $l_{\text{diff}}$  est parfois définie avec le signe contraire.

<sup>3</sup>Ce résultat est général : pour un potentiel à symétrie sphérique, la longueur de diffusion ainsi définie est négative s'il n'existe aucun état lié de type S ( $l=0$ ) ([41], p. 178).



5. L'amplitude de diffusion  $f^S(\theta)$  est égale à  $\frac{1}{k_0} e^{i\delta_0} \sin \delta_0 = \frac{1}{2ik_0} (e^{2i\delta_0} - 1)$ . Reportant l'expression ci-dessus de  $e^{2i\delta_0}$ , on trouve après quelques manipulations :

$$f^S = \left( \frac{1}{K \cot Ka - ik_0} - \frac{1}{k_0} e^{ik_0 a} \sin k_0 a \right) e^{-2ik_0 a}$$

Cette amplitude est indépendante de  $\theta$  puisqu'il s'agit de l'onde S ( $l = 0$ ). Avec  $\varepsilon \stackrel{\text{def}}{=} \frac{k_0}{K_0}$  ( $\varepsilon^2$  mesure l'énergie incidente des projectiles relativement à la profondeur du puits) et  $\lambda = K_0 a$ , qui incorpore la masse des projectiles, l'amplitude dans les bonnes unités est :

$$\frac{1}{a} f^S = \frac{1}{\lambda} \left( \frac{1}{\sqrt{1 + \varepsilon^2} \cot(\lambda \sqrt{1 + \varepsilon^2}) - i\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon} e^{i\varepsilon \lambda} \sin \varepsilon \lambda \right) e^{-2i\varepsilon \lambda} .$$

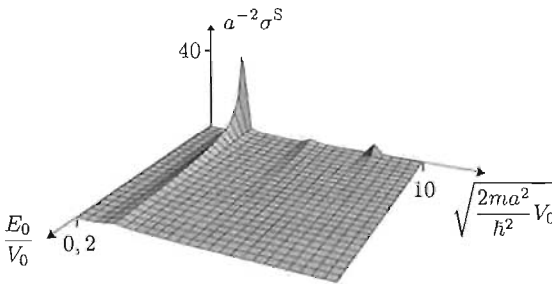


Figure 26.2: Section efficace différentielle  $\sigma^S$  pour le puits carré ; les résonances à basse énergie sont nettement visibles.

La section efficace  $\sigma^S$  (différentielle, mais évidemment indépendante de l'angle) est :

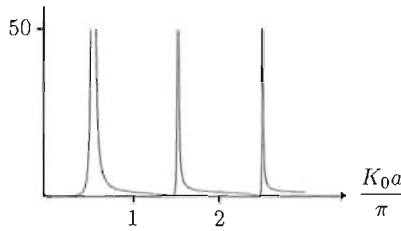
$$\sigma^S = \frac{1}{K_0^2} \left| \frac{1}{\sqrt{1 + \varepsilon^2} \cot(K_0 a \sqrt{1 + \varepsilon^2}) - i\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon} e^{iK_0 a \varepsilon} \sin(K_0 a \varepsilon) \right|^2 ,$$

dont l'expression développée manque d'élégance ; elle est tracée sur la figure 26.2. La section efficace totale est égale à  $4\pi\sigma^S$ .

6. La limite basse énergie de l'amplitude est  $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{a} f^S = \frac{1}{\lambda} \left( \frac{1}{\cot \lambda} - \lambda \right)$ , qui est positive (le potentiel est attractif) et donne :

$$\sigma^S(E_0 = 0) = a^2 \left( \frac{1}{K_0 a} \tan K_0 a - 1 \right)^2$$

La section efficace diverge pour  $K_0 a = (2n + 1)\frac{\pi}{2}$  (voir fig. 26.3), image extrême des résonances de basse énergie, le puits dans cette limite étant perçu comme infiniment profond.


 Figure 26.3: Section efficace différentielle  $\sigma^S$  à énergie nulle pour le puits carré.

À l'opposé, à haute énergie, on a :

$$|f^S| \simeq \frac{1}{K_0} \left| \frac{1}{(1-i)\varepsilon} - \frac{\sin 2\varepsilon\lambda}{2\varepsilon} + \frac{i}{2\varepsilon} (\cos 2\varepsilon\lambda - 1) \right| ,$$

d'où, après calcul :

$$\sigma^S(E_0 \gg V_0) \simeq \frac{1}{2k_0^2} (1 + 4 \sin^2 k_0 a - \sin 2k_0 a) \propto \frac{1}{E_0}$$

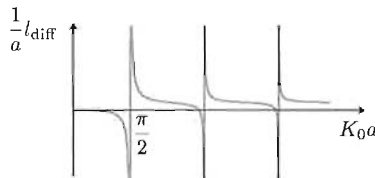
7. La longueur de diffusion est définie<sup>5</sup> comme  $l_{\text{diff}} \stackrel{\text{déf}}{=} -\lim_{k_0 \rightarrow 0} \frac{\delta_0}{k_0}$ . Repartant de (26.17), et développant les deux membres en puissances de  $k_0$ , il vient :

$$1 + 2i \left( \frac{d\delta(k_0)}{dk_0} \right)_0 k_0 + \dots = \left[ 1 + \frac{2ik_0}{K_0 \cot K_0 a} + \mathcal{O}(k_0^2) \right] \left[ 1 - 2ik_0 a + \mathcal{O}(k_0^2) \right] ,$$

d'où :

$$l_{\text{diff}} \equiv - \left( \frac{d\delta(k_0)}{dk_0} \right)_0 = a \left( 1 - \frac{\tan K_0 a}{K_0 a} \right)$$

Pour un puits peu profond et étroit ( $K_0 a < \frac{\pi}{2}$ ), la longueur de diffusion est négative. Elle devient positive pour  $K_0 a = \frac{\pi}{2} + 0$ , qui correspond au seuil d'apparition d'états liés de type S ( $l = 0$ ), voir éq. (II-19.106).


 Figure 26.4: Longueur de diffusion  $l_{\text{diff}}$  pour le puits carré..

<sup>5</sup>La longueur  $l_{\text{diff}}$  est parfois définie avec le signe contraire.

8. Pour  $K_0 = (2n + 1)\frac{\pi}{2a}$ , la longueur de diffusion est infinie. Compte tenu de la relation entre amplitude et déphasage,  $f_{k_0}^S = \frac{1}{k_0} e^{i\delta_0(k_0)} \sin \delta_0(k_0)$ , on a :

$$f_{k_0}^S = \frac{1}{2ik_0} [e^{-2il_{\text{diff}}k_0 + \mathcal{O}(k_0^2)} - 1] = -l_{\text{diff}} + \mathcal{O}(k_0) ;$$

la section efficace à basse énergie est donc simplement  $l_{\text{diff}}^2$ , d'où l'intérêt de la notion de longueur de diffusion : pour un puits très profond, et pour des projectiles de petite énergie, elle donne directement la composante sphérique de la section efficace différentielle  $\sigma^S$  qui, juste multipliée par  $4\pi$ , donne la contribution S à la section efficace totale. Cette composante représente l'essentiel de la vraie section efficace totale pourvu que les déphasages  $\delta_l(k_0)$  décroissent assez vite avec  $l$ .

9. L'approximation linéaire de la dérivée logarithmique consiste à poser, au voisinage de toute énergie donnée  $E_i$ ,  $\beta_l(E_0) \simeq \beta_l(E_i) + \beta'_l(E_i)(E_0 - E_i)$ , où  $\beta'_l(E_i) < 0$  puisqu'il s'agit d'une fonction décroissante de l'énergie. Pour l'onde S, cette approximation s'écrit  $\beta_0(E_0) \simeq b - b'E_0$ , avec  $b' > 0$  et les relations précises  $b = \beta_0(E_i) - E_i\beta'_0(E_i)$ ,  $b' = -\beta'_0(E_i)$ . Le calcul de la dérivée de  $\beta_0(E_0) = Ka \cot Ka - 1$  peut se faire comme suit :

$$\frac{d\beta_0}{dE_0} = \frac{d\beta_0}{dK} \frac{dK}{dk_0} \frac{dk_0}{dE_0} = a \left( \cot Ka - \frac{Ka}{\sin Ka} \right) \frac{k_0}{\sqrt{k_0^2 + K_0^2}} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{1}{2\sqrt{E_0}} .$$

Les énergies des résonances étant  $E_r = -V_0 + (2n + 1)^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2}$ ,  $K(E_r) = (n + \frac{1}{2})\frac{\pi}{a}$ ,  $\beta_0(E_r) = -1$  et  $(\frac{d\beta_0}{dE_0})_{E_r} = -\frac{2ma^2}{\hbar^2}$ . Près d'une résonance, l'approximation linéaire s'écrit ici  $E_0 \sim E_r$  :  $\beta_0(E_0) \simeq -1 - \frac{2ma^2}{\hbar^2}(E_0 - E_r)$ . L'équation (II-26.96) prend alors la forme spécifique :

$$e^{2i(\delta_0 - \xi_0)} \simeq \frac{-1 - \frac{2ma^2}{\hbar^2}(E_0 - E_r) - \Delta_0 + i\gamma_0}{-1 - \frac{2ma^2}{\hbar^2}(E_0 - E_r) - \Delta_0 - i\gamma_0} ;$$

on a trouvé plus haut  $\Delta_0 = -1$ ,  $\gamma_0 = k_0a$  et  $\xi_0 = -k_0a$ , d'où :

$$e^{2i(\delta_0 + k_0a)} \simeq \frac{E_0 - E_r - i\frac{\hbar^2 k_0}{2ma}}{E_0 - E_r + i\frac{\hbar^2 k_0}{2ma}} \equiv \frac{E_0 - E_r - i\frac{\hbar\Gamma}{2}}{E_0 - E_r + i\frac{\hbar\Gamma}{2}} = e^{-2i \text{Arctg} \frac{\hbar\Gamma}{2(E_0 - E_r)}} , \quad \Gamma \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar k_0}{ma} .$$

10. L'approximation linéaire précédente donne pour  $\sigma^S$  :

$$\sigma^S = \frac{1}{k_0^2} |e^{i\delta_0} \sin \delta_0|^2 \simeq \frac{1}{k_0^2} \sin^2 \left[ \text{Arctg} \frac{\hbar\Gamma}{2(E_0 - E_r)} + k_0a \right] ;$$

utilisant  $\sin(\text{Arctg}x) = \frac{x}{\sqrt{1+x^2}}$  et  $\cos(\text{Arctg}x) = \frac{1}{\sqrt{1+x^2}}$ , il vient :

$$\sigma^S \simeq \frac{1}{k_0^2} \frac{\left(\frac{\hbar\Gamma}{2}\right)^2 \cos^2 k_0a + \hbar\Gamma(E_0 - E_r) \sin k_0a \cos k_0a + (E_0 - E_r)^2 \sin^2 k_0a}{(E_0 - E_r)^2 + \left(\frac{\hbar\Gamma}{2}\right)^2} .$$

Cette expression exhibe la variation résonnante de la section efficace quand les projectiles ont une énergie  $E_0$  proche de  $E_r$ , dans l'hypothèse bien sûr où  $\cos k_0 a$  n'est pas trop petit. Dans ces conditions, les deuxième et troisième termes du numérateur ne comptent guère (ils s'amulent en  $E_0 = E_r$ ), et on a alors approximativement :

$$\sigma^S \simeq \frac{\cos^2 k_0 a}{k_0^2} \frac{(\frac{\hbar\Gamma}{2})^2}{(E_0 - E_r)^2 + (\frac{\hbar\Gamma}{2})^2}$$

qui donne une résonance strictement lorentzienne de largeur totale  $\hbar\Gamma$ . D'un autre côté, et en rapport avec le commentaire juste après (II-26.98), la résonance peut être complètement effacée si, au contraire, le déphasage  $k_0 a$  est voisin de  $(2n + 1)\pi$  ; comme mentionné alors, l'interprétation des résonances de diffusion (et/ou leur absence) relève en général d'une analyse assez délicate et plutôt subtile.

## 26.6 Approximation de Born pour le puits carré

Soit le potentiel  $V(r) = -V_0$  si  $r < a$ ,  $V(r) = 0$  si  $r > a$ . Trouver la section efficace différentielle  $\sigma_d(\theta)$  dans la première approximation de Born ; tracer sa variation en fonction de  $\theta$ .

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

Pour le potentiel "carré"  $V(r) = -V_0$  si  $r < a$ ,  $V(r) = 0$  si  $r > a$ , l'amplitude à l'approximation de Born est  $f_{k_0}^{(Born)}(\theta) = +\frac{mV_0}{2\hbar^2 q} \int_0^a r \sin qr \, dr$ , où a été introduit le transfert de moment résultant de la collision élastique  $q \stackrel{\text{def}}{=} 2k_0 \sin \frac{\theta}{2}$ . On a :

$$f_{k_0}^{(Born)}(\theta) = +\frac{mV_0}{2\hbar^2 q^3} \int_0^{qa} X \sin X \, dX = \frac{mV_0}{2\hbar^2 q^3} (\sin qa - qa \cos qa) .$$

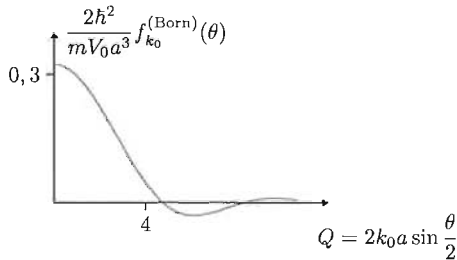


Figure 26.5: Pour le puits carré sphérique, variation de l'amplitude en fonction du transfert de moment  $Q = qa$ .



L'identification avec le potentiel d'une cible ponctuelle chargée  $q_1$ , avec un projectile de charge  $q_2$  donne  $V_0 \frac{a}{r} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$  ; faisant apparaître l'énergie  $E_0$  des projectiles :

$$f_{k_0 \text{ Coulomb}}^{(\text{Born})}(\theta) = -\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 4E_0} \frac{1}{\sin^2 \frac{\theta}{2}}$$

dont le module carré donne très précisément... la section efficace exacte de Rutherford calculée classiquement (voir éq. (I-3.51)) :

$$\sigma_{\text{Coulomb}}^{(\text{Born})}(\theta) = \left| f_{k_0 \text{ Coulomb}}^{(\text{Born})}(\theta) \right|^2 = \frac{(q_1 q_2)^2}{16(4\pi\epsilon_0)^2 E_0^2} \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \equiv \sigma_{\text{Rutherford}}(\theta)$$

Cette heureuse coïncidence ne tient pas pour les amplitudes :  $f_{\text{Coulomb}}^{(\text{exacte})} \neq f_{\text{Coulomb}}^{(\text{Born})}$ , mais la distinction n'apparaît que dans un facteur de phase, lequel s'efface quand on prend les modules carrés pour obtenir la section efficace (pour une discussion récente voir [40]).

## 26.8 Approximation de Born pour le potentiel de Yukawa

Dans l'approximation de Born, trouver les sections efficaces différentielle et totale pour le potentiel  $V(r) = -\frac{g}{r} e^{-\lambda r}$ . La section efficace totale est-elle finie ? Retrouver le potentiel Coulombien à la limite.

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

Le calcul de l'amplitude a été fait dans le problème 26.3 (voir (26.12)) ; dans les notations en cours, le résultat s'écrit :

$$f_{k_0 \text{ Yukawa}}^{(\text{Born})}(\theta) = \frac{2mg}{\hbar^2} \frac{1}{\lambda^2 + (2k_0 \sin \frac{\theta}{2})^2}$$

d'où l'on déduit la section efficace différentielle :

$$\sigma_{k_0 \text{ Yukawa}}^{(\text{Born})}(\theta) = \frac{m^2 g^2}{4\hbar^4 k_0^4} \frac{1}{\left[ \left( \frac{\lambda}{2k_0} \right)^2 + \sin^2 \frac{\theta}{2} \right]^2}$$

$$\sigma_{k_0 \text{ Yukawa}}^{(\text{Born})} = \int \sigma_{k_0 \text{ Yukawa}}^{(\text{Born})}(\theta) d\Omega = 2\pi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \sigma_{k_0 \text{ Yukawa}}^{(\text{Born})}(\theta) ;$$

l'intégrale se calcule sans peine puisqu'elle s'écrit  $8\pi \int_0^\pi d(-\cos \theta) (1 + \frac{\lambda^2}{2k_0^2} - \cos \theta)^{-2}$  ; elle est finie pourvu que  $\lambda \neq 0$ . On trouve finalement :

$$\sigma_{k_0 \text{ Yukawa}}^{(\text{Born})} = \frac{8\pi m^2 g^2}{\hbar^4} \frac{1}{\lambda^2 (\lambda^2 + 4k_0^2)}$$

La section efficace totale est finie à toute énergie ; la limite  $\lambda \rightarrow 0$  restitue la section différentielle de Rutherford, et son inévitable divergence pour la section efficace totale.

## 26.9 Densité en champ moyen pour un gaz d'électrons

Soit un gaz de  $N$  électrons confinés dans une boîte cubique de côté  $L$ . On admet que, dans une étape préalable, on a traité l'interaction entre électrons par une procédure de type champ moyen, permettant de définir l'énergie potentielle moyenne d'un électron dans le champ des autres, soit  $V(\vec{r})$ . Dans la suite, on décrit la dynamique du gaz en traitant, dans l'approximation de Born, la diffusion d'un électron sur le champ effectif créé par les autres.

1. Montrer que la fonction d'onde<sup>6</sup>  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  d'un électron d'énergie  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  satisfait l'équation intégrale :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = L^{-3/2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')} V(\vec{r}') \psi_{\vec{k}}(\vec{r}') d^3 r' . \quad (26.18)$$

2. Expliquer pourquoi la densité électronique est donnée par l'expression :

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{k \leq k_F} \psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) . \quad (26.19)$$

Préciser qualitativement le sens du nombre d'onde noté  $k_F$ .

3. Dans la suite, on se restreint à la première approximation de Born. Écrire l'équation intégrale satisfaite par  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ .
4. Montrer que, à cet ordre, la densité est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 - L^{-3} \frac{m}{\pi\hbar^2} \left[ \sum_{k \leq k_F} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} I(\vec{k}) + \text{c.c.} \right] , \quad (26.20)$$

où  $I(\vec{k})$  est une certaine intégrale à préciser, et  $\rho_0 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{N}{L^3}$ .

5. Effectuer la substitution  $L^{-3} \sum_{k \leq k_F} \rightarrow \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\|\vec{k}\| \leq k_F} d^3 k$  pour obtenir  $\rho(\vec{r})$  sous la forme :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 - \frac{m}{\pi\hbar^2} \int \frac{1}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} V(\vec{r}') \Omega(\|\vec{r} - \vec{r}'\|) d^3 r' . \quad (26.21)$$

6. Calculer explicitement l'intégrale définissant la fonction  $\Omega(\|\vec{r} - \vec{r}'\|)$ , et montrer qu'elle s'exprime à l'aide de la fonction de Bessel sphérique  $j_1(x) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{x^2} (\sin x - x \cos x)$ .
7. On pose  $E_0 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar^2}{2m} \rho_0^{2/3}$  et on admet<sup>7</sup> que  $k_F$  est proportionnel à  $\rho_0^{1/3}$ . En déduire que la densité  $\rho(\vec{r})$  est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 \left[ 1 - \frac{C}{E_0} \rho_0^{1/3} \int \frac{j_1(2k_F \|\vec{r} - \vec{r}'\|)}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|^2} V(\vec{r}') d^3 r' \right] , \quad (26.22)$$

où  $C$  est un certain nombre.

<sup>6</sup>Il s'agit en fait d'une orbitale.

<sup>7</sup>Pouvez-vous en trouver une brève justification ?

8. Montrer que loin du point  $\vec{r}$  à l'échelle  $(2k_F)^{-1}$ , l'effet du potentiel est atténué par un facteur  $\sim \frac{\cos 2k_F \|\vec{r} - \vec{r}'\|}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|^3}$  (oscillations de Friedel).

===== ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? =====

1. L'équation intégrale :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = L^{-3/2} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} e^{i\vec{k}\|\vec{r} - \vec{r}'\|} V(\vec{r}') \psi_{\vec{k}}(\vec{r}') d^3r'$$

est juste la version intégrée de l'équation aux valeurs propres  $H\psi_{\vec{k}} = E\psi_{\vec{k}}$  avec  $E = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$ , le noyau intégral étant la fonction de Green dans  $\mathbb{R}^3$  (voir éq. (II-26.29)).  $H$  est ici le Hamiltonien d'un électron dans le champ moyen des autres, soit  $\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})$ ; la dépendance spatiale de  $V(\vec{r})$  signifie que l'effet des autres électrons sur l'un d'entre eux n'est pas invariant de translation : ceci peut résulter, par exemple, de l'effet attracteur d'une impureté localisée provoquant autour de celle-ci une accumulation de densité électronique. L'effet répulsif du potentiel effectif crée une lacune de densité au voisinage du défaut ponctuel (voir fig. 26.7).

2. La densité électronique est la moyenne de l'opérateur  $D(\vec{r}; \{\vec{r}_i\}) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$  dans l'état à  $N$  particules considéré. Comme il s'agit d'une théorie de type champ moyen, la fonction d'onde  $\Psi$  est un déterminant de Slater construit sur des spin-orbitales  $\psi_{\vec{k}} \otimes |\uparrow\rangle$  et  $\psi_{\vec{k}} \otimes |\downarrow\rangle$ , remplissant les états, par ordre d'énergie croissante, jusqu'à épuisement du stock des  $N$  électrons. L'état occupé le plus haut en énergie est indexé par  $k_F$ .

La densité est donc  $\rho(\vec{r}) = \langle \Psi | D(\vec{r}) | \Psi \rangle$ ; en écrivant  $|\Psi\rangle = \sqrt{N!} Y_A \prod_k |\psi_k\rangle \otimes |s\rangle$ , et en procédant comme dans le chapitre 22, on trouve sans peine :

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{k \leq k_F} \psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

le facteur 2 venant du spin, les deux spin-orbitales  $|\psi_k\rangle \otimes |s\rangle$ ,  $s = \uparrow, \downarrow$  donnant la même contribution.

3. Dans la première approximation de Born, on remplace  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}')$  dans l'intégrale par la fonction d'un électron en l'absence d'interaction, c'est-à-dire une onde plane normalisée dans une grande boîte,  $L^{-3/2} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}'}$ . L'équation intégrale satisfaite par  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  est ainsi :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = L^{-3/2} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} - \frac{m}{2\pi\hbar^2 L^{3/2}} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} e^{i\vec{k}\|\vec{r} - \vec{r}'\|} V(\vec{r}') e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}'} d^3r'$$

4. À cet ordre, l'orbitale  $\psi_{\vec{k}}$  est :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = L^{-3/2} \left( e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} I \right), \quad I(\vec{k}) \stackrel{\text{def}}{=} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} e^{i\vec{k}\|\vec{r} - \vec{r}'\|} V(\vec{r}') e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}'} d^3r' ;$$

la densité est alors  $\rho(\vec{r}) = 2L^{-3} \sum_{k \leq k_F} \left( e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} I^* \right) \left( e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} I \right)$ , soit<sup>8</sup> :

$$\rho(\vec{r}) = 2L^{-3} \sum_{k \leq k_F} 1 - 2L^{-3} \frac{m}{2\pi\hbar^2} \sum_{k \leq k_F} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} I(\vec{k}) + \text{c.c.} + \mathcal{O}(V^2) .$$

La première somme donne la moitié du nombre  $N$  de fermions, d'où :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{N}{L^3} - \frac{m}{\pi\hbar^2 L^3} \left[ \sum_{k \leq k_F} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} I(\vec{k}) + \text{c.c.} \right]$$

$\rho_0 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{N}{L^3}$  est la densité du gaz homogène.

5. Faisant maintenant la substitution habituelle  $\sum_{\vec{k}} \rightarrow \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int d^3k$ , il vient :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{N}{L^3} - \frac{m}{8\pi^4\hbar^2} \int_{k \leq k_F} d^3k \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} e^{i\vec{k} \cdot \|\vec{r} - \vec{r}'\|} V(\vec{r}') e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} d^3r' + \text{c.c.} .$$

Échangeant l'ordre des intégrations, on obtient :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{N}{L^3} - \frac{m}{8\pi^4\hbar^2} \int_{\mathbb{R}^3} d^3r' \frac{V(\vec{r}')}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} \Omega(\|\vec{r} - \vec{r}'\|)$$

où  $\Omega(\|\vec{r} - \vec{r}'\|) \stackrel{\text{def}}{=} \int_{k \leq k_F} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} e^{i\vec{k} \cdot \|\vec{r} - \vec{r}'\|} d^3k + \text{c.c.}$

6. Il s'agit maintenant de calculer la quantité  $\Omega(r) \stackrel{\text{def}}{=} 2\Re \int_{k \leq k_F} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{ikr} d^3k$ ,  $r = \|\vec{r}\|$ . L'intégrale contenant le produit scalaire  $\vec{k} \cdot \vec{r}$ , elle est invariante par rotation et on peut la calculer en faisant un choix particulier du repère pour  $\vec{k}$  relativement au vecteur  $\vec{r}$ , qui est donné ; prenant Oz le long de  $\vec{r}$ , il vient :

$$\Omega(r) = 2\Re \int_0^{k_F} k^2 dk e^{ikr} \int_0^\pi \sin \theta d\theta e^{i\cos \theta} \int_0^{2\pi} d\phi ;$$

l'intégrale sur  $\phi$  donne  $2\pi$ , celle sur  $\theta$  est égale à  $\frac{2}{kr} \sin kr$ . Il reste :

$$\Omega(r) = \frac{8\pi}{r} \Re \int_0^{k_F} k dk \sin kr e^{ikr} = \frac{8\pi}{r^3} \int_0^{k_F r} X \sin X \cos X dX ;$$

l'intégrale vaut  $-\frac{1}{4} k_F r \cos 2k_F r + \frac{1}{8} \sin 2k_F r$ , d'où finalement :

$$\Omega(r) = \frac{\pi}{r^3} (-2k_F r \cos 2k_F r + \sin 2k_F r) \equiv \frac{\pi(2k_F)^2}{r} j_1(2k_F r)$$

<sup>8</sup>c.c. désigne la quantité complexe conjuguée de celle qui précède.

7. La densité, dans l'approximation de Born, a donc pour expression :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 - \frac{mk_F^2}{2\pi^3\hbar^2} \int_{\mathbb{R}^3} d^3r' \frac{V(\vec{r}')}{\|\vec{r}' - \vec{r}\|^2} j_1(2k_F\|\vec{r}' - \vec{r}\|) .$$

En l'absence d'interaction entre les électrons, les orbitales sont des ondes planes proportionnelles à  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ , d'énergie propre égale à  $\frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}$ . Dans l'espace  $\mathbb{R}^3$  discrétisé avec des conditions cycliques dans une grande boîte cubique de côté  $L$ , chaque état de  $\vec{k}$  donné est un petit cube de côté  $(\frac{2\pi}{L})^3$ . Quand on remplit chaque état  $\vec{k}$  de deux électrons de spins contraires, on remplit peu à peu une certaine sphère ; une fois épuisé le stock des  $N$  électrons, cette sphère a par définition un rayon égal à  $k_F$ , et contient donc  $(4\pi/3)k_F^3/(2\pi/L)^3$  petits cubes. Comme on peut mettre deux fermions dans chacun de ceux-ci, on a l'égalité  $2\left(\frac{4\pi}{3}\frac{k_F^3}{(2\pi)^3}\right) = N$  soit  $k_F = (3\pi^2)^{1/3}\rho_0^{1/3}$ .

Avec  $E_0 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar^2}{2m}\rho_0^{2/3}$ , la densité  $\rho(\vec{r})$  est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 \left[ 1 - \frac{3^{2/3}}{4\pi^{5/3}} \frac{\rho_0^{1/3}}{E_0} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{j_1(2k_F\|\vec{r}' - \vec{r}\|)}{\|\vec{r}' - \vec{r}\|^2} V(\vec{r}') d^3r' \right]$$



Figure 26.7: Oscillations de Friedel : à gauche, tracé numérique de  $\delta\rho$ , (26.23). À droite, image par microscope à effet tunnel de la surface d'un métal autour d'une impureté.

8.  $a$  étant l'ordre de grandeur de la portée du potentiel, si  $k_F^{-1} \gg a$ , on peut écrire :

$$\delta\rho \stackrel{\text{def}}{=} \rho(r) - \rho_0 \simeq -\frac{3^{2/3}}{4\pi^{5/3}} \frac{\rho_0^{4/3} a^3 \bar{V}}{E_0} \frac{j_1(2k_F r)}{r^2} \quad (26.23)$$

où  $\bar{V}$  est la moyenne (spatiale) de  $V(\vec{r})$ . Il en résulte qu'à grande distance,  $r \gg k_F^{-1}$ , on a<sup>9</sup> :

$$\delta\rho \propto \frac{1}{r^3} \cos 2k_F r$$

montrant que l'écart de densité décroît à longue distance en *oscillant* ; ce sont les fameuses oscillations de Friedel, que l'on peut observer à l'aide d'un microscope à effet tunnel (voir fig. 26.7, à droite).

<sup>9</sup>  $j_1(z) \simeq -\frac{\cos z}{z} + \frac{\sin z}{z^2}$ .

# Atomes à plusieurs électrons

## 27.1 Opérateur effectif spin - spin pour deux électrons

Pour un système à  $N = 2$  électrons, le choix de deux orbitales distinctes  $\phi_n$  et  $\phi_{n'}$  permet toujours de construire un état singulet et un état triplet.

1. En utilisant la théorie des perturbations au premier ordre pour traiter la répulsion entre électrons, exprimer les énergies des états triplets et singulet à l'aide des intégrales directe  $J$  et d'échange  $K$ .
2. En déduire que, restant dans le sous-espace d'états construit avec les deux seules fonctions  $\phi_n$  et  $\phi_{n'}$ , il est équivalent d'introduire un opérateur effectif  $V_{\text{eff}} = -A\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ , où  $A$  est une constante positive, à exprimer en fonction de  $K$ .

Cette équivalence est à la base des Hamiltoniens-modèles souvent rencontrés en Physique de la matière condensée (modèle de Heisenberg, par exemple, voir chapitre 30, sous-section 30.6.1, éq. (II-30.202)).

◆ *Remarque*

Bien évidemment, une telle formulation ne doit pas laisser croire qu'il s'agit d'interactions magnétiques au sens classique du terme : l'ordre de grandeur énergétique n'y serait pas. Il s'agit juste d'une représentation effective, en terme d'opérateurs, du *splitting* singulet - triplet obtenu plus haut. Dans le même ordre d'idée, rien n'interdit de représenter un atome à deux niveaux dans un langage de *spin fictif*  $S = \frac{1}{2}$ . ◆

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

On a vu à plusieurs reprises que, pour  $N = 2$  électrons, la partie d'espace de la fonction d'onde complète construite avec deux orbitales distinctes  $\phi_n$  et  $\phi_{n'}$  orthonormalisées est  $\Phi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_n(\vec{r}_1)\phi_{n'}(\vec{r}_2) + (-1)^S \phi_{n'}(\vec{r}_1)\phi_n(\vec{r}_2)]$ , avec  $S = 0, 1$ .

1. En l'absence d'interaction entre les électrons, les 4 états  $|\Psi_{SM_S}\rangle \stackrel{\text{def}}{=} |\Phi_S\rangle \otimes |SM_S\rangle$  sont dégénérés. Toutefois, la matrice de l'opérateur  $V \stackrel{\text{def}}{=} \frac{e^2}{r_{12}}$  projeté dans ce sous-espace, rapportée à la base  $|\Phi_{SM_S}\rangle$ , est diagonale puisque  $[V, \vec{S}] = 0$ . La correction d'énergie au premier ordre s'obtient donc en calculant les éléments diagonaux : les trois d'entre eux qui sont relatifs à l'état triplet ont évidemment la même valeur. La correction d'énergie au premier ordre est donc  $\Delta E_S = \langle \Phi_S | \frac{e^2}{r_{12}} | \Phi_S \rangle$ , soit :

$$\Delta E_S = \frac{1}{2} \langle \phi_n \phi_{n'} + (-1)^S \phi_{n'} \phi_n | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi_n \phi_{n'} + (-1)^S \phi_{n'} \phi_n \rangle = J + (-1)^S K ,$$

où  $J$  et  $K$  sont respectivement les intégrales directe et d'échange :

$$J \stackrel{\text{def}}{=} \langle \phi_n \phi_{n'} | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi_n \phi_{n'} \rangle , \quad K \stackrel{\text{def}}{=} \langle \phi_n \phi_{n'} | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi_{n'} \phi_n \rangle .$$

Une intégrale d'échange étant toujours positive (voir problème 27.3, p. 860), on a :

$$\boxed{E_{\text{Triplet}} = J - K < J + K = E_{\text{Singulet}}}$$

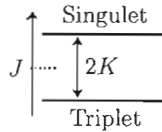


Figure 27.1: Levée de dégénérescence pour la paire singulet - triplet en présence de répulsion électrostatique entre les électrons.

2. L'opérateur  $V_{\text{eff}} \stackrel{\text{def}}{=} -A\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$  est égal à  $-\frac{A}{2}(\vec{S}^2 - \vec{S}_1^2 - \vec{S}_2^2)$  où  $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ . Sur la base propre ordonnée  $\{|1, M_S = 0, \pm 1\rangle, |0, 0\rangle\}$  du spin total  $\vec{S}$ , sa matrice est diagonale, les éléments diagonaux étant égaux à  $-\frac{A}{2}\hbar^2 [S(S+1) - 2 \times \frac{3}{4}]$ ,  $S = 0, 1$  :

$$V_{\text{eff}} \longrightarrow -\frac{A}{2}\hbar^2 \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2} \end{bmatrix} ,$$

qui est de trace nulle, comme il se doit. Dans ces notations, les énergies sont (à une constante additive près) :

$$E_{\text{Triplet}} = -\frac{1}{4}A\hbar^2 + C^{\text{ste}} , \quad E_{\text{Singulet}} = +\frac{3}{4}A\hbar^2 + C^{\text{ste}} .$$

Pour que cet opérateur donne le même spectre que ci-dessus, il faut que l'écart des niveaux soit égal à  $2K$ , soit  $A = 2\hbar^{-2}K$ . Ainsi, pour une configuration électronique donnée de deux électrons,  $(\phi_n, \phi_{n'})$ , l'opérateur effectif :

$$H_{\text{eff}} \stackrel{\text{déf}}{=} \left( J - \frac{1}{2}K \right) \mathbf{1}_4 - \hbar^{-2} K \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

a le même spectre que le Hamiltonien électrostatique incluant la répulsion électronique,  $J$  et  $K$  dépendant de la configuration électronique.

Cette équivalence, généralisée à la *main* pour un nombre (pair !) d'électrons est l'un des fondements théoriques des Hamiltoniens-modèles de la Physique de la matière condensée, comme celui dû à Heisenberg (voir Tome II, chapitre 30, sous-section 30.6.1). Sur un plan physique, rappelons le fait majeur suivant lequel le magnétisme microscopique ne relève nullement d'interactions magnétiques, mais est principalement le résultat de l'interaction électrostatique entre électrons, alliée au Principe de Pauli.

Noter aussi que ce formalisme effectif peut aussi être utilisé pour n'importe quel système à nombre fini de niveaux ; le spin fictif  $S = \frac{1}{2}$  convient parfaitement par exemple au cas d'un couple d'états atomiques de type S et P, le singulet jouant le rôle de l'état sphérique, les trois composantes du triplet étant en correspondance biunivoque avec les trois composantes  $0, \pm 1$  de l'état  $L = 1$ . Enfin, l'introduction d'un moment angulaire fictif  $\vec{J}$  est aussi parfois utile en adaptant la valeur de  $J$  selon le nombre d'états du système réel à décrire (voir par exemple problème 14.6 p. 272, pour un système à trois niveaux et  $J=1$ ).

## 27.2 L'ion $\text{H}^-$ existe-t-il ?

Avec les éléments donnés dans le chapitre 27, discuter la stabilité de l'ion<sup>1</sup>  $\text{H}^-$ .

Que pensez-vous de cette analyse sachant que cet ion a un état lié [42], d'énergie de liaison voisine de 0,75 eV ([43], [44]) ?

===== ? ̣ ? ̣ ? ̣ ? ̣ ? ̣ ? ̣ ? ̣ ? ̣ ? ̣ ? ̣ ? ̣ ? ̣ ? ̣ ? ̣ ? ̣ ? ̣ ? ̣ ? ̣ ? =====

Il s'agit de discuter semi-quantitativement la question de l'existence de l'ion  $\text{H}^-$ , un édifice sûrement très fragile, s'il existe, en raison de la cohabitation des deux électrons dans un espace réduit et devant se "partager" l'attraction d'un unique proton.

Avec les deux électrons, on peut *a priori* former des états singulets et triplets, si les deux orbitales sont différentes. Pour la configuration présumée fondamentale, choisie simplement comme  $(1s)^2$  et n'autorisant qu'un singulet, l'énergie est :

$$E_{\text{fond}} = 2E_1 + J_{1s1s} , \quad J_{1s1s} = \langle \psi_{100}\psi_{100} | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi_{100}\psi_{100} \rangle ,$$

<sup>1</sup>Cet ion est présent dans les atmosphères d'étoile, dont le Soleil.

$\psi_{100}$  étant la fonction propre fondamentale de l'atome d'hydrogène d'énergie  $E_1$ . On sait que  $J_{1s1s} = \frac{5}{8} \frac{e'^2}{a_0} = -\frac{5}{4} E_1$ , d'où  $E_{\text{fond}} = \frac{3}{4} E_1 \simeq -10,20 \text{ eV}$ .

Pour la configuration (1s)(2s), l'énergie est :

$$E_S^* = \left(1 + \frac{1}{4}\right) E_1 + J_{1s2s} + (-1)^S K_{1s2s} .$$

On a  $J_{1s2s} = \frac{1}{2} \frac{34}{81} \frac{e'^2}{a_0} \equiv -\frac{34}{81} E_1$ ,  $K_{1s2s} = \frac{1}{2} \frac{32}{729} \frac{e'^2}{a_0} \equiv -\frac{32}{729} E_1$ , d'où :

$$E_S^* = \left[ \frac{5}{4} - \frac{34}{81} + (-1)^S \frac{32}{729} \right] E_1 = \begin{cases} \frac{2293}{2916} E_1 \simeq -10,70 \text{ eV} & (S = 0) \\ \frac{2549}{2916} E_1 \simeq -11,89 \text{ eV} & (S = 1) \end{cases} .$$

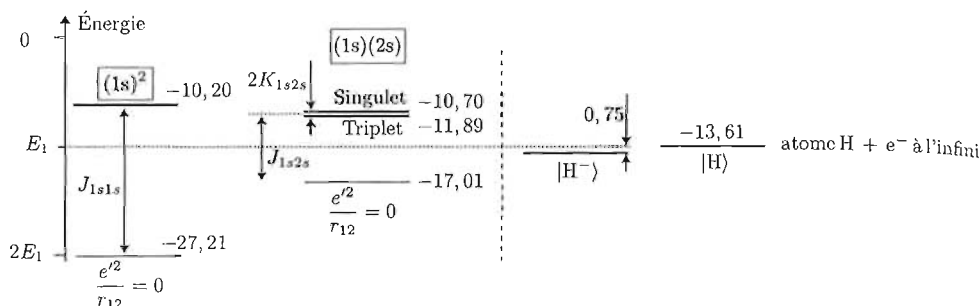
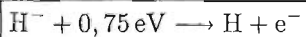


Figure 27.2: À gauche : schéma des niveaux de l'ion  $H^-$  dans l'approximation électrostatique et par perturbation, et avec les fonctions propres de l'atome d'hydrogène. À droite :  $|H^- \rangle$  désigne le seul état lié connu de l'ion  $H^-$ ,  $|H \rangle$  l'état fondamental de l'atome d'hydrogène. Toutes les énergies sont en eV.

On note d'abord que la forte répulsion des électrons, et la faible charge du noyau, donne une configuration "fondamentale"  $(1s)^2$  plus haute en énergie que la configuration "excitée"  $(1s)(2s)$  : quand ils sont dans la même orbitale, les électrons se repoussent plus violemment, et la charge nucléaire est trop petite pour s'opposer efficacement à cette tendance déstabilisante.

Par ailleurs, aucune de ces configurations ne peut représenter un système stable, puisqu'elles ont toutes deux une énergie supérieure à celle du système formé par un atome d'hydrogène au fondamental et le deuxième électron à l'infini. Au total, l'approche utilisée, fort rustique, conduit à la conclusion (erronée) que l'ion  $H^-$  n'existe pas.

En réalité, ce système a un et un seul état lié [42], [43], [44], dont l'énergie de liaison par rapport au système dissocié  $H + e^-$  à l'infini est voisine de 0,75 eV :



<sup>2</sup>Voir éq. (II-27.43) écrite pour l'Hélium, et compte tenu du *scaling*  $J(Z) = \frac{Z}{Z'} J(Z')$ .

Sans surprise, cette énergie de liaison est faible ; elle correspond à une température de l'ordre de 8 700 K. Les différences considérables par rapport à l'atome d'hélium tiennent essentiellement au fait que les énergies hydrogénéoides varient comme le carré de la charge nucléaire et prennent donc un facteur 4 de l'hydrogène à l'hélium.

Pour améliorer la description théorique, plusieurs voies peuvent être suivies. L'une d'entre elles consiste à s'appuyer sur le théorème du Viriel (voir Tome II, section 27.5) et sur les résultats de la procédure de *scaling* (utilisée notamment pour l'hélium, section 27.6). Introduisons donc une charge effective  $Z$  dans les orbitales hydrogénéoides, traduit de façon *ad hoc* l'écrantage de la charge du noyau par un électron vis-à-vis de l'autre. Désignant toujours par  $E_n$  les énergies de l'atome d'hydrogène, et utilisant ce théorème, la valeur moyenne des énergies cinétique et potentielle d'un électron dans l'état hydrogénéoïde  $\psi_{nlm}^{(Z)}$  sont  $T_n(Z) = Z^2 T_n(1) = -Z^2 E_n$  et  $V_n(Z) = Z V_n(1) = 2Z E_n$ , respectivement. On procède en fait exactement comme pour l'hélium, voir l'égalité (II-27.43), mais avec des termes d'attraction noyau - électron  $-\frac{e'^2}{r_i}$  au lieu de  $-\frac{2e'^2}{r_i}$ .

Cela étant, l'énergie de la configuration  $(1s)^2$  est maintenant :

$$E_{(1s)^2}(Z) = 2(-Z^2 + 2Z)E_1 - \frac{5}{4}ZE_1 .$$

La minimisation par rapport à  $Z$ , qui joue le rôle d'un paramètre variationnel, donne  $Z_{\text{opt}} = \frac{11}{16} \simeq 0,69$ , soit une réduction importante par rapport à la charge nue. L'énergie optimisée est  $E_{(1s)^2}(Z) = \frac{121}{128}E_1 \simeq 0,945E_1 \gtrsim E_1$  : si l'amélioration pour l'énergie est importante, il reste que celle-ci est encore supérieure à  $E_1$  et donne à nouveau une conclusion incorrecte.

L'énergie de la configuration  $(1s2s)$  s'en déduit sans variation supplémentaire, puisque l'on se doit de conserver l'orthogonalité des orbitales entre elles :

$$E_{S,(1s2s)}^*(Z_{\text{opt}}) = (-Z_{\text{opt}}^2 + 2Z_{\text{opt}})(E_1 + E_2) - \frac{34}{81}Z_{\text{opt}}E_1 - (-1)^S \frac{32}{729}Z_{\text{opt}}E_1 ;$$

avec  $E_2 = \frac{1}{4}E_1$ , il vient :

$$E_{S=1}^*(Z_{\text{opt}}) = \frac{649\,099}{746\,496}E_1 \simeq 0,870E_1 , \quad E_{S=0}^*(Z_{\text{opt}}) = \frac{604\,043}{746\,496}E_1 \simeq 0,809E_1 .$$

La configuration  $(1s)(2s)$  se trouve bien cette fois au-dessus de  $(1s)^2$ , mais on n'obtient toujours que des énergies *supérieures* à celle du fondamental de l'atome d'hydrogène.

La description rustique utilisée ci-dessus n'est donc pas assez subtile pour conduire à une conclusion correcte, même sur le plan qualitatif. Il faut en fait employer des méthodes nettement plus élaborées (et très variées) pour reproduire très correctement le seul et unique état lié connu de l'ion  $H^-$ .

## 27.3 Positivité d'une intégrale d'échange

Une intégrale d'échange est par définition de la forme :

$$K \stackrel{\text{déf}}{=} \int d^3r_1 d^3r_2 \phi_a^*(\vec{r}_1) \phi_b^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_b(\vec{r}_1) \phi_a(\vec{r}_2) \equiv \int d^3r_1 d^3r_2 f_{ab}^*(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} f_{ab}(\vec{r}_2) . \quad (27.1)$$

1. La transformée de Fourier d'une fonction  $f(\vec{r})$  est  $F(\vec{k}) \stackrel{\text{déf}}{=} \int d^3r f(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ , la formule inverse étant  $f(\vec{r}) = (2\pi)^{-3} \int d^3k F(\vec{k}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ . Trouver la transformée de Fourier  $C(\vec{k})$  de  $\frac{1}{r}$ , prise comme la limite  $\lambda \rightarrow 0_+$  du potentiel de Yukawa  $\frac{1}{r} e^{-\lambda r}$ .
2. À l'aide du théorème de convolution, et en utilisant la formule inverse de Fourier, montrer que :

$$\int d^3r_2 f_{ab}(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_1} F_{ab}(\vec{k}) C(\vec{k}) , \quad (27.2)$$

où  $F_{ab}(\vec{k})$  est la transformée de Fourier de  $f_{ab}(\vec{r})$ .

3. En déduire que  $K$  est égale à l'intégrale sur  $\vec{k}$  d'une fonction positive, et conclure.

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

Il s'agit de montrer le résultat suivant lequel une intégrale d'échange  $K$  est *toujours* positive. L'importance de ce résultat réside en ce qu'il est à l'origine de l'inégalité  $E_{\text{Triplet}} < E_{\text{Singulet}}$  et donc des innombrables conséquences physiques de cette dernière.

1. Avec la définition de la transformée de Fourier adoptée dans l'énoncé, on a :

$$C(\vec{k}) = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \int e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \frac{e^{-\lambda r}}{r} d^3r .$$

L'intégrale ci-dessus est (voir par exemple le problème 26.9 p. 851, question 6) :

$$\int_0^{+\infty} r dr e^{-\lambda r} \int_0^\pi e^{ikr \cos \theta} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{4\pi}{k} \Im \frac{1}{\lambda - ik} \quad \iff \quad \boxed{C(\vec{k}) = \frac{4\pi}{k^2}}$$

2. L'intégrale  $\int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{r_{12}} f_{ab}(\vec{r}_2) d^3r_2$  est  $\int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|} f_{ab}(\vec{r}_2) d^3r_2 \equiv \frac{1}{r} \star f_{ab}$ , où l' $\star$  représente la convolution, ici à trois dimensions :

$$(f \star g)(\vec{r}) \stackrel{\text{déf}}{=} \int_{\mathbb{R}^3} f(\vec{r}') g(\vec{r} - \vec{r}') d^3r' = (g \star f)(\vec{r})$$

Le théorème de convolution affirme que la transformée de Fourier de la convolution est le produit des transformées de Fourier :  $\mathcal{F}[f \star g] = \mathcal{F}[f]\mathcal{F}[g]$ , de sorte que :

$$\mathcal{F}\left[\int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|} f_{ab}(\vec{r}_2) d^3r_2\right] = C(\vec{k}) F_{ab}(\vec{k}), \quad F_{ab} \stackrel{\text{def}}{=} \mathcal{F}[F_{ab}].$$

Par la formule inverse de Fourier, on en déduit :

$$\int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|} f_{ab}(\vec{r}_2) d^3r_2 = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_1} C(\vec{k}) F_{ab}(\vec{k}) d^3k$$

3. En reportant cette dernière expression dans l'égalité de définition (27.1) de l'intégrale d'échange, on obtient :

$$K = \int d^3r_1 f_{ab}^*(\vec{r}_1) \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_1} F_{ab}(\vec{k}) C(\vec{k}) d^3k.$$

L'intégrale sur  $\vec{r}_1$  reconstruit  $F_{ab}^*(\vec{k})$  ; avec le résultat obtenu ci-dessus pour  $C(\vec{k})$ , il vient finalement :

$$K = \frac{1}{2\pi^2} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{k^2} |F_{ab}(\vec{k})|^2 d^3k > 0$$

## 27.4 États de moments angulaires donnés associés à une configuration électronique

Un atome à  $Z+2$  électrons a pour configuration électronique  $(CC)(n_1l_1)^{x_1}(n_2l_2)^{x_2}$  où  $(CC)$  désigne l'ensemble des couches complètes occupées par  $Z$  électrons. On désigne par  $\vec{L}$ ,  $\vec{S}$  et  $\vec{J}$  les moments cinétiques totaux.

1. Quelles sont les valeurs possibles de  $Z$  de cet atome hypothétique ?
2. Trouver  $N_D$ , nombre de déterminants distincts que l'on peut construire à partir d'une telle configuration.
3. Quelle est la dégénérescence de rotation,  $N_{LS}$ , liée aux moments  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  ?
4. Quelle conclusion peut-on tirer si  $N_D < N_{LS}$  ?
5.  $L$  et  $S$  étant donnés, quelles sont les valeurs possibles de  $J$  ?
6. Soit  $N_J$  la dégénérescence totale de rotation pour l'ensemble des valeurs possibles de  $J$ . Quelle est la relation entre  $N_J$  et  $N_{LS}$  ?
7. On choisit  $x_1 = 2$ ,  $x_2 = 0$ .

- (a) Combien valent  $N_D$ ,  $N_{LS}$  et  $N_J$  ?  
 (b) Quelle est la valeur maximale  $L_{\max}$  de  $L$  ?  
 (c) Avec cette valeur, peut-on former un état triplet ?  
 (d) Sans faire explicitement les calculs, expliquer comment on peut former les différentes composantes  $|L_{\max} S M_L M_S\rangle$ .

===== ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? =====

Pour un atome à  $Z+2$  électrons, de configuration (CC) $(n_1 l_1)^{x_1} (n_2 l_2)^{x_2}$ , les couches complètes CC sont figées puisque tous les états à une particule sont occupés. Elles ne contribuent pas aux moments angulaires.

1. Une couche complète de nombre quantique principal  $n$  peut contenir  $2n^2$  électrons ; l'atome hypothétique considéré peut donc<sup>3</sup> avoir :

$$Z = 2 \times 1^2 = 2, 2 + 2 \times 2^2 = 10, 10 + 2 \times 3^2 = 28, \dots ;$$

les valeurs successives de  $Z+2$  sont donc 4, 12, 30,... correspondant respectivement à Be, Mg, Zn,...

2. Pour chaque sous-couche  $(n_i l_i)$ , il existe  $2(2l_i + 1)$  spin-orbitales distinctes ; il faut y caser  $x_i$  électrons, d'où  $C_{2(2l_i+1)}^{x_i}$  déterminants *a priori* possibles pour cette sous-couche. Le nombre total de déterminants potentiels est donc :

$$N_D = \prod_{i=1}^2 C_{2(2l_i+1)}^{x_i}$$

3. La dégénérescence de rotation est  $\prod_{i=1}^2 2(2l_i + 1)$  d'où :

$$N_{LS} = 4(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)$$

4. Le nombre de possibilités  $N_{LS}$  ne considère aucunement les exigences liées à l'antisymétrisation nécessaire de toute fonction d'onde de fermions. Si  $N_D < N_{LS}$ , cela signifie simplement que certains états  $^{2S+1}L$  sont interdits pour non conformité au 7<sup>e</sup> postulat (ils donnent des déterminants identiquement nuls).
5.  $L$  et  $S$  étant donnés, les valeurs possibles de  $J$  sont  $J_i = |L-S|, |L-S|+1, \dots, L+S$ , soit  $|L-S| \leq J_i \leq L+S$ , les  $J_i$  étant équidistants d'une unité.
6. La dégénérescence totale de rotation est fixée une fois pour toutes par la configuration électronique retenue, puisqu'elle ne change pas quand on passe d'une base à l'autre, de  $|\tau L S M_L M_S\rangle$  à  $|\tau J M L S\rangle$  par exemple. On a donc :

$$N_J \stackrel{\text{déf}}{=} \sum_i (2J_i + 1) = N_{LS}$$

---

<sup>3</sup>en admettant que le mode de construction de l'état fondamental procède suivant les mêmes règles élémentaires que pour les éléments légers...

7. Le choix  $x_1 = 2, x_2 = 0$  signifie que l'on examine la configuration  $(CC)(nl)^2$ .

(a) On a  $N_D = C_{2(2l+1)}^2 = \frac{1}{2}(4l+1)(4l+2) = 8l^2 + 6l + 1, N_J = N_{LS} = 4(2l+1)^2$  ; visiblement,  $N_{LS} > N_D$ .

(b) La valeur maximale  $L_{\max}$  de  $L$  est  $2l$ .

(c) À la valeur maximale de  $L$  correspondent  $2L_{\max} + 1$  composantes  $M_{L_{\max}}$ , qui arrivent "en bloc". L'une d'entre elles est  $M_{L_{\max}} = +L_{\max}$ , inévitablement formée avec  $m_{l_1} = m_{l_2} = l$  : les deux orbitales sont donc inéluctablement identiques, ce qui exclut la possibilité d'un état triplet.

(d) Les différentes composantes  $|L_{\max} S M_L M_S\rangle$  se forment en suivant la procédure classique de descente avec les opérateurs  $L_-$  (d'après ce qui précède, l'état est forcément singulet de sorte que  $J$  prend l'unique valeur  $L \equiv L_{\max} = 2l$ ). De toute évidence, on a  $|L_{\max} 0 L_{\max} 0\rangle = |\phi_{nl} \phi_{nl}\rangle$ , puisqu'il n'y a qu'un seul choix possible des deux orbitales assurant que  $L$  prend la valeur  $L_{\max}$  et que  $M_L = +L$ . Par ailleurs, on a d'une part :

$$L_- |L_{\max} 0 L_{\max} 0\rangle = \hbar \sqrt{L_{\max}(L_{\max} + 1) - L_{\max}(L_{\max} - 1)} |L_{\max} 0 L_{\max} - 10\rangle ;$$

d'autre part :

$$(l_{1-} + l_{2-}) |L_{\max} 0 L_{\max} 0\rangle = \hbar [\sqrt{l(l+1)} - l(l-1)] |\phi_{nl-1} \phi_{nl}\rangle + \sqrt{l(l+1) - l(l-1)} |\phi_{nl} \phi_{nl-1}\rangle .$$

Rapprochant ces deux expressions du même état, on obtient :

$$|L_{\max} 0 L_{\max} - 10\rangle = \frac{\sqrt{2l}}{\sqrt{2L_{\max}}} (|\phi_{nl-1} \phi_{nl}\rangle + |\phi_{nl} \phi_{nl-1}\rangle) ,$$

et comme  $L_{\max} = 2l$  :

$$\boxed{|L_{\max} 0 L_{\max} - 10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_{nl-1} \phi_{nl}\rangle + |\phi_{nl} \phi_{nl-1}\rangle)}$$

Comme toujours, une telle procédure fabrique automatiquement des vecteurs propres *normalisés*. Les autres composantes du terme spectral  ${}^1\mathcal{L}(L_{\max})$  s'obtiennent de façon analogue.

Cela fait, on peut passer au terme spectral  $L_{\max} - 1$ , dont la composante maximum  $M_L = L_{\max} - 1$  se trouve par orthogonalité avec  $|L_{\max} 0 L_{\max} - 10\rangle$ , et en construisant les deux états singulet et triplet. Appliquant à ceux-ci  $L_- = l_{1-} + l_{2-}$ , on en déduit toutes les autres composantes - et ainsi de suite pour toutes les valeurs possibles de  $L$ .

## 27.5 Structure fine du carbone. Effets Zeeman et Paschen - Back

Le carbone a pour configuration  $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ .

1. Quelles sont les valeurs possibles de  $L$  et  $S$  ? Donner la notation correspondante des termes spectraux.
2. Donner un argument qualitatif permettant de penser que l'état de plus basse énergie<sup>4</sup> est  $^3P$ .
3. Existe-t-il des transitions dipolaires électriques entre ces termes spectraux ?
4. Former les fonctions propres du fondamental.
5. Préciser la structure fine de l'état fondamental, sachant que la constante  $A(2, 1, 1)$  est positive.
6. En présence d'un champ magnétique  $B$  parallèle à  $Oz$ , examiner les deux situations relatives aux effets Zeeman et Paschen - Back.

===== ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? =====

1. Avec la configuration  $(1s)^2(2s)^2(2p)^2 \equiv (CC)(2p)^2$ , les valeurs possibles de  $L$  sont celles que l'on peut obtenir en combinant deux moments orbitaux  $l_i = 1$ , soit  $L = 0, 1, 2$ , et deux spins  $s_i = \frac{1}{2}$ , soit  $S = 0, 1$ . On peut donc former *a priori* des termes  $^{2S+1}S$ ,  $^{2S+1}P$  et  $^{2S+1}D$ , avec à chaque fois  $S = 0, 1$ , la dégénérescence totale de rotation étant  $[2(2 \times 1 + 1)]^2 = 36$ .

Le nombre de déterminants  $N_D$  est ici égal à  $C_{2 \times 3}^2 = 15 < 36$  : le Principe de Pauli interdit donc certains termes inventoriés systématiquement ci-dessus. Par essai et erreur, on voit vite qu'il n'existe qu'une façon d'arriver à 15 en additionnant les dégénérescences des différents termes spectraux :  $1 + 5 + 9 = 15$ , ce qui permet de prévoir que les termes spectraux suivants :

$$\boxed{^1S \quad ^3P \quad ^1D}$$

existent réellement, les autres disparaissant par antisymétrisation.

2. Le seul état triplet est  $^3P$  ; on peut ainsi deviner, grâce au trou de Fermi, qu'il constitue l'état fondamental de l'atome de carbone libre (qui est donc paramagnétique). Selon les règles de Hund, on attend les inégalités :

$$\boxed{E(^3P) < E(^1D) < E(^1S)}$$

---

<sup>4</sup>Ce résultat est en accord avec l'une des règles de Hund affirmant que :  
 "Pour une configuration électronique donnée, le terme de plus basse énergie est celui ayant le spin total maximum".

Une deuxième règle est :  
 "Pour un spin total donné, le terme de plus faible énergie est celui ayant la plus grande valeur de  $L$ ".

3. Il n'existe pas de transitions dipolaires électriques entre ces termes spectraux. En effet, le spin ne changeant pas lors d'une telle transition, l'état  $^3P$  est isolé. De plus, les transitions E1 sont soumises à la règle de sélection  $|\Delta L| = 1$ , ce qui exclut  $^1D \longleftrightarrow ^1S$ . Rappelons toutefois que cela signifie seulement que les intensités de ces raies "interdites" sont faibles, car associées à des couplages résiduels relativement petits et/ou à l'inclusion d'un ordre supérieur de la série de perturbation (transitions à deux photons par exemple).
4. Dans le schéma approximatif en cours, les fonctions propres approchées sont des déterminants construits sur les spin-orbitales issues de la configuration considérée :

$$|\tau LSM_L M_S\rangle \longleftrightarrow \text{Dét}(\phi_{100}\alpha\phi_{100}\beta\phi_{200}\alpha\phi_{200}\beta\phi_{21m}\chi\phi_{21m'}\chi') ,$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  représentent respectivement les deux possibilités  $\uparrow, \downarrow$  pour le spin d'un électron, et où  $\chi, \chi' = \alpha$  ou  $\beta$ . Toutes les spin-orbitales des couches complètes figurent dans tous les déterminants, on peut juste les représenter par un symbole global CC, utilisant la notation simplifiée  $|\tau LSM_L M_S\rangle \longleftrightarrow |\text{CC } \phi_{21m}\chi \phi_{21m'}\chi'|$ , les barres verticales rappelant en outre qu'il s'agit d'un déterminant. Les deux orbitales qui restent à choisir sont simplement notées  $\phi_{21m}\alpha \equiv p_m^+$ ,  $\phi_{21m}\beta \equiv p_m^-$ . Ainsi par exemple :  $\text{Dét}(\phi_{100}\alpha\phi_{100}\beta\phi_{200}\alpha\phi_{200}\beta\phi_{211}\alpha\phi_{210}\beta) \equiv |\text{CC } p_1^+ p_0^-|$ . Par ailleurs, les composantes du terme spectral  $^3P$  seront notées  $|^3P, M_L M_S\rangle$ , avec  $M_L = 0, \pm 1$  et  $M_S = 0, \pm 1$ .

Le fondamental est l'état  $^3P$ , dégénéré 9 fois ; les couches complètes étant globalement symétriques dans toute permutation, tout se passe comme si on avait un système effectif de deux électrons à placer dans le couple d'orbitales  $(p_m^\varepsilon, p_{m'}^{\varepsilon'})$ ,  $\varepsilon, \varepsilon' = \pm$ . La composante  $M_L = +1, M_S = +1$  s'obtient immédiatement comme :

$$|^3P, 11\rangle = |\text{CC } p_1^+ p_0^+| ;$$

les autres composantes de spin s'en déduisent de suite, en faisant agir l'opérateur  $S_- = \sum_{i=1}^6 S_{i-}$  sur chaque déterminant. Chaque opérateur de la somme agit sur la spin-orbitale de rang  $i$  dans l'écriture simplifiée du déterminant,  $|\psi_1\psi_2\psi_3\psi_4\psi_5\psi_6|$ . Les quatre premiers opérateurs, agissant sur le bloc des couches complètes, donnent zéro soit par  $S_-|\beta\rangle = 0$ , soit en produisant un déterminant ayant deux spin-orbitales identiques, d'où :

$$|^3P, 10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\text{CC } p_{+1}^- p_0^+| + |\text{CC } p_{+1}^+ p_0^-|] , \quad |^3P, 1-1\rangle = |\text{CC } p_{+1}^- p_0^-| .$$

Les composantes  $M_L = 0$  s'obtiennent suivant les mêmes principes en faisant agir  $L_- = \sum_{i=1}^6 L_{i-}$  sur chaque déterminant ; on trouve ainsi :

$$|^3P, 01\rangle = |\text{CC } p_{-1}^+ p_{+1}^+| , \quad |^3P, 0-1\rangle = |\text{CC } p_{-1}^- p_{+1}^-| ,$$

$$|^3P, 00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\text{CC } p_{-1}^- p_{+1}^+| + |\text{CC } p_{-1}^+ p_{+1}^-|] .$$

Enfin, les composantes  $M_L = -1$  sont de toute évidence (on renverse tous les  $m_i$ ) :

$$|^3P, -11\rangle = |\text{CC } p_{-1}^+ p_0^+| , \quad |^3P, -1-1\rangle = |\text{CC } p_{-1}^- p_0^-| .$$

$$|{}^3P, -1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [ |CCp_{-1}^-p_0^+| + |CCp_{-1}^+p_0^-| ] .$$

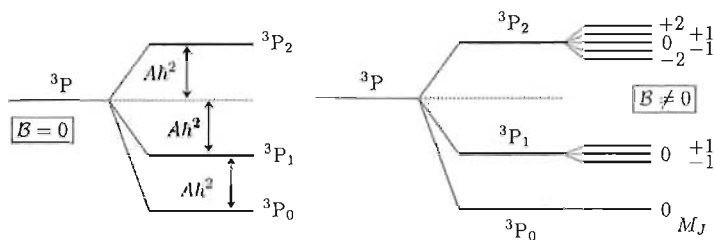


Figure 27.3: À gauche : schéma de structure fine du fondamental de l'atome de carbone. À droite : Désintégration Zeeman pour le multiplet fondamental du carbone ; les écarts Zeeman sont tous égaux à  $\frac{3|e|\mathcal{B}}{4m}$ .

- La structure fine de l'état fondamental s'obtient par considération de l'opérateur effectif  $A(\tau, L, S)\vec{L}\cdot\vec{S}$ , égal à  $A(2, 1, 1)\frac{\hbar^2}{2}[J(J+1) - 1(1+1) - 1(1+1)]$ , avec  $J = 0, 1, 2$ , ce qui donne les trois valeurs  $-2A\hbar^2$ ,  $-A\hbar^2$  et  $+A\hbar^2$  pour  $J = 0, 1$  et  $2$  respectivement (voir fig. 27.3) ; noter que, comme il se doit, la somme des corrections de structure fine, pondérée avec les poids  $2J_i + 1$  (représentant les composantes différant par leur  $M_{J_i}$ ) est nulle.
- Lorsque l'atome est soumis à un champ magnétique, le couplage se traduit principalement par la perturbation  $H_{\text{Zeeman}} = -\frac{e}{2m}(L_z + g_e S_z)\mathcal{B}$ . L'effet Zeeman correspond au cas où le champ est faible, produisant des corrections très petites devant le *splitting* de structure fine. En pareil cas, la bonne base non perturbée est  $\{|\tau J M_J L S\rangle\}$ , correspondant à la notation spectroscopique  ${}^{2S+1}\mathcal{L}_J$ , ici  ${}^3P_J$ . Le théorème de Wigner - Eckart permet d'exprimer la correction d'énergie au premier ordre sous la forme :

$$\Delta E_{LSJ} = -g_{LSJ} \frac{e\mathcal{B}}{2m} M_J ,$$

où  $g_{LSJ} \stackrel{\text{def}}{=} 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$  est le facteur de Landé, une fois adoptée la valeur approchée  $g_e = 2$  (voir Tome II, sous-section 23.3.2). Ici,  $g_{11J} = \frac{3}{2}$  quel que soit  $J$  : l'éclatement Zeeman est le même pour les trois multiplets (voir fig. 27.3) :

$$\Delta E({}^3P_J, M_J) = +\frac{3|e|\mathcal{B}}{2 \cdot 2m} M_J \quad -J \leq M_J \leq +J$$

L'effet Paschen - Back correspond à la situation opposée où le champ provoque un *splitting* grand devant les écarts de structure fine. En pareil cas, la bonne base à l'ordre zéro est  $\{|\tau L S M_L M_S\rangle\}$ , sur laquelle la perturbation  $H_{\text{Zeeman}}$  est diagonale, et donne les déplacements (en l'absence de structure fine) :

$$\Delta E_{A(\tau, 1, 1)=0}({}^3P, M_L, M_S) = \frac{|e|\mathcal{B}}{2m} (M_L + 2M_S) .$$

L'inclusion de la structure fine par perturbation s'effectue en calculant la valeur moyenne de  $A(\tau, 1, 1)\vec{L}\cdot\vec{S}$  sur les sous-niveaux Paschen - Back, à partir de l'égalité  $\vec{L}\cdot\vec{S} = L_z S_z + \frac{1}{2}(L_+ S_- + L_- S_+)$  ; certains couples  $(M_L, M_S)$  sont dégénérés (ils ont la même valeur pour la somme  $M_L + 2M_S$ ) mais, de toute façon, la perturbation de structure fine est diagonale sur cette base, puisque pour les couples dégénérés, la variation de  $M_L$  est égale à +2 et -2. Les corrections au premier ordre sont donc données, dégénérescence ou pas, par les éléments diagonaux, simplement égaux à  $A\hbar^2 M_L M_S$ . En définitive, les niveaux sous champ fort comparé à la structure fine, mais compte tenu de celle-ci, ont les variations d'énergie :

$$\Delta E(^3P, M_L, M_S) = \frac{|e|\mathcal{B}}{2m} (M_L + 2M_S) + A(\tau, 1, 1)\hbar^2 M_L M_S$$

Les déplacements de structure fine sont ou nuls ou égaux à  $\pm A\hbar^2$  (voir fig. 27.4), et la levée de dégénérescence est complète.

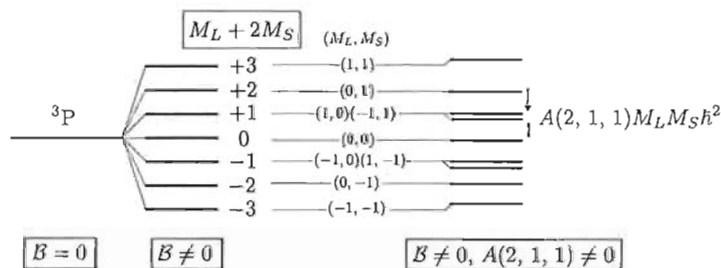


Figure 27.4: Désintégration Paschen - Bach pour le terme spectral fondamental du carbone. Les écarts Paschen - Back sont tous égaux à  $\frac{|e|\mathcal{B}}{2m}$ . Au centre : sans structure fine, à droite : structure fine incluse.

## 27.6 Étude de l'atome d'azote

L'azote a pour configuration électronique fondamentale  $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$ .

1. Quel est le nombre  $N_D$  de déterminants associés à cette configuration ?
2. Quelles sont les valeurs possibles des moments cinétiques orbital et de spin de l'atome ?
3. En procédant par élimination, et par essai et erreur, préciser les termes spectraux associés à cette configuration. Les ordonner en énergie selon la règle de Hund.
4. Quelles sont les transitions dipolaires électriques possibles entre ces termes ?
5. On introduit maintenant la structure fine sous la forme (II-27.4), la constante  $A$  étant à chaque fois positive. Préciser les multiplets associés à chaque terme spectral.

===== ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? ; ? =====

1. L'azote ayant pour configuration  $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$ , le nombre de déterminants  $N_D$  est ici égal à  $C_{2 \times 3}^3 = 20$ , alors que la dégénérescence de rotation est  $[2(2 \times 1 + 1)]^3 = 216$ .
2. Pour le moment cinétique orbital, on commence par additionner deux moments cinétiques pour former le moment partiel  $\vec{L}_{12} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2$ , ce qui donne les valeurs  $L_{12} = 0, 1$  et  $2$ . En composant  $\vec{L}_{12}$  avec le troisième moment  $\vec{L}_3$ , on obtient les valeurs entières  $L$  comprises entre  $|L_{12} - 1|$  et  $L_{12} + 1$ , bornes incluses, soit les valeurs  $0, 1$  (deux fois),  $2$  (deux fois) et  $3$ . La même procédure donne les valeurs  $S = \frac{1}{2}$  (deux fois) et  $\frac{3}{2}$  pour le spin de l'atome.

3. La procédure consiste à essayer de former les différents termes spectraux, en commençant par les plus hautes multiplicités de rotation, égales à  $(2L + 1)(2S + 1)$ .

La plus forte dégénérescence est celle de  ${}^4F$  ( $L = 2$  et  $S = \frac{3}{2}$ ), égale à  $4 \times 7 = 28$ , déjà supérieure à la dimension (= 20) de l'espace vectoriel des déterminants. Ensuite, pour avoir un terme  ${}^4D$ , il faudrait avoir au moins  $M_L = 2$  et  $M_S = 1$ , mais alors on aurait le déterminant<sup>5</sup>  $|p_{+1}^+ p_{+1}^+ p_0^+|$ , qui est identiquement nul.

Dans l'ordre des dégénérescences décroissantes, le terme putatif suivant est  ${}^4P$  ; sa composante  $M_L = +1$  implique les triplets  $(p_{+1} p_0 p_0)$  et  $(p_{+1} p_{+1} p_{-1})$  ; un quadruplet de spin exigerait d'avoir  $M_S = +\frac{3}{2}$ , soit de prendre les trois  $M_{S_i}$  égaux, et alors le déterminant serait nul. Vient ensuite le  ${}^2D$ , dont la composante  $M_L = +2$ ,  $M_S = +\frac{1}{2}$  est une combinaison linéaire des déterminants  $|p_{+1}^+ p_{+1}^+ p_0^-|$  et  $|p_{+1}^+ p_{+1}^- p_0^+|$  : un tel terme existe, et occupe 10 dimensions de l'espace.

Il reste 10 dimensions disponibles et les termes  ${}^2F$ ,  ${}^2P$ ,  ${}^4S$  et  ${}^2S$ , de multiplicités respectives 14, 6, 4 et 2.  ${}^2F$  est forcément exclu (14 composantes !), et il reste à trouver 10 en faisant la somme de deux des trois nombres 6, 4 et 2 : il n'y a visiblement qu'une seule possibilité, ce qui élit les deux termes  ${}^2P$  et  ${}^4S$ . En définitive, on prévoit les termes spectraux :

$$\boxed{{}^2D \quad {}^2P \quad {}^4S}$$

La règle de Hund donne les énergies dans l'ordre suivant :

$$\boxed{E({}^4S) < E({}^2D) < E({}^2P)}$$

Cette règle se comprend assez bien : la plus haute multiplicité de spin assure un maximum d'efficacité au trou de Fermi ; à multiplicité de spin égale, les grands moments angulaires permettent aux électrons d'explorer plus d'espace, donc de se repousser moins violemment.

4. Les transitions dipolaires électriques ne changeant pas le spin et imposant une variation  $\Delta L = \pm 1$ , elles sont possibles entre les deux termes  ${}^2D$  et  ${}^2P$ .
5. Rappelons que l'opérateur  $\vec{L} \cdot \vec{S}$  étant de trace nulle, la somme (pondérée) des corrections d'énergie obtenues par perturbation au premier ordre, et pour un terme

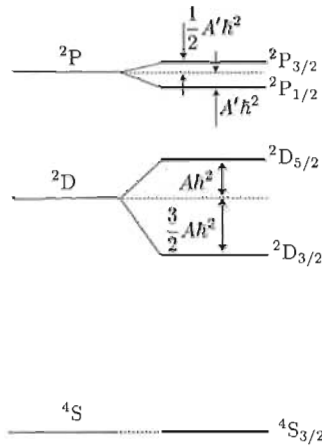


Figure 27.5: Structure fine des premiers termes spectraux de l'atome d'azote ; on a posé  $A \equiv A(2, 2, \frac{1}{2})$  et  $A' \equiv A(2, 1, \frac{1}{2})$ .

spectral donné, est égale à zéro :  $\sum_{J_i} (2J_i + 1) \Delta E^{(2S+1)\mathcal{L}_{J_i}} = 0$ . Pour l'état fondamental  $^4S$ ,  $J$  prend la seule valeur  $\frac{3}{2}$ , d'où le multiplet  $^4S_{3/2}$  ; comme  $J = S$ ,  $L = 0$ , il n'y a pas de structure fine et l'énergie est inchangée.

Pour  $^2D$ ,  $J$  prend les valeurs  $\frac{3}{2}$  et  $\frac{5}{2}$  ; la correction est :

$$\frac{\hbar^2}{2} A(2, 2, \frac{1}{2}) \left[ J(J+1) - 2(2+1) - \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) \right],$$

soit :

$$\boxed{\Delta E(^2D_{3/2}) = -\frac{3}{2} A(2, 2, \frac{1}{2}) \hbar^2 \quad \Delta E(^2D_{5/2}) = +A(2, 2, \frac{1}{2}) \hbar^2}$$

La somme des corrections, pondérées par la dégénérescence  $2J+1$  est bien nulle.

Enfin, pour le terme spectral  $^2P$ ,  $J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$  ; la correction se calcule avec :

$$\frac{\hbar^2}{2} A(2, 1, \frac{1}{2}) \left[ J(J+1) - 1(1+1) - \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) \right],$$

d'où les déplacements d'énergie (à nouveau, leur somme pondérée est nulle) :

$$\boxed{\Delta E(^2P_{1/2}) = -A(2, 1, \frac{1}{2}) \hbar^2 \quad \Delta E(^2P_{3/2}) = +\frac{1}{2} A(2, 1, \frac{1}{2}) \hbar^2}$$

<sup>5</sup>On adopte les mêmes notations que dans le problème 27.5, p. 863 :  $p_m^\dagger \equiv \phi_{21m}\alpha$ , etc.

## 27.7 Interaction de configurations pour l'atome d'hélium

Pour représenter l'état fondamental de l'atome d'hélium, on forme des combinaisons linéaires de produits de fonctions hydrogénoïdes ( $Z = 2$ ),  $R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$  :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{nn' ll' mm'} c_{nn' ll' mm'} \frac{1}{\sqrt{2}} (1 + T_{12}) R_{nl}(r_1) Y_{lm}(\theta_1, \phi_1) R_{n'l'}(r_2) Y_{l'm'}(\theta_2, \phi_2) . \quad (27.3)$$

1. Expliquer pourquoi il faut (et il suffit de) prendre  $l = l'$ .
2. Comment faut-il choisir les nombres  $m$  et  $m'$  ?
3. En écrivant que la fonction doit être propre de  $\bar{L}^2$  avec  $L = 0$ , trouver une relation de récurrence entre les coefficients  $A_m \stackrel{\text{def}}{=} c_{nn' ll' m - m}$ .
4. En déduire que la forme générale de la fonction d'onde fondamentale est :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{l \in \mathbb{N}} a_l P_l(\cos \theta_{12}) \sum_{n, n'} \frac{1}{\sqrt{2}} (1 + T_{12}) R_{nl}(r_1) R_{n'l}(r_2) , \quad (27.4)$$

où  $P_l$  est un polynôme de Legendre et  $\theta_{12}$  l'angle entre  $\vec{r}_1$  et  $\vec{r}_2$ .

5. Appliquer la méthode précédente avec les deux configurations  $(1s)^2$  et  $(1s)(2s)$ . Comparer aux valeurs expérimentales (voir (II-27.86)).
6. Expliquer pourquoi une méthode variationnelle, quelle qu'elle soit, pourrait s'appliquer au premier état excité triplet ?

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

Élargir l'espace vectoriel avec des fonctions judicieusement choisies est par principe assez efficace pour améliorer la qualité d'une fonction d'onde. Afin d'avoir une bonne représentation du fondamental de l'atome d'hélium, on forme ainsi des combinaisons linéaires de produits de fonctions hydrogénoïdes *liées*<sup>6</sup> ( $Z = 2$ ),  $R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$  :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{nn' ll' mm'} c_{nn' ll' mm'} \frac{1}{\sqrt{2}} (1 + T_{12}) R_{nl}(r_1) Y_{lm}(\theta_1, \phi_1) R_{n'l'}(r_2) Y_{l'm'}(\theta_2, \phi_2) .$$

Comme on cherche à décrire un état singulet, il faut bien considérer exclusivement des fonctions dont la partie d'espace est symétrique dans l'échange.

<sup>6</sup>Ces fonctions ne forment pas une base complète : pour cela, il faudrait leur adjoindre toutes les fonctions représentant les états non liés. L'importance des états de diffusion pour la complétude de l'espace est discutée en [45].

1. Il s'agit de décrire un état de type S ( $L = 0$ ) en composant deux moments cinétiques orbitaux  $l$  et  $l'$  ; le nombre  $L$  peut donc prendre les valeurs  $|l-l'|, |l-l'|+1, \dots, l+l'$  ; on ne peut trouver  $L = 0$  que si  $l = l'$ .
2. Avec  $L = 0$ ,  $M_L$  est forcément nul : il faut donc choisir  $m$  et  $m'$  de sorte que  $m + m' = 0$ . La forme de la fonction d'onde est donc nécessairement :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{nn'lm} c_{nn'lm-m} u_{nn'lm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) ,$$

avec  $u_{nn'lm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \stackrel{\text{d'ef}}{=} \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{1} + T_{12})R_{nl}(r_1)Y_{lm}(\theta_1, \phi_1)R_{n'l}(r_2)Y_{l-m}(\theta_2, \phi_2)$ , la question étant toujours de trouver les coefficients  $c_{nn'lm-m}$  du développement.

3. On utilise l'égalité  $\vec{L}^2 = \vec{L}_1^2 + \vec{L}_2^2 + 2L_{1z}L_{2z} + L_{1+}L_{2-} + L_{1-}L_{2+}$ , que l'on fait agir sur chaque terme du développement. Cet opérateur commute avec les permutations, et transforme directement les harmoniques sphériques. Les différents termes donnent :

$$(\vec{L}_1^2 + \vec{L}_2^2 + 2L_{1z}L_{2z})Y_{lm}(\theta_1, \phi_1)Y_{l-m}(\theta_2, \phi_2) = \hbar^2[2l(l+1) - 2m^2] \times$$

$$Y_{lm}(\theta_1, \phi_1)Y_{l-m}(\theta_2, \phi_2) ,$$

$$L_{1+}L_{2-}Y_{lm}(\theta_1, \phi_1)Y_{l-m}(\theta_2, \phi_2) = \hbar^2\sqrt{[l(l+1) - m(m+1)][l(l+1) + m(-m-1)]} \times$$

$$Y_{lm+1}(\theta_1, \phi_1)Y_{l-m-1}(\theta_2, \phi_2) ,$$

$$L_{1-}L_{2+}Y_{lm}(\theta_1, \phi_1)Y_{l-m}(\theta_2, \phi_2) = \hbar^2\sqrt{[l(l+1) - m(m-1)][l(l+1) + m(-m+1)]} \times$$

$$Y_{lm-1}(\theta_1, \phi_1)Y_{l-m+1}(\theta_2, \phi_2) .$$

Il vient donc :

$$\vec{L}^2\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \hbar^2 \sum_{nn'lm} [2l(l+1) - 2m^2] c_{nn'lm-m} u_{nn'lm} +$$

$$[l(l+1) - m(m+1)] u_{nn'lm+1} + [l(l+1) - m(m-1)] u_{nn'lm-1} ;$$

comme on veut que cette combinaison linéaire soit propre de  $\vec{L}^2$  avec la valeur propre  $L = 0$ , elle doit être nulle, d'où la récurrence pour les  $A_m \stackrel{\text{d'ef}}{=} c_{nn'lm-m}$  :

$$\boxed{2[l(l+1) - m^2] A_m + [l(l+1) - m(m+1)] A_{m+1} + [l(l+1) - m(m-1)] A_{m-1} = 0}$$

4. La récurrence précédente permet de calculer tous les  $A_m$  à partir de l'un d'entre eux. Faisant  $m = l$ , on obtient  $2lA_l + 2lA_{l-1} = 0$ , d'où  $A_{l-1} = -A_l$ . Avec  $m = l-1$ , on obtient  $2(3l-1)A_{l-1} + 2lA_l + (4l-2)A_{l-2} = 0$ . Prenant en compte  $A_{l-1} = -A_l$ , il vient  $A_{l-2} = +A_l$ , et ainsi de suite : on peut ainsi prendre  $A_m \propto (-1)^{l+m}$ , soit  $A_m = (-1)^{l+m} C_l$  où la constante  $C_l$  ne dépend pas de  $m$  (ni bien sûr de  $n$  et  $n'$ ).

Au stade actuel, la fonction d'onde est de la forme :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{nn'lm} (-1)^{l+m} C_l \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{1} + T_{12}) R_{nl}(r_1) Y_{lm}(\theta_1, \phi_1) R_{n'l}(r_2) Y_{l-m}(\theta_2, \phi_2) =$$

$$\sum_{nn'lm} (-1)^{l+m} C_l \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ R_{nl}(r_1) R_{n'l}(r_2) Y_{lm}(\theta_1, \phi_1) Y_{l-m}(\theta_2, \phi_2) + R_{n'l}(r_1) R_{nl}(r_2) Y_{l-m}(\theta_1, \phi_1) Y_{lm}(\theta_2, \phi_2) \right].$$

En utilisant  $Y_{l-m} = (-1)^m Y_{lm}^*$ , on fait apparaître  $(-1)^{2m} = 1$  ; isolant la sommation sur  $m$ , il vient :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{nn'l} (-1)^l C_l \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left[ R_{nl}(r_1) R_{n'l}(r_2) \sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}(\theta_1, \phi_1) Y_{lm}^*(\theta_2, \phi_2) + R_{n'l}(r_1) R_{nl}(r_2) \sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{lm}(\theta_2, \phi_2) \right] \right\}.$$

En invoquant le théorème d'addition des harmoniques sphériques (voir éq. (II-18.121)), chaque somme sur  $m$  donne  $\frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos \theta_{12})$ , où  $P_l$  est un polynôme de Legendre et  $\theta_{12}$  l'angle entre  $\vec{r}_1$  et  $\vec{r}_2$ , d'où :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{nn'l} (-1)^l C_l \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos \theta_{12}) \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ R_{nl}(r_1) R_{n'l}(r_2) + R_{n'l}(r_1) R_{nl}(r_2) \right],$$

qui est bien de la forme :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{l \in \mathbb{N}} a_l P_l(\cos \theta_{12}) \sum_{n, n'} \frac{1}{\sqrt{2}} (1 + T_{12}) R_{nl}(r_1) R_{n'l}(r_2)$$

En définitive, la fonction d'onde exacte<sup>7</sup> peut être écrite :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{l \in \mathbb{N}} a_l P_l(\cos \theta_{12}) F_l(r_1, r_2),$$

où apparaissent deux types de corrélations : des corrélations angulaires incluses dans les polynômes de Legendre, et des corrélations radiales décrites par la non-séparabilité des variables  $r_1$  et  $r_2$  dans la fonction  $F_l(r_1, r_2)$ .

5. Bien sûr, si l'on dispose d'un ordinateur, on peut inclure un grand nombre de configurations  $(nl)(n'l)$ . Afin de voir en détail comment fonctionne cette méthode, et pour pouvoir conduire le calcul *à la main*, on retient les deux seules configurations  $(1s)^2$  et  $(1s)(2s)$ . Cela fait, et avec  $P_0(\cos \theta) = 1$ , la fonction d'onde approchée est :

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{ap}}(r_1, r_2) &= c_1 R_{10}(r_1) R_{10}(r_2) + c_2 \frac{1}{\sqrt{2}} [R_{10}(r_1) R_{20}(r_2) + R_{20}(r_1) R_{10}(r_2)] \\ &\equiv c_1 f_1(r_1, r_2) + c_2 f_2(r_1, r_2), \end{aligned}$$

où les coefficients  $c_1$  et  $c_2$  à trouver seront déterminés par la diagonalisation d'une matrice  $2 \times 2$  représentant le Hamiltonien effectif dans cette approximation à deux

<sup>7</sup> à la réserve près liée à l'exclusion des états de diffusion, voir note 6 p. 870.

configurations ; les deux valeurs propres ainsi obtenues fourniront des approximations pour les deux premiers états de type  $^1S$  de l'atome d'hélium, c'est-à-dire le fondamental et le premier état excité de cette sorte.

Le Hamiltonien électrostatique est  $H = H_0 + \frac{e'^2}{r_{12}}$ , où  $H_0$  est la somme de deux Hamiltoniens à un électron pour un atome hydrogénoïde  $Z = 2$  ; notant toujours  $E_n = \frac{1}{n^2} E_1$  les énergies de l'atome d'hydrogène, avec  $E_1 = -\frac{e'^2}{2a_0}$ , les énergies hydrogénoïdes sont  $Z^2 E_n$ . La matrice effective a pour éléments :

$$\langle f_1 | H | f_1 \rangle = 2 \times 2^2 E_1 + J_{1s1s} \quad , \quad \langle f_2 | H | f_2 \rangle = 2^2 (E_1 + E_2) + J_{1s2s} + K_{1s2s} \quad ,$$

$$\langle f_1 | H | f_2 \rangle = 0 + \sqrt{2} \langle R_{10} R_{10} | \frac{e'^2}{r_{12}} | R_{10} R_{20} \rangle \quad .$$

Les intégrales directes sont<sup>8</sup>  $J_{1s1s} = \frac{5}{4} \frac{e'^2}{a_0} = -\frac{5}{2} E_1$  et  $J_{1s2s} = \frac{34}{81} \frac{e'^2}{a_0} = -\frac{68}{81} E_1$ , cependant que l'intégrale d'échange est  $K_{1s2s} = \frac{32}{729} \frac{e'^2}{a_0} = -\frac{64}{729} E_1$ . D'où :

$$\langle f_1 | H | f_1 \rangle = \frac{11}{2} E_1 \simeq -74,83 \text{ eV} \quad , \quad \langle f_2 | H | f_2 \rangle = \frac{2969}{729} E_1 \simeq -55,41 \text{ eV} \quad .$$

Il reste à trouver l'intégrale apparaissant dans l'élément non-diagonal ( $\rho_i = \frac{r_i}{a_0}$ ) :

$$\langle R_{10} R_{10} | \frac{e'^2}{r_{12}} | R_{10} R_{20} \rangle = \frac{2^{5/2} e'^2}{a_0} \int_0^{+\infty} \rho_1^2 d\rho_1 \int_0^{+\infty} \rho_2^2 d\rho_2 e^{-2\rho_1} \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) e^{-3\rho_2/2} \frac{1}{\rho_{12}} \quad .$$

L'intégrale double se calcule comme expliqué dans le Tome II, p. 1244, et s'écrit :

$$\int_0^{+\infty} \rho_1^2 d\rho_1 e^{-2\rho_1} \left[ \frac{1}{\rho_1} \int_0^{\rho_1} \rho_2^2 d\rho_2 \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) e^{-3\rho_2/2} + \int_{\rho_1}^{+\infty} \rho_2 d\rho_2 \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) e^{-3\rho_2/2} \right] \quad .$$

L'intégrale sur  $\rho_2$  vaut  $2 \frac{2+3\rho_1 e^{-3\rho_1/2}}{27}$  ; l'intégration sur  $\rho_1$  donne  $\frac{1024}{64827}$ , d'où :

$$\langle f_1 | H | f_2 \rangle = \frac{1024}{64827} \frac{2^3 e'^2}{a_0} = -\frac{16384}{64827} E_1 \simeq -3,44 \text{ eV}$$

En comptant toutes les énergies en unité  $E_1$ , l'équation caractéristique est :

$$\begin{vmatrix} \frac{11}{2} - \lambda & -\frac{16384}{64827} \\ -\frac{16384}{64827} & \frac{2969}{729} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad ,$$

dont les deux solutions sont :

$$\lambda_{\pm} = \frac{17}{7001316} (1971221 \pm \sqrt{97217486305}) \simeq \begin{cases} 4,029 \\ 5,543 \end{cases}$$

donnant les deux énergies :

$$\boxed{E(^1S) \simeq -75,42 \text{ eV} \quad E(^1S^*) \simeq -54,82 \text{ eV}}$$

<sup>8</sup>voir Tome II, pp. 1245 et 1246.

Les valeurs expérimentales<sup>9</sup> sont respectivement  $-79,0$  et  $-58,4$  eV. Pour l'état fondamental, l'unique configuration  $(1s)^2$  donne  $-74,83$  eV : le gain est donc de  $0,6$  eV, soit une amélioration relative inférieure à 1%, ce qui peut sembler décevant. D'une façon générale, cette méthode a une convergence relativement lente.

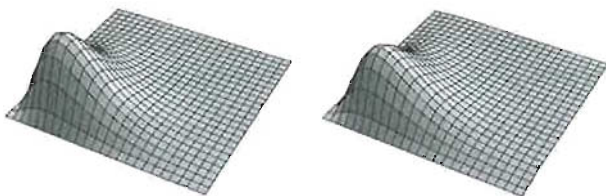


Figure 27.6: Module carré de  $r_1 r_2 \Psi(r_1, r_2)$  pour l'état fondamental de l'hélium avec l'unique configuration  $(1s)^2$  (à gauche), et avec le mélange de  $(1s)^2$  et  $(1s)(2s)$  (à droite). La fonction d'onde est sensiblement plus étalée dans le second cas.

Les deux états propres  $c_{\pm 1}|f_1\rangle + c_{\pm 2}|f_2\rangle$  s'obtiennent en reportant les valeurs propres dans l'une des équations du système linéaire. Pour le fondamental, on trouve ainsi  $\frac{c_{\pm 2}}{c_{\pm 1}} \simeq -0,172$  d'où la fonction fondamentale approchée (et normalisée) :

$$\Psi_{\text{ap},+}(r_1, r_2) = 0,986 R_{10}(r_1)R_{10}(r_2) - \frac{0,169}{\sqrt{2}} [R_{10}(r_1)R_{20}(r_2) + R_{20}(r_1)R_{10}(r_2)]$$

L'état singulet excité est la combinaison orthogonale.

Une fois encore, rien n'empêche de faire en plus une variation par *scaling* en introduisant dans les orbitales un  $Z$  effectif, les énergies cinétiques prenant un facteur  $(Z/2)^2$ , les énergies potentielles un facteur  $(Z/2)$ , conduisant à une équation caractéristique paramétrée par  $Z$ . Le minimum en  $Z$  de la plus basse valeur propre définit une nouvelle approximation de l'énergie de l'état fondamental. Rappelons toutefois que l'amélioration de l'énergie calculée n'est pas forcément une garantie de meilleure qualité de la fonction d'onde correspondante : tout dépend de l'usage que l'on souhaite faire de cette dernière.

Il est intéressant de comparer la densité électronique radiale :

$$\rho(r) \stackrel{\text{def}}{=} r^2 \int_0^{+\infty} r'^2 \Psi^*(r, r') \Psi(r, r') dr' ,$$

selon qu'elle est obtenue avec une ou deux configurations. Dans le premier cas, la densité radiale est simplement  $\rho_{1 \text{ conf}}(r) = r^2 [R_{10}(r)]^2$  ; dans le second, elle est donnée par  $\rho_{2 \text{ conf}}(r) = r^2 [c_1^2 [R_{10}(r)]^2 + \frac{1}{2} c_2^2 ([R_{10}(r)]^2 + [R_{20}(r)]^2)]$ , soit :

$$\rho_{2 \text{ conf}}(r) = \frac{1}{2} r^2 [(1 + c_1^2) [R_{10}(r)]^2 + (1 - c_1^2) [R_{20}(r)]^2] .$$

<sup>9</sup>voir éq. (II-27.86).

La densité est légèrement plus diffuse avec deux configurations, en raison de la (faible) participation de la fonction radiale  $R_{20}$ , qui est moins ramassée que  $R_{10}$ . Le rapport  $\frac{\rho_{1 \text{ conf}}(r)}{\rho_{2 \text{ conf}}(r)}$  est tracé sur la figure 27.7.

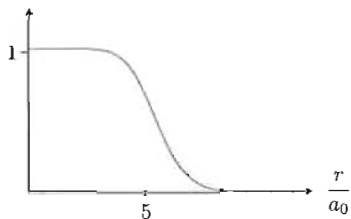


Figure 27.7: Rapport des densités à un électron,  $\frac{\rho_{1 \text{ conf}}(r)}{\rho_{2 \text{ conf}}(r)}$ , pour le fondamental décrit avec la configuration  $(1s)^2$ , ou avec les deux configurations  $(1s)^2$  et  $(1s)(2s)$ .

6. Le principe variationnel peut s'appliquer à toute variété excitée dont on sait qu'elle est orthogonale à l'état fondamental *exact*. Lorsque celui-ci est singulet, on peut ainsi faire une variation dans un espace exclusivement formé de fonctions  $S = 1$ , avec l'assurance que l'état de plus basse énergie sera encore au-dessus du vrai état triplet. En termes de parties d'espace seules, ceci signifie que, pour un système à deux électrons, la variété excitée est composée de fonctions  $\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  qui sont *anti-symétriques* dans l'échange des deux coordonnées, forcément toutes orthogonales à l'état fondamental : celle qui donne la plus basse énergie reste orthogonale au vrai fondamental singulet, bien qu'il soit inconnu.

## 27.8 Structure hyperfine du fondamental de l'ion $\text{Be}^+$

Analyser et préciser la structure hyperfine du fondamental de l'ion  $\text{Be}^+$  utilisé pour la mise en évidence de l'effet Zénon (voir chapitre 21, section 21.1, fig. 21.2).

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

La structure hyperfine du fondamental de l'ion  $\text{Be}^+$  utilisé pour la mise en évidence de l'effet Zénon (voir Tome II, chapitre 21, section 21.1, fig. 21.2) résulte d'un couplage entre le spin électronique et le spin nucléaire  $I = \frac{3}{2}$ .

L'ion  $\text{Be}^+$  a la structure électronique du lithium, soit  $(1s)^2 2s$  pour l'état fondamental qui est donc  $^2S_{1/2}$ . Le couplage du spin électronique avec le spin nucléaire donne par composition  $F = 1$  et  $F = 2$ . En prenant un opérateur effectif  $A\vec{J} \cdot \vec{S}$ , les corrections hyperfines sont  $\frac{1}{2}A[F(F+1) - \frac{3}{2}(\frac{3}{2}+1) - \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)]\hbar^2 = \frac{1}{2}A[F(F+1) - \frac{9}{2}]\hbar^2$ , soit :

$$\Delta E_{\text{shf}}(^2S_{1/2}, F = 1) = -\frac{5}{4}A\hbar^2 \quad \Delta E_{\text{shf}}(^2S_{1/2}, F = 2) = +\frac{3}{4}A\hbar^2$$



$$S_y|11\rangle = S_y|\uparrow + \frac{1}{2}\rangle = i\frac{\hbar}{2}|\downarrow + \frac{1}{2}\rangle = i\frac{\hbar}{2}\frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle + |00\rangle) .$$

Il en résulte que  $\langle 00|S_u|10\rangle \neq 0$  : la transition est possible, la raie 21 cm est bien d'origine dipolaire magnétique. Ce caractère la rendant très improbable, son observation atteste d'une grande quantité d'hydrogène, d'où son importance en Astrophysique.

◆ *Remarque*

S'agissant des deux variétés ortho ( $S = 1$ ) et para ( $S = 0$ ) de l'hélium, les choses se présentent de façon radicalement différente, eu égard au fait que les deux électrons de l'hélium sont *identiques*, donc indiscernables, au contraire de l'électron et du proton de l'atome d'hydrogène.

Si l'on s'en tient à l'approximation de structure fine où seul un couplage de type  $\vec{L} \cdot \vec{S}$  est introduit, chaque variété est stable :

$$S_x|S=1, M_S=+1\rangle \equiv S_x|\uparrow\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2}(|\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle) \equiv \frac{\hbar}{\sqrt{2}}|S=1, M_S=0\rangle ,$$

et, d'ailleurs, il n'y a de structure fine que pour les états  $L > 0$  (les états de type S en sont dépourvus). Dans ce cadre, la variété  $S = 1$  est stable par le spin total  $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ , et de même pour la variété singulet.

Une meilleure approximation consiste à introduire le couplage dipolaire spin - spin entre les électrons, du genre  $a\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$  (terme le plus simple invariant par rotation). Dès lors, les deux électrons jouent formellement le même rôle, en tant que porteur chacun d'un spin  $\frac{1}{2}$ , que le proton et l'électron dans le cas de la structure hyperfine du fondamental de l'hydrogène, et un opérateur  $\vec{S}_i$  ( $i = 1$  ou  $2$ ) couple effectivement entre eux les états ortho et les états para, induisant d'ailleurs pour chacun d'entre eux des petites corrections d'énergie au *second* ordre.

Toutefois, comme  $a\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$  commute avec le spin total  $\vec{S}$  (invariant par permutation), celui-ci reste une constante du mouvement même en présence d'une sonde, ou d'une perturbation externe (collision par exemple) incapable de discriminer entre les électrons. Au total, une transition ortho  $\leftrightarrow$  para n'est possible que par un mécanisme où l'un des deux spins électroniques est seul basculé, plus généralement par un processus élémentaire associé à un opérateur non invariant par permutation, par exemple  $\alpha_1\vec{S}_1 + \alpha_2\vec{S}_2$  avec  $\alpha_1 \neq \alpha_2$ . ◆



# Introduction à la physique des molécules

## 28.1 Constantes du mouvement électronique pour une molécule diatomique

On se place dans la première étape de l'approximation de Born et Oppenheimer, où les noyaux sont fixes ; l'axe  $Oz$  est pris le long de la liaison chimique.

1. Soit  $\vec{L}$  le moment cinétique électronique par rapport à un point quelconque de l'axe de la molécule. Quelle(s) composante(s) est (sont) une(des) constante(s) du mouvement ?
2. Soit  $\mathcal{M}$  la symétrie miroir par rapport à un plan contenant l'axe de la molécule, associée à la transformation unitaire  $\mathcal{M}$  dans l'espace des états. Combien vaut  $[H, \mathcal{M}]$  ?
3. Qu'en est-il du commutateur  $[\mathcal{M}, L_z]$  ?
4. Soit  $\Omega$  un opérateur commutant avec  $H$ , et  $|\psi\rangle$  un état propre de  $H$  d'énergie  $E$ . Que peut-on dire du vecteur  $\Omega|\psi\rangle$  ?
5. Soit un vecteur propre commun à  $H$  et  $L_z$ , associé à la valeur  $m = 0$  pour  $L_z$ , et à l'énergie  $E$ , supposée non-dégénérée. Est-ce aussi un vecteur propre de  $\mathcal{M}$  ?
6. Soit les deux états  $|E, \pm m\rangle$  associés à une même énergie et à deux valeurs opposées de  $L_z$ . La molécule est préparée dans l'état  $|\Psi(t=0)\rangle = \cos \alpha |E, m\rangle + e^{i\phi} \sin \alpha |E, -m\rangle$  ;  $A$  étant une observable quelconque, la valeur moyenne  $\langle \Psi(t) | A | \Psi(t) \rangle$  varie-t-elle au cours du temps ?

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

Dans la première étape de l'approximation de Born et Oppenheimer où les noyaux sont fixes, leur axe est tout naturellement pris comme axe de quantification  $Oz$ .

1. La molécule étant invariante par rotation autour de  $Oz$ , la composante  $L_z$  est une constante du mouvement. En d'autres termes : si  $\phi$  est l'angle de longitude habituel,  $L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$  ; comme le Hamiltonien  $H$  ne dépend pas de  $\phi$  (d'où sa symétrie de révolution autour de  $Oz$ ) le commutateur  $[H, L_z]$  est nul.
2. Si  $M$  est la symétrie miroir par rapport à un plan contenant l'axe de la molécule, associée à la transformation unitaire  $\mathcal{M}$  dans l'espace des états,  $[H, \mathcal{M}] = 0$  puisque c'est un élément de symétrie de la molécule.
3. Pour fixer les idées, soit  $M_x$  la symétrie miroir par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe  $Ox$  (contenant donc  $Oy$  et  $Oz$ ) ; on a  $\mathcal{M}_x x \mathcal{M}_x^{-1} = -x$ ,  $\mathcal{M}_x y \mathcal{M}_x^{-1} = y$  et  $\mathcal{M}_x z \mathcal{M}_x^{-1} = z$ , d'où  $\mathcal{M}_x L_z \mathcal{M}_x^{-1} = -L_z$ , soit  $[\mathcal{M}_x, L_z] \neq 0$ .
4. Avec  $[\Omega, H] = 0$  et  $|\psi\rangle$  un état propre de  $H$  d'énergie  $E$ , on a :

$$H\Omega|\psi\rangle = \Omega H|\psi\rangle = \Omega E|\psi\rangle = E\Omega|\psi\rangle ;$$

cette suite d'égalités montre que le vecteur  $\Omega|\psi\rangle$  est aussi propre de  $H$ , avec la même énergie (ce qui est la moindre des choses).

5. D'après ce qui précède, l'application de  $\mathcal{M}_x$  à  $|\psi\rangle$ , vecteur propre commun à  $H$  et  $L_z$ , donne un vecteur de même énergie  $E$ . Si cette valeur n'est pas dégénérée, alors nécessairement  $\mathcal{M}_x|\psi\rangle$  et  $|\psi\rangle$  sont proportionnels, c'est-à-dire que  $|\psi\rangle$  est aussi vecteur propre de  $\mathcal{M}_x$ . Comme  $\mathcal{M}_x^2 = 1$ , on a  $\mathcal{M}_x|\psi\rangle = \pm|\psi\rangle$ .
6. Si la molécule est préparée dans l'état  $|\Psi(t=0)\rangle = \cos\alpha|E, m\rangle + e^{i\phi} \sin\alpha|E, -m\rangle$ , les deux états  $|E, \pm m\rangle$  étant associés à une même énergie (et à deux valeurs opposées de  $L_z$ ), l'état à l'instant  $t$  est simplement  $|\Psi(t)\rangle = e^{i\frac{E}{\hbar}t}|\Psi(0)\rangle$ . L'évolution en temps se traduisant par un facteur de phase identique pour toutes les composantes de la combinaison linéaire, aucune valeur moyenne dans l'état  $|\Psi(t)\rangle$  ne dépend du temps :

$$\boxed{\forall A : \langle \Psi(t)|A|\Psi(t)\rangle = \langle \Psi(0)|A|\Psi(0)\rangle}$$

## 28.2 Méthode LCAO pour l'ion moléculaire $H_2^+$

On revient sur le traitement LCAO de l'ion  $H_2^+$  (Tome II, sous-section 28.2.2) ; les notations sont celles de la figure 28.4, Tome II. La base d'orbitales atomiques est toujours réduite aux deux fonctions atomiques  $\phi_i$  de type  $1s$  centrées chacune sur un proton. On introduit les intégrales dites de recouvrement  $S$ , de Coulomb,  $C$ , et de résonance,  $A$  :

$$S \stackrel{\text{def}}{=} \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle, \quad C \stackrel{\text{def}}{=} \langle \phi_1 | \frac{e'^2}{r_2} | \phi_1 \rangle, \quad A \stackrel{\text{def}}{=} \langle \phi_1 | \frac{e'^2}{r_2} | \phi_2 \rangle. \quad (28.1)$$

1. À l'aide de ces différentes quantités, écrire l'équation donnant les valeurs propres.

2. En raisonnant physiquement<sup>1</sup> montrer sans calcul que  $C < \frac{e'^2}{R}$ .
3. Calculer explicitement les intégrales  $S$ ,  $C$  et  $A$ .
4. En déduire les deux valeurs propres  $E_{\pm}(R)$ , et  $\Delta E_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} E_{\pm}(R) - E_{\pm}(+\infty)$ .
5. Trouver les formes approchées de ces différences pour  $R \ll a_0$  et  $R \gg a_0$  ; en déduire qu'il existe au moins un état stable.
6. À l'aide d'une machine, trouver la valeur  $R_0$  du minimum de  $E_-(R)$  ; combien vaut l'énergie de liaison ? Comparer aux valeurs expérimentales. Commenter.
7. Analyser les limites de l'énergie  $E_{\text{el}}(R)$  quand  $R \rightarrow 0$ . Commenter.
8. Tracer en fonction de  $R$  la variation des énergies cinétique et potentielle.
9. Discuter qualitativement ce que donnerait le même traitement si on utilisait deux orbitales atomiques *strictement* localisées, c'est-à-dire telles qu'en tout point de l'espace l'une d'entre elles (au moins) est nulle.

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

Le traitement LCAO de l'ion  $\text{H}_2^+$  (Tome II, sous-section 28.2.1) repose physiquement sur l'image d'un électron sautant par effet tunnel d'un proton à l'autre. Si cette vision des choses est parfaitement légitime à grande distance, elle devient d'autant plus approximative que la distance entre protons se rapproche de l'ordre d'une longueur de liaison chimique. Cette approximation peut toujours être raffinée quantitativement en élargissant la base de représentation. Sa légitimité réside en ce qu'elle fournit un modèle simple permettant d'expliquer la stabilité du fragile ion  $\text{H}_2^+$ .

1. L'idée de base est d'écrire la fonction d'onde (approchée) de l'unique électron en combinaison linéaire des deux fonctions atomiques  $\phi_i$  de type 1s centrées chacune sur un proton,  $|\Phi\rangle = c_1|\phi_1\rangle + c_2|\phi_2\rangle$ , et d'obtenir les coefficients par la résolution de l'équation aux valeurs propres dans cet espace effectif réduit.

En fait, on peut prévoir d'emblée que les fonctions propres sont forcément de la forme  $|\phi_1\rangle \pm |\phi_2\rangle$ , pour des raisons de symétrie : le problème n'est pas dégénéré (on trouvera de fait deux valeurs propres distinctes pour  $H$ ), et il existe des opérations de symétrie commutant avec  $H$  (miroir dans un plan perpendiculaire à l'axe internucléaire, inversion d'espace, ...). La question n'est donc pas de trouver les fonctions propres (approchées) – on les connaît d'avance – mais d'obtenir les énergies afin de pouvoir analyser en détail leur variation avec la longueur de liaison, et de savoir s'il existe ou non un minimum correspondant à une molécule stable.

Le Hamiltonien à noyaux fixes est  $H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{e'^2}{r_1} - \frac{e'^2}{r_2} + \frac{e'^2}{R}$ , où  $r_i$  est la distance de l'électron au proton  $P_i$ , et  $R$  la distance entre ceux-ci. L'équation aux valeurs propres s'obtient en annulant le déterminant formé avec les produits scalaires :

$$\text{Dét}[\langle \phi_i | H | \phi_j \rangle - E \langle \phi_i | \phi_j \rangle] = 0 ,$$

<sup>1</sup>On pourra invoquer le théorème de Gauss.

équation équivalente à  $\text{Dét}[H_{ij} - E\delta_{ij}] = 0$  en termes d'éléments de matrice. On a :

$$\langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle = \langle \phi_1 | \frac{p^2}{2m} - \frac{e'^2}{r_1} | \phi_1 \rangle - \langle \phi_1 | \frac{e'^2}{r_2} | \phi_1 \rangle + \frac{e'^2}{R} \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle ;$$

le premier terme est l'énergie du fondamental de l'hydrogène,  $E_1$ , le second est l'intégrale  $C$  ; quant au dernier, il vaut tout simplement  $\frac{e'^2}{R}$ . Par ailleurs,  $\langle \phi_2 | H | \phi_2 \rangle$  est évidemment égal à  $\langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle$ , d'où  $\langle \phi_i | H | \phi_i \rangle = E_1 - C + \frac{e'^2}{R}$ . L'élément non diagonal fait apparaître le produit scalaire  $S$  (recouvrement) des deux orbitales atomiques décalées, et l'intégrale  $A$  définie dans le texte :

$$\langle \phi_2 | H | \phi_1 \rangle = \langle \phi_2 | \frac{p^2}{2m} - \frac{e'^2}{r_1} | \phi_1 \rangle - \langle \phi_2 | \frac{e'^2}{r_2} | \phi_1 \rangle + \frac{e'^2}{R} \langle \phi_2 | \phi_1 \rangle = E_1 S - A + \frac{e'^2}{R} S .$$

L'équation aux valeurs propres  $E$  est donc :

$$\begin{vmatrix} E_1 - C + \frac{e'^2}{R} - E & (E_1 + \frac{e'^2}{R})S - A - ES \\ (E_1 + \frac{e'^2}{R})S - A - ES & E_1 - C + \frac{e'^2}{R} - E \end{vmatrix} = 0 ,$$

dont les solutions sont :

$$E = E_1 + \frac{e'^2}{R} - \frac{C \pm A}{1 \pm S}$$

- La quantité  $Q_1(R) \stackrel{\text{d'f}}{=} |e| [1 - \int_{\|r\| \leq R} |\phi_1(r)|^2 d^3r]$  est la charge totale contenue dans la sphère centrée sur le proton  $P_1$  et passant par  $P_2$ . D'après le théorème de Gauss, le champ électrostatique créé par une telle distribution de charge est  $\frac{Q_1(R)}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{R}}{R^3}$  ; comme  $Q_1(R) > 0$  ( $\phi_1$  est normalisée à 1 dans tout l'espace), ce champ repousse  $P_2$ , ce qui signifie, avec la convention de zéro d'énergie potentielle à l'infini, que l'interaction électrostatique  $V_{2Q_1}$  entre  $P_2$  et cette distribution de charge est positive. Or cette énergie n'est autre que  $\frac{e'^2}{R} - C$ , d'où  $C < \frac{e'^2}{R}$ . On peut aussi dire que la distribution électronique écrante le champ d'un proton vis-à-vis de l'autre, l'écrantage ne pouvant être que partiel à distance  $R$  finie (l'atome est neutre).
- Pour calculer explicitement les différentes intégrales, on passe en coordonnées elliptiques, définies en (II-28.41), et sachant que  $d^3r = \frac{R^3}{8}(\xi^2 - \mu^2)d\xi d\mu d\phi$ . Pour l'intégrale de recouvrement, posant  $\rho \stackrel{\text{d'f}}{=} \frac{R}{a_0}$  on a :

$$S = \frac{1}{\pi a_0^3} \int_{\mathbb{R}^3} e^{-\frac{R\xi}{a_0}} \frac{R^3}{8} (\xi^2 - \mu^2) d\xi d\mu d\phi = \frac{R^3}{4a_0^3} \int_1^{+\infty} d\xi \int_{-1}^{+1} d\mu e^{-\rho\xi} (\xi^2 - \mu^2) = \frac{\rho^3}{2} \int_1^{+\infty} d\xi e^{-\rho\xi} (\xi^2 - \frac{1}{3}) = e^{-\rho} (1 + \rho + \frac{\rho^2}{3}) .$$

$C$  se calcule de la même façon :

$$C = \frac{e'^2}{\rho a_0} \frac{1}{\pi a_0^3} \frac{\rho^3 a_0^3}{8} \int_{\mathbb{R}^3} (\xi^2 - \mu^2) \frac{2}{\xi - \mu} e^{-\rho(\xi + \mu)} d\xi d\mu d\phi = -\frac{2}{\rho} [1 - (1 + \rho)e^{-2\rho}] E_1 ;$$

ce résultat peut s'obtenir plus rapidement avec le théorème de Gauss. Le module du champ électrostatique à la distance  $R$  d'un proton, mais exclusivement dû à la distribution électronique  $e|\phi_1|^2$  est tel que :

$$4\pi R^2 E_e(R) = \frac{1}{\epsilon_0} \int_{\|\vec{r}\| \leq R} |e|\phi_1(\vec{r})|^2 d^3r = |e|[1 - (1 + 2\rho + 2\rho^2)e^{-2\rho}]$$

Le potentiel électrostatique correspondant,  $U_e(R)$ , s'obtient par intégration avec  $U_e(+\infty) = 0$  et vaut  $-\frac{e}{a_0\rho}[1 - (1 + \rho)e^{-2\rho}]$ , d'où l'énergie électrostatique égale à  $C(R) = |e|U_e(R) = +\frac{e'^2}{a_0\rho}[1 - (1 + \rho)e^{-2\rho}] \equiv -2E_1\frac{1}{\rho}[1 - (1 + \rho)e^{-2\rho}]$ .

Enfin, l'intégrale  $A$  est :

$$A = \frac{e'^2}{\rho a_0} \frac{1}{\pi a_0^3} \frac{\rho^3 a_0^3}{8} \int_{\mathbb{R}^3} (\xi^2 - \mu^2) \frac{2}{\xi - \mu} e^{-\rho\xi} d\xi d\mu d\phi =$$

$$-E_1 \rho^2 \int_1^{+\infty} d\xi \int_{-1}^{+1} d\mu (\xi + \mu) e^{-\rho\xi} = -E_1 \rho^2 \int_1^{+\infty} 2\xi e^{-\rho\xi} d\xi = -2E_1(1 + \rho) e^{-\rho} .$$

4. Les deux valeurs propres  $E_{\pm}(R)$  sont :

$$E_-(R) = E_1 + \frac{e'^2}{R} - \frac{C + A}{1 + S} \quad E_+(R) = E_1 + \frac{e'^2}{R} - \frac{C - A}{1 - S}$$

Les deux états propres correspondants sont :

$$E_-(R) : |\psi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(|\phi_1\rangle + |\phi_2\rangle), \quad E_+(R) : |\psi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(|\phi_1\rangle - |\phi_2\rangle),$$

l'état le plus stable étant l'orbitale liante (accumulation de densité électronique entre les protons), l'état antiliant présentant un grave déficit de densité au centre de l'édifice (on verra d'ailleurs plus loin qu'il est instable).

Dans la limite  $R \rightarrow +\infty$ , on se retrouve avec un atome d'hydrogène et un proton tout nu ; la limite des  $E_{\pm}(R)$  est donc forcément  $E_1$ , d'où l'utilité de considérer les différences :

$$\Delta E_{\mp}(R) \stackrel{\text{def}}{=} E_{\mp}(R) - E_1 = \frac{e'^2}{R} - \frac{C \pm A}{1 \pm S},$$

qui tendent bien vers zéro puisque  $S$ ,  $A$  et  $C$  s'annulent à l'infini.

5. Pour  $R \ll a_0$ , des développements limités donnent  $\Delta E_{\pm}(R) \simeq \frac{e'^2}{R} \pm \frac{e'^2}{a_0}$ . Pour  $R \gg a_0$ , on a  $S \simeq \frac{\rho^2}{3} e^{-\rho}$ ,  $C \simeq -\frac{2}{\rho} E_1$ ,  $A \simeq -2\rho e^{-\rho} E_1$ , d'où :

$$\Delta E_{\pm}(R) \simeq \frac{e'^2}{R} + \frac{2}{\rho} E_1 (1 \mp \rho^2 e^{-\rho}) (1 \pm \frac{\rho^2}{3} e^{-\rho}),$$

soit :

$$\Delta E_{\pm}(R) \simeq \pm \frac{2e'^2 R}{3a_0^2} e^{-\frac{R}{a_0}} \quad (R \gg a_0)$$

Classiquement, on attendrait un comportement en puissance, plus précisément en  $R^{-4}$ , et non pas exponentiel : le proton très éloigné de l'atome d'hydrogène crée un champ électrostatique  $\mathcal{E}$  en  $R^{-2}$ , qui polarise l'atome en lui induisant un moment dipolaire  $\propto \mathcal{E}$ .  $\alpha$  étant la polarisabilité, l'énergie d'interaction classique varie comme  $-\frac{1}{2}\alpha\mathcal{E}^2$ , proportionnelle à  $R^{-4}$ , toujours attractive.

La dépendance exponentielle obtenue ne s'explique pas non plus par le théorème de Gauss impliquant la charge<sup>2</sup> totale  $Q(R)$  contenue (en moyenne) dans la sphère de rayon  $R$ , en raisonnant avec d'une part un atome d'hydrogène constitué et un proton situé à grande distance ; on a :

$$Q(R) = |e| \left[ 1 - \int_0^R 4\pi r^2 dr \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0} \right] = |e| \left[ 1 + 2\frac{R}{a_0} + 2\left(\frac{R}{a_0}\right)^2 \right] e^{-2R/a_0} ,$$

donnant à grande distance le champ électrostatique centrifuge :

$$\mathcal{E}(R) = \frac{Q(R)}{4\pi\epsilon_0 R^2} \simeq \frac{2|e|}{a_0^2} e^{-2R/a_0} ,$$

et donc une énergie d'interaction  $\propto e^{-2R/a_0}$ . Indépendamment de leur désaccord quantitatif, aucune de ces interprétations classiques n'est évidemment susceptible de fournir le double signe  $\pm$  inévitable dans le formalisme quantique, quel que soit son degré d'approximation. D'un autre côté, rien ne permet d'affirmer que le traitement quantique approché utilisé ci-dessus donne le bon comportement à grande distance.

Quoi qu'il en soit, les comportements aux limites de la plus basse valeur propre,  $E_-(R)$  permettent d'affirmer qu'elle a au moins un minimum et donc qu'il existe au moins un état stable.

6. À l'aide d'une machine, on trouve que le minimum de  $E_-(R)$  est en  $R_0 \simeq 2,493 a_0$ , soit  $R_0 \simeq 1,3 \text{ \AA}$ , donnant l'énergie de liaison  $|\Delta E_-(R_0)| = 0,130 \dots |E_1| \simeq 1,8 \text{ eV}$ . Les valeurs expérimentales sont  $R^{(\text{exp})} \simeq 1,1 \text{ \AA}$  et  $|\Delta E_-(R^{(\text{exp})})| \simeq 2,8 \text{ eV}$  : la méthode donne donc une molécule trop grande et pas assez stable, tout comme la méthode de Heitler et London pour  $\text{H}_2$  (voir problème 28.4, corrigé p. 886).
7. L'énergie électronique  $E_{\text{el}}(R)$  est égale à  $E_{\pm}(R) - \frac{e'^2}{R}$  ; pour  $R \ll a_0$ , elle vaut donc à peu près  $E_1 \pm \frac{e'^2}{a_0} \equiv -\frac{e'^2}{2a_0} \pm \frac{e'^2}{a_0} = -3|E_1|, |E_1|$ . En fait, dans la limite  $R \rightarrow 0$ , seule l'énergie  $E_-(R)$  a un sens puisque  $\phi_2 \rightarrow \phi_1$ , d'où la réduction à 1 de la dimension de l'espace vectoriel effectif. L'énergie  $3E_1$ , limite de  $E_-(R)$ , est très au-dessus de l'énergie exacte  $4E_1$  du fondamental de l'ion  $\text{He}^+$ .
8. Selon le théorème du Viriel (et celui de Hellmann - Feynman, éq. (II-28.143)), les énergies cinétique  $T$  et potentielle  $V$  ont pour valeur moyenne :

$$\langle T \rangle = -E - R \frac{dE}{dR} , \quad \langle V \rangle = 2E + R \frac{dE}{dR} ;$$

<sup>2</sup>Il y aurait beaucoup à dire sur le sens physique *réel* de la charge ainsi définie.

Ces relations sont vraies pour un état propre *exact*, une hypothèse devant être satisfaite pour établir le théorème de Hellmann - Feynman. Rien donc ne permet d'attendre qu'elles sont vérifiées dans le traitement approximatif développé ici – et d'ailleurs, leur application aveugle produit une énergie cinétique... négative pour les petites valeurs de  $R$ .

Pour voir les évolutions des deux composantes de l'énergie lorsque la liaison se forme, il convient de les obtenir directement à partir des calculs effectués plus haut. La moyenne de l'énergie potentielle est  $\langle V \rangle_{\pm} = \frac{e'^2}{R} - \langle \psi_{\pm} | \frac{e'^2}{r_1} + \frac{e'^2}{r_2} | \psi_{\pm} \rangle$  ; on a :

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\pm} | \frac{e'^2}{r_1} + \frac{e'^2}{r_2} | \psi_{\pm} \rangle &= \frac{1}{2(1 \mp S)} \langle \phi_1 \mp \phi_2 | \frac{e'^2}{r_1} + \frac{e'^2}{r_2} | \phi_1 \mp \phi_2 \rangle = \\ &= \frac{1}{(1 \mp S)} \langle \phi_1 \mp \phi_2 | \frac{e'^2}{r_1} | \phi_1 \mp \phi_2 \rangle = \frac{1}{1 \mp S} (-2E_1 \mp 2A + C) . \end{aligned}$$

L'énergie cinétique s'en déduit par  $\langle T \rangle_{\pm} = E_{\pm} - \langle V \rangle_{\pm}$ .

La variation des énergies cinétique et potentielle est reportée sur la figure 28.1 ; on constate que, se référant aux valeurs en  $R = +\infty$ , les variations pour l'état liant sont opposées à celles que l'on attend d'après les inégalités générales (voir éq. (II-28.150)) : au minimum de l'énergie totale  $E_-(R)$ , l'énergie cinétique de la liaison est *inférieure* à sa valeur à l'infini, celle de l'énergie potentielle est (très légèrement) *supérieure* ; si au total l'énergie de liaison est positive, c'est grâce à l'abaissement d'énergie cinétique ... qui est justement en contradiction avec le résultat théorique. On peut voir dans ce désaccord qualitatif l'origine de la faiblesse de l'énergie de liaison telle que celle-ci ressort du schéma très rustique employé ci-dessus.

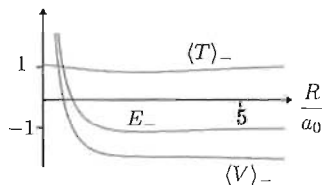


Figure 28.1: Variation en fonction de la distance entre protons des valeurs moyennes des énergies cinétique et potentielle dans l'état liant  $|\psi_+\rangle$  ; les évolutions sont contraires à ce que l'on devrait avoir. Toutes les énergies sont comptées en unités  $|E_1|$ .

9. Avec deux orbitales atomiques *strictement* localisées (en tout point de l'espace l'une d'entre elles est nulle), les intégrales les impliquant toutes deux à la fois sont nulles. Dans ces conditions,  $S = 0 = A$ , et on ne trouve qu'une valeur propre (dégénérée deux fois) égale à :

$$E^{(\text{loc})}(R) = E_1 + \frac{e'^2}{R} - C' ,$$

où  $C'$  est l'analogie de l'intégrale  $C$  introduite plus haut, mais calculée avec l'orbitale complètement localisée. Admettons que celle-ci soit à symétrie sphérique,

et strictement confinée (et normalisée) dans une sphère de rayon  $a$ . Si  $R < a$ , le théorème de Gauss permet à nouveau d'affirmer comme ci-dessus que la différence  $\frac{e^2}{R} - C'$  est positive ; si  $R \geq a$ , elle est nulle. Dans tous les cas, quelle que soit la séparation des deux protons relativement au volume fini occupé par l'orbitale localisée, l'énergie totale est supérieure ou égale à  $E_1$ , qui est aussi l'énergie de la molécule dissociée. La délocalisation de l'électron est bien un ingrédient essentiel pour la formation d'une liaison chimique stable : le confinement *strict* de l'électron près d'un proton interdit la formation d'un édifice stable.

### 28.3 Stabilité comparée des molécules He<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>

Expliquer qualitativement pourquoi la molécule He<sub>2</sub> est moins stable que H<sub>2</sub>.

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

Lorsque deux atomes d'hélium s'approchent, chaque électron de l'un peut aller explorer l'autre. Toutefois, ceci ne peut se faire à énergie constante puisque chaque orbitale (1s) est doublement occupée : seuls des processus (virtuels) du second ordre sont possibles, et donnent effectivement un abaissement d'énergie (pour l'état fondamental, la correction du second ordre est toujours négative). Cette correction demeure cependant petite en valeur absolue, en raison des grands dénominateurs d'énergie : la molécule qui peut ainsi se former a certainement une énergie de liaison très faible.

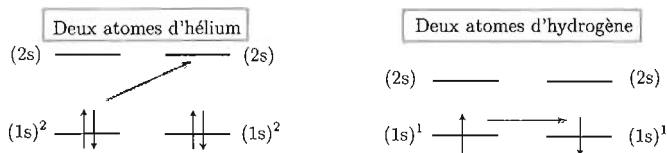


Figure 28.2: Illustration de l'argument qualitatif montrant que la molécule He<sub>2</sub> a une petite énergie de liaison comparée à celle de H<sub>2</sub>.

La même histoire avec deux atomes d'hydrogène conduit au contraire à un édifice très stable : chaque électron de chaque atome peut trouver une place chez l'autre à énergie constante puisque la couche (1s) n'est qu'à moitié remplie.

### 28.4 La molécule d'hydrogène selon Heitler et London

On reprend ici le traitement de Heitler et London, partant de la fonction d'onde (II-28.71).

1. Établir l'expression (II-28.80) des deux valeurs propres.



1. Pour établir l'expression des valeurs propres, il suffit de calculer les éléments de la matrice de  $H$  dans le sous-espace engendré par les deux vecteurs  $|\psi_1\rangle$  et  $|\psi_2\rangle$ , qui ne sont pas orthogonaux : si on pose  $S \stackrel{\text{def}}{=} \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle$ , on a  $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = S^2 \leq 1$ . De façon alternative, on forme le déterminant<sup>3</sup>  $|\langle \psi_i | H | \psi_j \rangle - E \langle \psi_i | \psi_j \rangle|$ , dont les zéros donnent les valeurs propres  $E$ .

Les deux quantités diagonales  $\langle \psi_i | H | \psi_i \rangle$  sont visiblement égales entre elles ; on a :

$$\langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle = \langle \phi_1 \phi_2 | H_{\text{ion}}(\vec{r}_1, \vec{p}_1) + H_{\text{ion}}(\vec{r}_2, \vec{p}_2) + \frac{e'^2}{r_{12}} + \frac{e'^2}{R} | \phi_1 \phi_2 \rangle .$$

L'écriture des *bras* et des *kets* signifie que, une fois explicités en termes d'intégrales, les variables  $\vec{r}_1$  et  $\vec{r}_2$  sont écrites dans l'ordre naturel de gauche à droite<sup>4</sup>. Les deux opérateurs à un électron  $H_{\text{ion}}$  donnent la même contribution, d'où :

$$\langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle = 2\bar{\varepsilon} + \frac{e'^2}{R} + \langle \phi_1 \phi_2 | \frac{e'^2}{r_{12}} | \phi_1 \phi_2 \rangle .$$

La quantité  $\bar{\varepsilon}$ , égale à  $E_1 - \langle \phi_1 | \frac{e'^2}{r_2} | \phi_1 \rangle$ , a été rencontrée (et calculée) dans le problème 28.2, p. 880 ; l'intégrale à deux corps est du type intégrale directe, notée  $J$ .

La quantité non diagonale à calculer est :

$$\langle \psi_1 | H | \psi_2 \rangle = \langle \phi_1 \phi_2 | H_{\text{ion}}(\vec{r}_1, \vec{p}_1) + H_{\text{ion}}(\vec{r}_2, \vec{p}_2) + \frac{e'^2}{r_{12}} + \frac{e'^2}{R} | \phi_2 \phi_1 \rangle .$$

À nouveau, les deux Hamiltoniens  $H_{\text{ion}}$  donnent la même contribution, égale au produit  $\bar{v}S$ , où  $\bar{v} \stackrel{\text{def}}{=} \langle \phi_1 | H_{\text{ion}}(\vec{r}, \vec{p}) | \phi_2 \rangle$ . Il vient ainsi :

$$\langle \psi_1 | H | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | H | \psi_1 \rangle = 2S\bar{v} + S^2 \frac{e'^2}{R} + \langle \phi_1 \phi_2 | \frac{e'^2}{r_{12}} | \phi_2 \phi_1 \rangle ;$$

l'intégrale à deux corps est du type intégrale d'échange, on la note  $K$ .

Au total, et compte tenu de  $\langle \psi_i | \psi_i \rangle = 1$  et  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = S^2$ , l'équation fixant les valeurs propres est :

$$\begin{vmatrix} 2\bar{\varepsilon} + \frac{e'^2}{R} + J - E & 2S\bar{v} + S^2 \frac{e'^2}{R} + K - ES^2 \\ 2S\bar{v} + S^2 \frac{e'^2}{R} + K - ES^2 & 2\bar{\varepsilon} + \frac{e'^2}{R} + J - E \end{vmatrix} = 0 ,$$

soit  $E - 2\bar{\varepsilon} - \frac{e'^2}{R} - J = \pm (ES^2 - 2S\bar{v} - S^2 \frac{e'^2}{R} - K)$ , d'où les deux valeurs propres, paramétrées par la distance internucléaire  $R$  :

$$E_{\mp}(R) = \frac{2(\bar{\varepsilon} \pm S\bar{v}) + J \pm K}{1 \pm S^2} + \frac{e'^2}{R}$$

et les deux états propres normalisés :

$$E_-(R) : |\Psi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{1+S^2}} (|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle) , \quad E_+(R) : |\Psi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{1-S^2}} (|\psi_1\rangle - |\psi_2\rangle) .$$

<sup>3</sup>Rappelons que les  $\langle \psi_i | H | \psi_j \rangle$  ne sont pas les éléments de la matrice de  $H$  puisque la base n'est pas orthogonale.

<sup>4</sup>Ainsi,  $\langle \phi_a \phi_b | \Omega | \phi_c \phi_d \rangle$  représente l'intégrale  $\iint \phi_a(\vec{r}_1) \phi_b(\vec{r}_2) \Omega(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \phi_c(\vec{r}_1) \phi_d(\vec{r}_2) d^3r_1 d^3r_2$ .

2. Les différentes intégrales à un corps ont été calculées dans le problème 28.2, p. 880 :

$$C \stackrel{\text{déf}}{=} \langle \phi_1 | \frac{e'^2}{r_2} | \phi_1 \rangle = -\frac{2}{\rho} [1 - (1 + \rho)e^{-2\rho}] E_1, \quad \rho \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{R}{a_0},$$

$$A \stackrel{\text{déf}}{=} \langle \phi_1 | \frac{e'^2}{r_2} | \phi_2 \rangle = -2(1 + \rho)e^{-\rho} E_1, \quad S \stackrel{\text{déf}}{=} \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle = e^{-\rho} \left(1 + \rho + \frac{\rho^2}{3}\right).$$

On en déduit :

$$\tilde{\varepsilon} = E_1 + \frac{2}{\rho} [1 - (1 + \rho)e^{-2\rho}] E_1 \quad \tilde{v} = E_1 + 2(1 + \rho)e^{-\rho} E_1$$

3. Avec le choix d'orbitales 1s, l'intégrale directe s'écrit :

$$J = e'^2 \iint \psi_{100}^2(\vec{r}_1 - \vec{R}_1) \psi_{100}^2(\vec{r}_2 - \vec{R}_2) \frac{1}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2,$$

où  $\vec{R}_j$  est le rayon-vecteur du proton  $P_j$ , et  $\vec{r}_i$  celui d'un électron, tous ces vecteurs étant pris à partir d'une même origine (voir fig. 28.3). Il s'agit maintenant de la calculer en utilisant le développement (II-18.123).

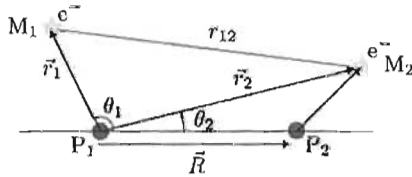


Figure 28.3: Paramétrisation de la configuration de  $H_2$ .

(a) On choisit l'origine du repère sur l'un des protons,  $P_1$  par exemple, notant alors simplement  $\vec{r}_1$  et  $\vec{r}_2$  les rayons vecteurs des deux électrons. Cela fait, avec  $\vec{R} = \vec{R}_2 - \vec{R}_1$ ,  $J$  s'écrit :

$$J = e'^2 \sum_{k \in \mathbb{N}} \sum_{q=-k}^{+k} \frac{4\pi}{2k+1} \int d^3r_1 \int d^3r_2 \psi_{100}^2(\vec{r}_1) \psi_{100}^2(\vec{r}_2 - \vec{R}) \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \times Y_{kq}(\theta_1, \phi_1) Y_{kq}^*(\theta_2, \phi_2).$$

Comme la fonction  $\psi_{100}(\vec{r}_1)$  est proportionnelle à  $Y_{00}$ , qui est une simple constante, l'intégration sur  $(\theta_1, \phi_1)$  donne  $\delta_{k0} \delta_{m0}$ , d'où ( $r_{>} \stackrel{\text{déf}}{=} \sup(r_1, r_2)$ ) :

$$J = 4\pi e'^2 \int d^3r_1 \int d^3r_2 \psi_{100}^2(\vec{r}_1) \psi_{100}^2(\vec{r}_2 - \vec{R}) \frac{1}{r_{>}}.$$

- (b) Pour expliciter commodément  $r_>$ , on commence par faire l'intégrale sur  $\vec{r}_1$  ; ce choix fait,  $J$  s'écrit :

$$J = 4\pi e'^2 \int d^3 r_2 \psi_{100}^2(\vec{r}_2 - \vec{R}) \frac{1}{\pi a_0^3} \left[ \frac{1}{r_2} \int_0^{r_2} r_1^2 dr_1 e^{-2r_1/a_0} + \int_{r_2}^{+\infty} r_1 dr_1 e^{-2r_1/a_0} \right] ;$$

l'intégrale entre crochets est  $a_0^2 \left[ \frac{a_0}{r_2} - \left(1 + \frac{a_0}{r_2}\right) e^{-2r_2/a_0} \right]$ , d'où :

$$J = 4 \frac{e'^2}{a_0} \int d^3 r_2 \psi_{100}^2(\vec{r}_2 - \vec{R}) \left[ \frac{a_0}{r_2} - \left(1 + \frac{a_0}{r_2}\right) e^{-2r_2/a_0} \right] .$$

- (c) En posant  $\xi = \frac{1}{R}(M_2 P_1 + M_2 P_2)$ ,  $\mu = \frac{1}{R}(M_2 P_1 - M_2 P_2)$ , on a  $r_2 = \frac{R}{2}(\xi + \mu)$ ,  $M_2 P_2 \equiv \|\vec{r}_2 - \vec{R}\| = \frac{R}{2}(\xi - \mu)$  et  $d^3 r_2 = \frac{R^3}{8}(\xi^2 - \mu^2) d\xi d\mu d\phi$ .  $J$  s'écrit ainsi :

$$J = \frac{4e'^2}{a_0} \frac{R^3}{8\pi a_0^3} \int_1^{+\infty} d\xi \int_{-1}^{+1} d\mu \int_0^{2\pi} d\phi (\xi^2 - \mu^2) e^{-\rho(\xi - \mu)} \times \\ \left[ \frac{2}{\rho(\xi + \mu)} - \left(1 + \frac{2}{\rho(\xi + \mu)}\right) e^{-\rho(\xi + \mu)} \right] ,$$

avec  $\rho = \frac{R}{a_0}$ . L'intégration sur  $\phi$  donne juste un facteur  $2\pi$  ; il reste :

$$J = \frac{e'^2}{a_0} \frac{R^3}{a_0^3} \int_1^{+\infty} d\xi e^{-\rho\xi} \int_{-1}^{+1} d\mu e^{\rho\mu} \left[ \frac{2}{\rho}(\xi - \mu) - [\xi^2 - \mu^2 + \frac{2}{\rho}(\xi - \mu)] e^{-\rho(\xi + \mu)} \right] .$$

L'intégrale sur  $\mu$  vaut :

$$\frac{4}{\rho^3} e^{-\rho\xi} \left[ (1 + \rho\xi) \sinh \rho - \rho \cosh \rho \right] + \left( \frac{2}{3} - \frac{4}{\rho} \xi - 2\xi^2 \right) ;$$

le calcul s'achève par l'intégration sur  $\xi$  ; les deux termes ci-dessus donnent respectivement  $\frac{4}{\rho^4} [1 - (1 + \rho) e^{-2\rho}]$  et  $-\frac{1}{6\rho^3} (9 + 18\rho + 4\rho^2) e^{-2\rho}$ , d'où :

$$J = \frac{e'^2}{a_0} \left[ \frac{1}{\rho} - \left( \frac{1}{\rho} + \frac{11}{8} + \frac{3}{4}\rho + \frac{1}{6}\rho^2 \right) e^{-2\rho} \right]$$

Comme mentionné (Tome II, p. 1281), le calcul de l'intégrale d'échange  $K$  est très technique ; le point de départ est :

$$K = e'^2 \iint \psi_{100}(\vec{r}_1 - \vec{R}_1) \psi_{100}(\vec{r}_1 - \vec{R}_2) \psi_{100}(\vec{r}_2 - \vec{R}_2) \psi_{100}(\vec{r}_2 - \vec{R}_1) \frac{1}{r_{12}} d^3 r_1 d^3 r_2 ,$$

la première difficulté venant du fait que le développement de  $\frac{1}{r_{12}}$  ne se réduit pas à un seul terme. Ce calcul fort complexe a été conduit à terme pour la première fois par Heitler et London [46] ; comme discuté Tome II, p. 1282, il est d'importance cruciale puisque, sans l'intégrale d'échange, la plus basse valeur propre  $E_-(R)$  n'a pas de minimum.

(d) À très grande distance, et en raisonnant classiquement avec deux atomes d'hydrogène, on attend une interaction de van der Waals, ce qui signifie que l'énergie d'interaction varie comme  $-R^{-6}$ .

D'un autre côté, les deux valeurs propres  $E_{\pm}(R)$  se rapprochent exponentiellement vite de leur limite  $2E_1$ , comme on le voit en reprenant les expressions de  $S$ ,  $\bar{\epsilon}$ ,  $\bar{v}$  et  $J$ , et en retenant leurs termes dominants (l'intégrale d'échange tend vers zéro exponentiellement plus vite que les autres quantités). Tout comme pour  $H_2^+$ , on n'obtient donc pas une loi-puissance ce qui peut s'interpréter comme un écart qualitatif par rapport à l'interprétation classique et/ou un défaut de la méthode de Heitler et London, car rien n'autorise à mettre en doute la forme de l'interaction de van der Waals, et ce d'autant plus que des traitements quantiques raffinés, incluant le champ électromagnétique, donnent effectivement une loi en  $R^{-6}$  - à grande mais pas trop grande distance d'ailleurs, le temps de vol du photon prenant de l'importance si les deux atomes sont très éloignés l'un de l'autre, au point de donner une loi avec un exposant plus grand en valeur absolue [39].

## 28.5 Le polyacétylène : limite $N \infty$ et analyse de la corrélation électronique

On modélise le polyacétylène comme une chaîne unidimensionnelle déformable constituée de  $N$  atomes à un électron de valence. Un électron localisé sur un site a la possibilité de sauter sur l'un des deux premiers voisins, et interagit avec les autres électrons à la manière de Hubbard. La chaîne d'atomes est traitée dans un cadre classique où l'on oublie l'énergie cinétique des cœurs supposés d'inertie infinie, pour ne retenir que l'énergie élastique de déformation, prise dans l'approximation harmonique. Avec ces hypothèses, le Hamiltonien est :

$$H = - \sum_{n,s} t_{nn+1} (c_{n+1s}^\dagger c_{ns} + c_{ns}^\dagger c_{n+1s}) + \frac{U}{2} \sum_{n,s} c_{ns}^\dagger c_{ns} c_{n-s}^\dagger c_{n-s} + \frac{1}{2} K \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2, \quad (28.2)$$

soit  $H \equiv T + V + H_L$ .  $u_n$  désigne l'écart à la position  $na$  qu'aurait le  $n^{\text{e}}$  ion si le réseau était rigide ;  $s = \pm 1/2 \equiv \uparrow, \downarrow$ . L'intégrale de saut  $t_{nn+1}$  dépend de la distance entre deux ions ; résultant essentiellement du recouvrement spatial entre deux fonctions localisées, on la modélise par une exponentielle :

$$t_{nn+1} = t_0 e^{\alpha(u_n - u_{n+1})}. \quad (28.3)$$

$\alpha$  est une constante valant typiquement quelques  $\text{\AA}^{-1}$ ,  $t_0$  est de l'ordre de l'électron-volt,  $K$  vaut quelques dizaines d'eV/ $\text{\AA}^2$ .  $U$  est le paramètre de Hubbard, positif. Dans toute la suite, on pose  $\gamma \stackrel{\text{dét}}{=} \frac{U}{2t_0}$ ,  $\eta \stackrel{\text{dét}}{=} \frac{8\alpha^2 t_0}{K}$ ,  $k_F \stackrel{\text{dét}}{=} \frac{\pi}{2a}$ , et on utilise des conditions cycliques.

Décrire qualitativement ce qui se passe dans les deux limites  $\gamma \rightarrow 0$  et  $\gamma \rightarrow +\infty$ . L'étude qui suit permettra d'examiner la compétition entre la déformation de la chaîne et la corrélation électronique, et montrera une tendance à l'antiferromagnétisme lorsque les électrons sont en interaction forte.

## Diagonalisation approchée de $H$

La dépendance de  $t_{n,n+1}$  par rapport aux déplacements  $u_n$  rend le modèle insoluble<sup>5</sup>. On adopte une approximation de champ moyen revenant à linéariser le terme d'interaction :

$$\frac{U}{2} \sum_{n,s} c_{n,s}^\dagger c_{n,s} c_{n-s}^\dagger c_{n-s} \rightarrow U \sum_{n,s} \langle N_{n-s} \rangle N_{n,s} \iff H \rightarrow H_{MF} . \quad (28.4)$$

1. On introduit les modes étendus  $c_{k,s}^\dagger \stackrel{\text{def}}{=} N^{-1/2} \sum_n e^{ikna} c_{n,s}^\dagger$  ; compte tenu de la tendance à la dimérisation du réseau, on pose  $u_n = (-1)^n u$ . Exprimer l'opérateur cinétique  $T$  en fonction des opérateurs  $a$  et  $b$  définis comme :

$$a_{k,s} \stackrel{\text{def}}{=} c_{k,s} , \quad b_{k,s} \stackrel{\text{def}}{=} c_{k+2k_F,s} \quad (-k_F < k < +k_F) . \quad (28.5)$$

En déduire  $T$  en fonction du champ  $\psi_{k,s}$  à deux composantes  $\begin{bmatrix} a_{k,s} \\ b_{k,s} \end{bmatrix}$  et des matrices de Pauli  $\sigma_u$ .

2. La tendance du système à développer des structures à  $2k_F$  doit se retrouver également sur la densité électronique ; pour cette raison, on pose *a priori* :

$$\langle N_{n,s} \rangle = \frac{1}{2} + (-1)^n 2s \delta , \quad (28.6)$$

où  $\delta$  est un paramètre à déterminer ultérieurement par une équation auto-cohérente. Compte tenu de ce choix, exprimer l'interaction  $V$  en fonction des  $a_{k,s}$  et des  $b_{k,s}$ , et mettre le Hamiltonien de champ moyen  $H_{MF}$  sous la forme :

$$H_{MF} = \sum_{k,s} \psi_{k,s}^\dagger (h_0 \mathbf{1} - \vec{h} \cdot \vec{\sigma}) \psi_{k,s} . \quad (28.7)$$

Pour la suite, on pose  $2s\gamma\delta + i \sinh(2\alpha u) \sin ka = \rho e^{i\phi}$ .

3. La diagonalisation de  $H_{MF}$  s'effectue à l'aide d'une transformation unitaire  $\mathcal{S}$  telle que  $\psi_{k,s} = \mathcal{S} \Psi_{k,s}$  où le champ  $\Psi_{k,s}$  est construit sur des modes  $A$  et  $B$  à déterminer. Préciser en deux mots la structure de la transformation  $\mathcal{S}$ , puis la déterminer complètement. Trouver les  $\varepsilon_k$  tels que :

$$\frac{1}{2t_0} H_{MF} = \sum_{k,s} \Psi_{k,s}^\dagger (h_0 \mathbf{1} - \varepsilon_k \sigma_z) \Psi_{k,s} . \quad (28.8)$$

Quelles sont les relations de commutation des opérateurs  $A_{k,s}$  et  $B_{k,s}$  ? Former l'état fondamental de la chaîne,  $|F\rangle$ .

<sup>5</sup>Sur réseau rigide, ce problème a été résolu par Lieb et Wu en 1968 [48].

Diagonalisation approchée de  $H$ 

La dépendance de  $t_{nn+1}$  par rapport aux déplacements  $u_n$  rendant le modèle insoluble exactement, on adopte une approximation de champ moyen consistant à linéariser le terme d'interaction ( $N_{ns} \stackrel{\text{déf}}{=} c_{ns}^\dagger c_{ns}$ ) :

$$\frac{U}{2} \sum_{n,s=\pm\frac{1}{2}} c_{ns}^\dagger c_{ns} c_{n-s}^\dagger c_{n-s} \rightarrow U \sum_{n,s=\pm\frac{1}{2}} \langle N_{n-s} \rangle N_{ns} \iff H \rightarrow H_{\text{MF}} .$$

1. Avec l'hypothèse  $u_n = (-1)^n u$ , l'opérateur cinétique est  $T$  :

$$T = - \sum_{n,s} t_0 e^{(-1)^n 2\alpha u} (c_{n+1s}^\dagger c_{ns} + c_{ns}^\dagger c_{n+1s}) ;$$

comme  $k_F \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\pi}{2a}$ , on a  $(-1)^n = e^{\pm 2in k_F a}$  ; par ailleurs :

$$e^{(-1)^n 2\alpha u} = \cosh 2\alpha u + (-1)^n \sinh 2\alpha u .$$

La transformation (de Fourier)  $c_{ks}^\dagger \stackrel{\text{déf}}{=} N^{-1/2} \sum_n e^{inka} c_{ns}^\dagger$  s'inverse en :

$$c_{ns}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-ikna} c_{ks}^\dagger ,$$

et permet d'écrire :

$$e^{(-1)^n 2\alpha u} c_{n+1s}^\dagger c_{ns} = (\cosh 2\alpha u + e^{-2in k_F a} \sinh 2\alpha u) \frac{1}{N} \sum_{k,k'} e^{-i(n+1)ka} e^{+in k' a} c_{ks}^\dagger c_{k's} .$$

Utilisant maintenant  $\sum_n e^{in(k-k')a} = N \delta_{k,k'+\kappa}$ , avec  $\kappa = q \times \frac{2\pi}{a}$ ,  $q \in \mathbb{Z}$ , on obtient :

$$\sum_n e^{(-1)^n 2\alpha u} c_{n+1s}^\dagger c_{ns} = \sum_k (\cosh 2\alpha u c_{ks}^\dagger c_{ks} + \sinh 2\alpha u c_{ks}^\dagger c_{k+2k_F s}) e^{-ika} .$$

Dans une telle somme, on peut faire varier  $k$  de  $-\frac{\pi}{2a} \equiv -k_F$  à  $3\frac{\pi}{2a} \equiv 3k_F$  ; en adoptant les définitions  $a_{ks} \stackrel{\text{déf}}{=} c_{ks}$ ,  $b_{ks} \stackrel{\text{déf}}{=} c_{k+2k_F s}$  ( $-k_F < k < +k_F$ ) et en restreignant la somme à  $|k| \leq k_F$ , la première contribution à  $T$  ci-dessus s'écrit :

$$\begin{aligned} -t_0 \sum_{|k| \leq k_F, s} \left[ \cosh 2\alpha u (a_{ks}^\dagger a_{ks} e^{-ika} + b_{ks}^\dagger b_{ks} e^{-i(k+2k_F)a}) + \sinh 2\alpha u (a_{ks}^\dagger b_{ks} e^{-ika} + \right. \\ \left. c_{k+2k_F s}^\dagger c_{k+4k_F s} e^{-i(k+2k_F)a}) \right] = \\ -t_0 \sum_{|k| \leq k_F, s} \left[ \cosh 2\alpha u e^{-ika} (a_{ks}^\dagger a_{ks} - b_{ks}^\dagger b_{ks}) + \sinh 2\alpha u e^{-ika} (a_{ks}^\dagger b_{ks} - b_{ks}^\dagger a_{ks}) \right] , \end{aligned}$$

<sup>9</sup>On aura reconnu que  $k_F$  est le moment de Fermi, puisqu'il y a  $\frac{N}{2}$  états de  $k$  distincts entre  $\pm k_F$ , dans lesquels on peut caser le double d'électrons de spins à chaque fois opposés.

où on a utilisé  $c_{k+4k_F s} \equiv c_{k s}$  et  $e^{-2ik_F a} = -1$ . En ajoutant l'opérateur hermitique conjugué, on obtient la nouvelle expression de l'opérateur cinétique :

$$T = -2t_0 \sum_{|k| \leq k_{F,s}} \left[ \cosh 2\alpha u \cos ka (a_{k s}^\dagger a_{k s} - b_{k s}^\dagger b_{k s}) + i \sinh 2\alpha u \sin ka (b_{k s}^\dagger a_{k s} - a_{k s}^\dagger b_{k s}) \right]$$

En introduisant le champ  $\psi_{k s}$  à deux composantes  $\begin{bmatrix} a_{k s} \\ b_{k s} \end{bmatrix}$  et les matrices de  $\sigma_u$ , cet opérateur s'écrit :

$$T = -2t_0 \sum_{|k| \leq k_{F,s}} \psi_{k s}^\dagger \left( \cosh 2\alpha u \cos ka \sigma_z + \sinh 2\alpha u \sin ka \sigma_y \right) \psi_{k s} \quad (28.13)$$

Dans l'approximation de champ moyen adoptée, le Hamiltonien à diagonaliser est :

$$H_{MF} = 2t_0 \sum_{|k| \leq k_{F,s}} \psi_{k s}^\dagger \left( \cosh 2\alpha u \cos ka \sigma_z + \sinh 2\alpha u \sin ka \sigma_y \right) \psi_{k s} + U \sum_{n s} \langle N_{n-s} \rangle N_{n s} .$$

2. Compte tenu de la tendance présumée du système à développer des structures à  $2k_F$ , on pose d'emblée :

$$\langle N_{n s} \rangle = \frac{1}{2} + (-1)^n 2s \delta \quad (28.14)$$

où  $\delta$  est un paramètre à déterminer ultérieurement au moyen d'une équation *fermant* le traitement de champ moyen. L'interaction linéarisée implique :

$$\sum_{n s} \langle N_{n-s} \rangle N_{n s} = \frac{1}{N} \sum_{k, k'} \sum_n \left[ \frac{1}{2} + e^{2in k_F a} (-2s) \delta \right] e^{in(k' - k)a} c_{k s}^\dagger c_{k' s} =$$

$$\sum_{k \in [\cdot, k_F, 3k_F]} \left( \frac{1}{2} c_{k s}^\dagger c_{k s} - 2s \delta c_{k s}^\dagger c_{k+2k_F s} \right) ;$$

à l'aide des  $a_{k s}$  et des  $b_{k s}$ , l'interaction  $V$  prend maintenant la forme :

$$U \sum_{|k| \leq k_{F,s}} \left[ \frac{1}{2} (a_{k s}^\dagger a_{k s} + b_{k s}^\dagger b_{k s}) - 2s \delta (a_{k s}^\dagger b_{k s} + b_{k s}^\dagger a_{k s}) \right] ,$$

de sorte que, à ce stade, le Hamiltonien de champ moyen est :

$$H_{MF} = \sum_{|k| \leq k_{F,s}} \left( -2t_0 \cosh 2\alpha u \cos ka + \frac{U}{2} \right) a_{k s}^\dagger a_{k s} + \left( 2t_0 \cosh 2\alpha u \cos ka + \frac{U}{2} \right) b_{k s}^\dagger b_{k s} -$$

$$(2s \delta U + 2it_0 \sinh 2\alpha u \sin ka) b_{k s}^\dagger a_{k s} - (2s \delta U - 2it_0 \sinh 2\alpha u \sin ka) a_{k s}^\dagger b_{k s} .$$

On pose maintenant  $2s \gamma \delta + i \sinh 2\alpha u \sin ka \stackrel{\text{d'f}}{=} \rho e^{i\phi}$ ,  $\rho \geq 0$ , soit :

$$\rho^2 = (\gamma \delta)^2 + (\sinh 2\alpha u \sin ka)^2 , \quad \tan \phi = \frac{\sinh 2\alpha u \sin ka}{2s \gamma \delta} ; \quad (28.15)$$

noter que  $\phi$  change de signe avec  $s$ . Avec ces définitions, on a :

$$\frac{1}{2t_0} H_{\text{MF}} = \sum_{|k| \leq k_{\text{F}}, s} \frac{\gamma}{2} (a_{ks}^\dagger a_{ks} + b_{ks}^\dagger b_{ks}) - \cosh 2\alpha u \cos ka (a_{ks}^\dagger a_{ks} - b_{ks}^\dagger b_{ks}) - \rho (e^{i\phi} b_{ks}^\dagger a_{ks} + e^{-i\phi} a_{ks}^\dagger b_{ks}) .$$

En introduisant à nouveau le champ spinoriel  $\psi_{ks}$ , il vient :

$$H_{\text{MF}} = 2t_0 \sum_{|k| \leq k_{\text{F}}, s} \psi_{ks}^\dagger \left( \frac{\gamma}{2} \mathbf{1}_2 - \cosh 2\alpha u \cos ka \sigma_z - \rho (\cos \phi \sigma_x + \sin \phi \sigma_y) \right) \psi_{ks} ,$$

qui est bien de la forme :

$$H_{\text{MF}} = \sum_{|k| \leq k_{\text{F}}, s = \frac{1}{2}} \psi_{ks}^\dagger (h_0 \mathbf{1}_2 - \vec{h} \cdot \vec{\sigma}) \psi_{ks} \quad (28.16)$$

3. Comme tout Hamiltonien quadratique,  $H_{\text{MF}}$  peut être diagonalisé par une transformation unitaire  $\mathcal{S}$  telle que  $\psi_{ks} = \mathcal{S} \Psi_{ks}$  où le champ  $\Psi_{ks}$  est construit sur des modes  $A$  et  $B$  à déterminer. En vertu de l'unitarité de  $\mathcal{S}$ , les relations canoniques sont invariantes en forme, assurant que les nouveaux modes  $A$  et  $B$  seront aussi fermioniques.

Pour diagonaliser  $H_{\text{MF}}$ , il faut visiblement effectuer d'abord une rotation convenable autour de  $Oz$  afin d'annuler la composante le long de  $\sigma_y$  ; ceci est facile puisque la combinaison  $\cos \phi \sigma_x + \sin \phi \sigma_y$  résulte d'une rotation d'angle  $\phi$  autour de  $Oz$  puisque  $\cos \phi \sigma_x + \sin \phi \sigma_y = e^{-i\frac{\phi}{2}\sigma_z} \sigma_x e^{i\frac{\phi}{2}\sigma_z}$ . Pour éliminer ensuite la composante suivant  $\sigma_x$ , il convient de faire une certaine rotation d'angle  $\theta$  autour de  $Oy$ . Posant ainsi  $\mathcal{S} = e^{-i\frac{\theta}{2}\sigma_z} e^{-i\frac{\theta}{2}\sigma_y}$ , il vient :

$$e^{i\frac{\theta}{2}\sigma_y} e^{i\frac{\phi}{2}\sigma_z} \left( \frac{\gamma}{2} \mathbf{1}_2 - \cosh 2\alpha u \cos ka \sigma_z - \rho (\cos \phi \sigma_x + \sin \phi \sigma_y) \right) e^{-i\frac{\phi}{2}\sigma_z} e^{-i\frac{\theta}{2}\sigma_y} = \frac{\gamma}{2} \mathbf{1}_2 - e^{i\frac{\theta}{2}\sigma_y} (\cosh 2\alpha u \cos ka \sigma_z + \rho \sigma_x) e^{-i\frac{\theta}{2}\sigma_y} = \frac{\gamma}{2} \mathbf{1}_2 - [(\cosh 2\alpha u \cos ka \cos \theta + \rho \sin \theta) \sigma_z - (\cosh 2\alpha u \cos ka \sin \theta - \rho \cos \theta) \sigma_x] .$$

Pour annuler le coefficient de  $\sigma_x$ , il suffit de prendre :

$$\tan \theta = \frac{\rho}{\cosh 2\alpha u \cos ka} ; \quad (28.17)$$

comme  $|k| < k_{\text{F}}$ ,  $\cos ka > 0$ , d'où  $\tan \theta > 0$  : on prend  $\theta \in [0, \frac{\pi}{2}]$ . Le report dans le coefficient de  $\sigma_z$  montre que celui-ci vaut  $[\rho^2 + (\cosh 2\alpha u \cos ka)^2]^{1/2}$ . Finalement, avec ce choix des angles et utilisant la définition de  $\rho$  (et le fait que  $(2s)^2 = 1$  quel que soit  $s$ ), le Hamiltonien prend l'expression diagonale :

$$H_{\text{MF}} = 2t_0 \sum_{|k| \leq k_{\text{F}}, s = \pm \frac{1}{2}} \Psi_{ks}^\dagger \left[ \frac{\gamma}{2} \mathbf{1}_2 - [(\gamma\delta)^2 + \cosh^2 2\alpha u - \sin^2 ka]^{1/2} \sigma_z \right] \Psi_{ks} \quad (28.18)$$

qui est de la forme demandée :  $H_{MF} = 2t_0 \sum_{|k| \leq k_F, s = \pm \frac{1}{2}} \Psi_{ks}^\dagger (h_0 \mathbf{1} - \varepsilon_k \sigma_z) \Psi_{ks}$ , avec :

$$\boxed{\varepsilon_k = [(\gamma\delta)^2 + \cosh^2 2\alpha u - \sin^2 ka]^{1/2} \quad h_0 = \frac{\gamma}{2}} \quad (28.19)$$

On a explicitement :

$$H_{MF} = 2t_0 \sum_{|k| \leq k_F, s = \pm \frac{1}{2}} \left\{ \left[ \frac{\gamma}{2} - (\gamma^2 \delta^2 + \cosh^2 2\alpha u - \sin^2 ka)^{1/2} \right] A_{ks}^\dagger A_{ks} + \left[ \frac{\gamma}{2} + (\gamma^2 \delta^2 + \cosh^2 2\alpha u - \sin^2 ka)^{1/2} \right] B_{ks}^\dagger B_{ks} \right\}.$$

Les modes  $A$  ont tous une énergie inférieure à celle des modes  $B$  : le mode  $A$  le plus haut en énergie correspond à  $|k|a = \frac{\pi}{2}$ , soit  $|k| = k_F$ , son énergie étant :

$$2t_0 \left[ \frac{\gamma}{2} - (\gamma^2 \delta^2 + \sinh^2 2\alpha u)^{1/2} \right];$$

cette valeur de  $k$  correspond aussi au mode  $B$  de plus basse énergie, laquelle est égale à  $2t_0 \left[ \frac{\gamma}{2} + (\gamma^2 \delta^2 + \sinh^2 2\alpha u)^{1/2} \right]$ . Au total, on a :

$$\boxed{E_{ks}^{(A)} \leq 2t_0 \left[ \frac{\gamma}{2} - (\gamma^2 \delta^2 + \sinh^2 2\alpha u)^{1/2} \right] \leq 2t_0 \left[ \frac{\gamma}{2} + (\gamma^2 \delta^2 + \sinh^2 2\alpha u)^{1/2} \right] \leq E_{ks}^{(B)}}$$

L'égalité centrale ne peut être obtenue que si  $\delta = 0$  et  $u = 0$ , correspondant à l'absence de magnétisation et d'alternance des positions d'équilibre des sites : c'est bien, en l'absence d'ordre magnétique, la *dimérisation* du réseau qui provoque le *gap* entre les deux classes de modes. Noter aussi que ce *gap* est nul si  $\gamma = 0$  (alors  $\delta$  disparaît) : l'interaction entre les électrons peut ainsi être responsable de l'ouverture d'un *gap* dans un gaz d'électrons en interaction ; ce fait fondamental est l'ingrédient central de la transition de Mott (voir Tome II, Remarque 3 p. 1411).

La transformation  $S$  étant unitaire, on a :  $\{A_{ks}, A_{k's'}^\dagger\} = \{B_{ks}, B_{k's'}^\dagger\} = \delta_{kk'} \delta_{ss'}$ ,  $\{A_{ks}, A_{k's'}\} = \{B_{ks}, B_{k's'}\} = \{A_{ks}, B_{k's'}\} = 0$ , etc.

L'état fondamental de la chaîne s'obtient en remplissant tous les modes ( $k, s = \pm \frac{1}{2}$ ) avec  $|k| \leq k_F$ . Formellement :

$$\boxed{|F\rangle = \prod_{|k| \leq k_F, s = \pm \frac{1}{2}} A_{ks}^\dagger |\text{vide}\rangle}$$

Dans cet état, tous les modes  $A_{ks}$  sont occupés : pour chaque  $k$ , on y trouve un électron de spin  $\uparrow$  et un autre de spin  $\downarrow$ .

On aura besoin dans la suite des relations de passage des anciens aux nouveaux modes, obtenues en explicitant l'égalité  $\psi_{ks} \equiv \begin{bmatrix} a_{ks} \\ b_{ks} \end{bmatrix} = S \begin{bmatrix} A_{ks} \\ B_{ks} \end{bmatrix} \equiv S \Psi_{ks}$ . Avec  $S = e^{-i\frac{\phi}{2}\sigma_x} e^{-i\frac{\theta}{2}\sigma_y}$ , et en utilisant l'expression linéaire des exponentielles, on trouve :

$$S = \cos \frac{\phi}{2} \cos \frac{\theta}{2} \mathbf{1}_2 - i \cos \frac{\phi}{2} \sin \frac{\theta}{2} \sigma_y - i \sin \frac{\phi}{2} \cos \frac{\theta}{2} \sigma_z + i \sin \frac{\phi}{2} \sin \frac{\theta}{2} \sigma_x,$$

d'où la matrice de  $\mathcal{S}$  :  $\mathcal{S} = \begin{bmatrix} e^{-i\frac{\phi}{2}} \cos \frac{\theta}{2} & -e^{-i\frac{\phi}{2}} \sin \frac{\theta}{2} \\ e^{i\frac{\phi}{2}} \sin \frac{\theta}{2} & e^{i\frac{\phi}{2}} \cos \frac{\theta}{2} \end{bmatrix}$ ,  $\mathcal{S}^{-1} = \mathcal{S}^\dagger$ , et notamment :

$$a_{k_s} = e^{-i\frac{\phi}{2}} \cos \frac{\theta}{2} A_{k_s} - e^{-i\frac{\phi}{2}} \sin \frac{\theta}{2} B_{k_s}, \quad b_{k_s} = e^{i\frac{\phi}{2}} \sin \frac{\theta}{2} A_{k_s} + e^{i\frac{\phi}{2}} \cos \frac{\theta}{2} B_{k_s}$$

4. Pour calculer les moyennes des observables dans l'état fondamental, le plus simple est d'exprimer leurs opérateurs en fonction des modes  $A$  et  $B$  et d'utiliser  $\langle F | A_{k_s}^\dagger A_{k'_s} | F \rangle = \delta_{kk'}$ ,  $\langle F | A_{k_s}^\dagger B_{k_s} | F \rangle = 0$ , etc. En ce qui concerne  $N_{n_s} = c_{n_s}^\dagger c_{n_s}$  :

$$c_{n_s}^\dagger = N^{-1/2} \sum_{k=-k_F}^{3k_F} e^{-in_k a} c_{k_s}^\dagger = \sum_{k=-k_F}^{+k_F} (e^{-in_k a} c_{k_s}^\dagger + e^{-in(k+2k_F)a} c_{k+2k_F}^\dagger),$$

soit  $c_{n_s}^\dagger = N^{-1/2} \sum_{|k| < k_F} e^{-in_k a} (a_{k_s}^\dagger + (-1)^n b_{k_s}^\dagger)$ , d'où :

$$N_{n_s} = \frac{1}{N} \sum_{|k|, |k'| < k_F} e^{in(k'-k)a} [a_{k_s}^\dagger + (-1)^n b_{k_s}^\dagger] [a_{k'_s} + (-1)^n b_{k'_s}].$$

En utilisant maintenant les relations de passage établies ci-dessus, il vient :

$$N_{n_s} = \frac{1}{N} \sum_{|k|, |k'| < k_F} e^{in(k'-k)a} \left[ \left( e^{+i\frac{\phi}{2}} \cos \frac{\theta}{2} A_{k_s}^\dagger - e^{+i\frac{\phi}{2}} \sin \frac{\theta}{2} B_{k_s}^\dagger \right) \right. \\ \left. + (-1)^n \left( e^{-i\frac{\phi}{2}} \sin \frac{\theta}{2} A_{k_s}^\dagger + e^{-i\frac{\phi}{2}} \cos \frac{\theta}{2} B_{k_s}^\dagger \right) \right] \times \\ \left[ \left( e^{-i\frac{\phi'}{2}} \cos \frac{\theta'}{2} A_{k'_s} - e^{-i\frac{\phi'}{2}} \sin \frac{\theta'}{2} B_{k'_s} \right) + \right. \\ \left. (-1)^n \left( e^{i\frac{\phi'}{2}} \sin \frac{\theta'}{2} A_{k'_s} + e^{i\frac{\phi'}{2}} \cos \frac{\theta'}{2} B_{k'_s} \right) \right],$$

où  $\phi' \equiv \phi(k')$ ,  $\theta' \equiv \theta(k')$ . Quand on prend la moyenne dans l'état fondamental, seuls comptent les produits  $A_{k_s}^\dagger A_{k'_s}$ , qui donnent juste  $\delta_{kk'}$  ; d'où :

$$\langle F | N_{n_s} | F \rangle = \frac{1}{N} \sum_k \left[ \cos^2 \frac{\theta}{2} + (-1)^n e^{i\phi} \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} + (-1)^n e^{-i\phi} \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} + \sin^2 \frac{\theta}{2} \right],$$

soit :

$$\langle F | N_{n_s} | F \rangle = N^{-1} \sum_{|k| < k_F} [1 + (-1)^n \cos \phi \sin \theta] \quad (28.20)$$

Ce résultat étant acquis, on peut écrire l'équation d'auto-cohérence du traitement en cours<sup>10</sup>, en mettant au premier membre de (28.14) l'expression de  $\langle F | N_{n_s} | F \rangle$  :

$$N^{-1} \sum_{|k| < k_F} [1 + (-1)^n \cos \phi \sin \theta] = \frac{1}{2} + (-1)^n 2s \delta,$$

<sup>10</sup>La méthode est tout à fait comparable à celle utilisée dans le traitement de Weiss de la transition para - ferromagnétique : on introduit d'emblée une certaine valeur moyenne de la magnétisation  $\mathcal{M}$ , qui paramétrise le calcul ultérieur de la fonction de partition  $Z(\mathcal{M})$ . Celle-ci étant obtenue, on écrit la relation classique entre la magnétisation et l'énergie libre  $F$ ,  $\mathcal{M} = -\partial_{\mathcal{B}} F(\mathcal{M})$  : cette égalité constitue l'équation qui "boucle" l'approximation de champ moyen en permettant d'obtenir  $\mathcal{M}$ . Ici, le rôle de  $\mathcal{M}$  est tenu par  $\delta$ .

égalité qui constitue de fait une équation pour le paramètre  $\delta$ , encore indéterminé.  $k$  variant entre  $\pm k_F$ , le 1 de la somme au premier membre donne  $\frac{1}{2}N$  ; l'équation se simplifie en :

$$N^{-1} \sum_{|k| < k_F} \cos \phi \sin \theta = 2s \delta . \quad (28.21)$$

Revenant aux angles définissant la transformation  $S$ , (voir (28.15) et (28.17)), on a :

$$\cos \phi = \frac{2s\gamma\delta}{\rho} , \quad \sin \theta = \frac{\rho}{\cosh 2\alpha u \cos ka} \frac{1}{R} , \quad R \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{1 + \frac{\rho^2}{(\cosh 2\alpha u \cos ka)^2}}$$

d'où  $\frac{\sin \theta}{\rho} = [(\cosh 2\alpha u \cos ka)^2 + \rho^2]^{-1/2}$ . Avec la définition de  $\rho$ , il vient :

$$\frac{\sin \theta}{\rho} = [(\cosh 2\alpha u \cos ka)^2 + (\gamma\delta)^2 + (\sinh 2\alpha u \sin ka)^2]^{-1/2} =$$

$$[\cosh^2 2\alpha u + (\gamma\delta)^2 - \sin^2 ka]^{-1/2} .$$

L'égalité (28.21) prend alors la forme :  $\frac{1}{N} \sum_{|k| < k_F} \frac{\gamma\delta}{[\cosh^2 2\alpha u + (\gamma\delta)^2 - \sin^2 ka]^{1/2}} = \delta$ . Il reste enfin à prendre la limite  $N \rightarrow +\infty$ ,  $L \rightarrow +\infty$ ,  $\frac{L}{N} = a$ , soit à effectuer la substitution habituelle  $\sum_k \rightarrow \frac{L}{2\pi} \int dk$ , ce qui donne :

$$\frac{\gamma\delta}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{\sqrt{\cosh^2 2\alpha u + (\gamma\delta)^2 - \sin^2 x}} dx = \delta .$$

Cette égalité constitue l'équation d'auto-cohérence ; fixant le paramètre  $\delta$ , elle peut s'écrire à l'aide de la fonction elliptique complète de première espèce,  $\mathbf{K}(\lambda)$  :

$$\boxed{\frac{\gamma\delta}{\pi} \Lambda^{1/2} \mathbf{K}(\Lambda) = \delta \quad \Lambda \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\cosh^2 2\alpha u + (\gamma\delta)^2}} \quad (28.22)$$

Les paramètres physiques  $\gamma = \frac{U}{2t_0}$ ,  $K$  et  $\alpha$  étant donnés, ceci définit les solutions  $\delta$ , fonctions du degré de dimérisation du réseau. Une étude énergétique ultérieure permettra de préciser l'existence du minimum d'énergie, survenant pour la valeur  $u_0$  de l'écart par rapport au réseau uniforme.  $u_0$  est une fonction des paramètres  $\gamma$  et  $\alpha$  : sa variation et, éventuellement son apparition/disparition, permettront de tracer un diagramme de phase dans le plan  $(\alpha, \gamma)$ .

5. Comme dans tout traitement de champ moyen, la valeur moyenne de l'énergie totale n'est pas égale à la somme des énergies à un corps relatives aux modes propres : si l'on s'y prenait ainsi, on compterait deux fois l'énergie d'interaction au sein d'une même paire<sup>11</sup>. La bonne façon de faire est de prendre le Hamiltonien de départ, et de calculer sa moyenne avec le fondamental approché obtenu dans le cadre du champ moyen. Ceci exige d'une part le calcul de l'énergie à un corps venant du

<sup>11</sup>La même remarque vaut pour la théorie de Hartree - Fock : l'énergie du déterminant fondamental n'est pas égale à la somme des valeurs propres SCF.

terme cinétique  $T$ , qui est facile, d'autre part le calcul du terme d'interaction à deux corps, nettement plus laborieux.

L'expression de l'opérateur cinétique à l'aide des modes propres est (voir (28.13)) :

$$T = -2t_0 \sum_{|k| \leq k_F, s} \Psi_{ks}^\dagger \mathcal{S}^\dagger (\cosh 2\alpha u \cos ka \sigma_z + \sinh 2\alpha u \sin ka \sigma_y) \mathcal{S} \Psi_{ks} ,$$

où  $\mathcal{S} = e^{-i\frac{\phi}{2}\sigma_z} e^{-i\frac{\theta}{2}\sigma_y}$ . On a  $\mathcal{S}^\dagger \sigma_z \mathcal{S} = e^{+i\frac{\theta}{2}\sigma_y} \sigma_z e^{-i\frac{\theta}{2}\sigma_y} = \cos \theta \sigma_z - \sin \theta \sigma_x$ , et :

$$\begin{aligned} \mathcal{S}^\dagger \sigma_y \mathcal{S} &= e^{+i\frac{\theta}{2}\sigma_y} e^{+i\frac{\phi}{2}\sigma_z} \sigma_y e^{-i\frac{\phi}{2}\sigma_z} e^{-i\frac{\theta}{2}\sigma_y} = e^{+i\frac{\theta}{2}\sigma_y} (\cos \phi \sigma_y + \sin \phi \sigma_x) e^{-i\frac{\theta}{2}\sigma_y} = \\ &= \cos \phi \sigma_y + \sin \phi (\cos \theta \sigma_x + \sin \theta \sigma_z) . \end{aligned}$$

L'expression de l'opérateur cinétique devient ainsi :

$$\begin{aligned} T &= -2t_0 \sum_{|k| \leq k_F, s} \Psi_{ks}^\dagger \left[ \cosh 2\alpha u \cos ka (\cos \theta \sigma_z - \sin \theta \sigma_x) + \right. \\ &\quad \left. \sinh 2\alpha u \sin ka (\cos \phi \sigma_y + \sin \phi (\cos \theta \sigma_x + \sin \theta \sigma_z)) \right] \Psi_{ks} , \end{aligned}$$

soit  $T = -2t_0 \sum_{|k| \leq k_F, s} \Psi_{ks}^\dagger \mathcal{T}_{ks} \Psi_{ks}$ , où  $\mathcal{T}_{ks}$  est une certaine matrice  $2 \times 2$ . S'agissant de calculer la valeur moyenne de  $T$  dans l'état fondamental, seul importe l'élément (1, 1) de cette matrice : il suffit donc de retenir les termes en  $\sigma_z$  dans l'expression précédente, chacun pondéré par +1, élément (1, 1) de  $\sigma_z$ . On obtient alors :

$$\langle F|T|F \rangle = -2t_0 \sum_{|k| \leq k_F, s} (\cosh 2\alpha u \cos ka \cos \theta + \sinh 2\alpha u \sin ka \sin \phi \sin \theta) .$$

Les deux termes dans la somme sont respectivement :

$$\cosh 2\alpha u \cos ka \frac{1}{R} , \quad \sinh 2\alpha u \sin ka \frac{\sinh 2\alpha u \sin ka}{\rho} \frac{\rho}{\cosh 2\alpha u \cos ka} \frac{1}{R} ,$$

d'où :

$$\begin{aligned} \langle F|T|F \rangle &= -2t_0 \sum_{|k| \leq k_F, s} \frac{(\cosh 2\alpha u \cos ka)^2 + (\sinh 2\alpha u \sin ka)^2}{\sqrt{(\cosh 2\alpha u \cos ka)^2 + (\sinh 2\alpha u \sin ka)^2 + (\gamma\delta)^2}} = \\ &= -2t_0 \sum_{|k| \leq k_F, s} \left[ \sqrt{\cosh^2 2\alpha u + (\gamma\delta)^2 - \sin^2 ka} - \frac{(\gamma\delta)^2}{\sqrt{\cosh^2 2\alpha u + (\gamma\delta)^2 - \sin^2 ka}} \right] . \end{aligned}$$

On passe maintenant de la sommation discrète à l'intégrale, la somme sur les spins donnant un facteur 2, un autre facteur 2 vient de la parité des intégrands, d'où :

$$\begin{aligned} (2Nt_0)^{-1} \langle F|T|F \rangle &= -\frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{\cosh^2 2\alpha u + (\gamma\delta)^2 - \sin^2 x} \, dx + \\ &\quad \frac{2}{\pi} (\gamma\delta)^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{\sqrt{\cosh^2 2\alpha u + (\gamma\delta)^2 - \sin^2 x}} \, dx . \end{aligned}$$

Selon l'équation auto-cohérente (28.22), le second terme vaut  $2\gamma\delta^2$  ; par ailleurs, la première intégrale s'exprime avec la fonction elliptique complète de deuxième espèce précisée dans l'énoncé. En définitive :

$$(2Nt_0)^{-1} \langle F|T|F \rangle = -\frac{2}{\pi} \Lambda^{-1/2} \mathbf{E}(\Lambda) + 2\gamma\delta^2$$

où :

$$\Lambda \stackrel{\text{def}}{=} (\cosh^2 2\alpha u + \gamma^2 \delta^2)^{-1}$$

Calculons maintenant la valeur moyenne du terme d'interaction, qui s'exprime avec les  $c_{ns}$  et  $c_{ns}^\dagger$ , lesquels sont des combinaisons linéaires des  $c_{ks}$  et  $c_{ks}^\dagger$ , donc des  $a_{ks}$ ,  $a_{ks}^\dagger$ ,  $b_{ks}$  et  $b_{ks}^\dagger$ . Au total, les  $c_{ns}$  et  $c_{ns}^\dagger$  s'expriment en combinaison linéaire des  $A_{ks}$ ,  $A_{ks}^\dagger$ ,  $B_{ks}$  et  $B_{ks}^\dagger$ . Posons  $c_{ns} = \sum_k \alpha_{ks} A_{ks} + \beta_{ks} B_{ks}$  ; on a alors :

$$\langle F|c_{ns}^\dagger c_{ns} c_{n-s}^\dagger c_{n-s}|F \rangle = \sum_{k_1 k'_1} \sum_{k_2 k'_2} \langle F|(\alpha_{k_1 s}^* A_{k_1 s}^\dagger + \beta_{k_1 s}^* B_{k_1 s}^\dagger)(\alpha_{k'_1 s} A_{k'_1 s} + \beta_{k'_1 s} B_{k'_1 s}) \times \\ (\alpha_{k_2 -s}^* A_{k_2 -s}^\dagger + \beta_{k_2 -s}^* B_{k_2 -s}^\dagger)(\alpha_{k'_2 -s} A_{k'_2 -s} + \beta_{k'_2 -s} B_{k'_2 -s})|F \rangle .$$

Compte tenu de la définition de l'état fondamental, tous les monômes ayant un  $B_{ks}$  à droite et/ou un  $B_{ks}^\dagger$  à gauche donnent zéro (le fondamental est vide d'excitations de type  $B$ ) ; il reste ainsi :

$$\sum_{k_1 k'_1} \sum_{k_2 k'_2} \alpha_{k_1 s}^* \alpha_{k'_2 -s} \langle F|A_{k_1 s}^\dagger (\alpha_{k'_1 s} A_{k'_1 s} + \beta_{k'_1 s} B_{k'_1 s}) (\alpha_{k_2 -s}^* A_{k_2 -s}^\dagger + \beta_{k_2 -s}^* B_{k_2 -s}^\dagger) A_{k'_2 -s}|F \rangle .$$

Le développement des deux parenthèses centrales fait apparaître quatre types de termes ; les termes en  $B$  donnent zéro. En effet, soit par exemple  $B_{k'_1 s} B_{k_2 -s}^\dagger A_{k'_2 -s}$  ; les deux  $B$  étant de spins contraire, ils anticommulent toujours ; ce terme vaut donc  $-B_{k_2 -s}^\dagger B_{k'_1 s} A_{k'_2 -s} = (-1)^2 B_{k_2 -s}^\dagger A_{k'_2 -s} B_{k'_1 s}$ . L'opérateur d'annihilation  $B_{k'_1 s}$  se retrouvant à droite, il donne zéro par action sur le fondamental. Il reste donc :

$$\sum_{k_1 k'_1} \sum_{k_2 k'_2} \alpha_{k_1 s}^* \alpha_{k'_1 s} \alpha_{k_2 -s}^* \alpha_{k'_2 -s} \langle F|A_{k_1 s}^\dagger A_{k'_1 s} A_{k_2 -s}^\dagger A_{k'_2 -s}|F \rangle .$$

Les  $A$  se groupent deux par deux, agissant par paire sur une excitation de spin donné,  $s$  ou  $-s$  ; pour que le résultat ne soit pas nul, il faut détruire et créer une particule de même  $k$  : si les deux  $k_i$ ,  $k'_i$  sont différents, l'opérateur de création ajoute une particule dans un état déjà occupé puisque, dans le fondamental, tous les états sont déjà occupés une fois. Il vient ainsi :

$$\langle F|c_{ns}^\dagger c_{ns} c_{n-s}^\dagger c_{n-s}|F \rangle = \sum_{k_1} \sum_{k_2} \alpha_{k_1 s}^* \alpha_{k_1 s} \alpha_{k_2 -s}^* \alpha_{k_2 -s} = \left( \sum_{k_1} |\alpha_{k_1 s}|^2 \right) \left( \sum_{k_2} |\alpha_{k_2 -s}|^2 \right) .$$

Un calcul sans difficulté montre que :

$$\alpha_{ks} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{in ka} \left( e^{-i\frac{\phi(s)}{2}} \cos \frac{\theta}{2} + (-1)^n e^{i\frac{\phi(s)}{2}} \sin \frac{\theta}{2} \right) ,$$

où la dépendance de  $\phi$  par rapport au spin a été mentionnée pour mémoire (voir (28.15)). On en déduit  $|\alpha_{ks}|^2 = N^{-1}[1 + (-1)^n \sin \theta \cos \phi(s)]$  :

$$\langle \mathbf{F} | c_{ns}^\dagger c_{ns} c_{n-s}^\dagger c_{n-s} | \mathbf{F} \rangle = N^{-2} \left( \sum_k [1 + (-1)^n \sin \theta \cos \phi(s)] \right) \times \left( \sum_{k'} [1 + (-1)^n \sin \theta' \cos \phi'(-s)] \right) .$$

Noter que, par comparaison avec l'expression (28.20), on a ici :

$$\langle c_{ns}^\dagger c_{ns} c_{n-s}^\dagger c_{n-s} \rangle = \langle c_{ns}^\dagger c_{ns} \rangle \langle c_{n-s}^\dagger c_{n-s} \rangle ,$$

qui exprime une factorisation typique d'une théorie de champ moyen, où la notion d'excitation à un corps (ou quasi-particules) garde un sens. Un tel résultat peut aussi se démontrer comme suit.

Soit d'une façon générale à calculer  $\Omega \stackrel{\text{déf}}{=} \langle \Psi | c_p^\dagger c_q^\dagger c_r c_s | \Psi \rangle$ , où  $|\Psi\rangle$  est un état à nombre quelconque de particules construit à partir du vide ; le nombre  $\Omega$  est égal au produit scalaire  $(c_q c_p | \Psi), (c_r c_s | \Psi)$ , qui est non nul ssi les deux vecteurs  $c_q c_p | \Psi$  et  $c_p c_q | \Psi$  sont égaux à une phase près, aucun des deux n'étant le vecteur nul. Ces deux vecteurs sont égaux si  $q=r$  et  $p=s$ , opposés si  $q=s, p=r$ , d'où l'on déduit :

$$\Omega = (\delta_{qr} \delta_{ps} - \delta_{qs} \delta_{pr}) (c_q c_p | \Psi), (c_p c_q | \Psi) .$$

Le produit scalaire  $(c_q c_p | \Psi), (c_p c_q | \Psi)$  est le carré de la norme du vecteur  $c_q c_p | \Psi$ , qui n'est pas nulle ssi les deux modes  $p$  et  $q$  sont occupés dans l'état  $|\Psi\rangle$ , et qui vaut 0 autrement : on peut donc écrire l'égalité  $(c_q c_p | \Psi), (c_p c_q | \Psi) = \langle \Psi | c_p^\dagger c_p | \Psi \rangle \langle \Psi | c_q^\dagger c_q | \Psi \rangle$ , et finalement :

$$\langle \Psi | c_p^\dagger c_q^\dagger c_r c_s | \Psi \rangle = (\delta_{qr} \delta_{ps} - \delta_{qs} \delta_{pr}) \langle \Psi | c_p^\dagger c_p | \Psi \rangle \langle \Psi | c_q^\dagger c_q | \Psi \rangle$$

Avec ces résultats, on peut expliciter la valeur moyenne du terme d'interaction :

$$\langle \mathbf{F} | V | \mathbf{F} \rangle = \frac{U}{2} \sum_{ns} \langle \mathbf{F} | c_{ns}^\dagger c_{ns} c_{n-s}^\dagger c_{n-s} | \mathbf{F} \rangle = \frac{U}{2} \sum_{ns} \langle \mathbf{F} | c_{ns}^\dagger c_{ns} | \mathbf{F} \rangle \langle \mathbf{F} | c_{n-s}^\dagger c_{n-s} | \mathbf{F} \rangle = \frac{U}{2} \sum_{ns} \left[ \frac{1}{2} + (-1)^n (2s\delta) \right] \left[ \frac{1}{2} + (-1)^n (-2s\delta) \right] = \frac{U}{2} \sum_{ns} \left( \frac{1}{4} - \delta^2 \right) = \frac{U}{2} (2N) \left( \frac{1}{4} - \delta^2 \right) ,$$

soit  $\langle \mathbf{F} | V | \mathbf{F} \rangle = (2N t_0) \gamma \left( \frac{1}{4} - \delta^2 \right)$ , d'où l'énergie électronique moyenne totale  $E_e$ ,  $(2N t_0)^{-1} E_e = -\frac{2}{\pi} \Lambda^{-1/2} \mathbf{E}(\Lambda) + 2\gamma \delta^2 + \gamma \left( \frac{1}{4} - \delta^2 \right)$ , soit :

$$(2N t_0)^{-1} E_e = -\frac{2}{\pi} \Lambda^{-1/2} \mathbf{E}(\Lambda) + \gamma \left( \frac{1}{4} + \delta^2 \right)$$

6. À l'énergie électronique, il faut ajouter l'énergie de déformation du réseau ; dans l'approximation harmonique précisée dans le texte, elle s'écrit :

$$E_{\text{harm}} = \sum_n \frac{1}{2} K (u_{n+1} - u_n)^2 = \frac{1}{2} K \sum_n [(-1)^{n+1} - (-1)^n]^2 u^2 = 2N K u^2$$

Rassemblant tous les résultats, l'énergie totale par particule  $(2Nt_0)^{-1} E$  est :

$$(2Nt_0)^{-1} E = -\frac{2}{\pi} \Lambda^{-1/2} \mathbf{E}(\Lambda) + \gamma \left( \frac{1}{4} + \delta^2 \right) + \frac{2}{\eta} y^2 \quad (28.23)$$

où :

$$y \stackrel{\text{def}}{=} 2\alpha u \quad \eta \stackrel{\text{def}}{=} 8 \frac{\alpha^2 t_0}{K}$$

### Étude et comparaison des différentes solutions

1. Les solutions sont entièrement déterminées par la valeur du paramètre  $\delta$  issu de l'équation d'auto-cohérence (28.22). La première, évidente, correspond à  $\delta = 0$  et donne un réseau sans structure magnétique alternée. Le taux de dimérisation éventuel,  $u_0$ , sera fixé par le minimum de l'énergie associée à cette solution.

Il existe une seule autre solution, non-triviale en  $\delta$  ; en effet, l'équation à résoudre est  $\Lambda^{1/2} \mathbf{K}(\Lambda) = \frac{\pi}{\gamma}$ , or le premier membre est une fonction monotone croissante de  $\Lambda$  (la dérivée de  $\mathbf{K}(\Lambda)$  est manifestement positive), partant de 0 en  $\Lambda = 0$  (où  $\mathbf{K} = \frac{\pi}{2}$ ) et tendant visiblement vers  $+\infty$  quand  $\Lambda \rightarrow 1$ . Cette solution possède une structure magnétique alternée fixée par la valeur de  $\delta$  obtenue dans ce cadre ; le minimum d'énergie déterminera le degré de dimérisation (éventuel) du réseau.

2. Si  $\varepsilon_D$  désigne l'énergie par particule de la solution  $\delta = 0$ , on a :

$$(2t_0)^{-1} \varepsilon_D = -\frac{2}{\pi} \cosh y \mathbf{E} \left( \frac{1}{\cosh^2 y} \right) + \frac{\gamma}{4} + \frac{2}{\eta} y^2$$

Pour  $y \ll 1$ ,  $\cosh^2 y \simeq 1 + y^2$  ; utilisant l'approximation de la fonction elliptique, il vient :

$$\mathbf{E} \left( \frac{1}{\cosh^2 y} \right) \simeq 1 + \frac{1}{2} \left( \ln \frac{4}{y} - \frac{1}{2} \right) y^2 ,$$

d'où  $(2t_0)^{-1} \varepsilon_D(y \sim 0) \simeq -\frac{2}{\pi} \left( 1 + \frac{y^2}{2} \right) \left[ 1 + \frac{1}{2} \left( \ln \frac{4}{y} - \frac{1}{2} \right) y^2 \right] + \frac{\gamma}{4} + \frac{2}{\eta} y^2$ , soit :

$$y \ll 1 : (2t_0)^{-1} \varepsilon_D(y) \simeq \frac{\gamma}{4} - \frac{2}{\pi} + \left( \frac{2}{\eta} - \frac{5}{2\pi} + \frac{1}{\pi} \ln \frac{y}{4} \right) y^2$$

Le terme  $\ln y$  dans le coefficient de  $y^2$  entraîne que la courbure est *négative* en  $y \simeq 0$  : le réseau uniforme (non dimérisé) est *instable* (instabilité de Peierls). Noter la singularité logarithmique de l'énergie en  $u = 0$ .

Pour  $y \gg 1$ ,  $\mathbf{E}\left(\frac{1}{\cosh^2 y}\right) \simeq \frac{\pi}{2}\left(1 - \frac{1}{4 \cosh^2 y}\right) \simeq \frac{\pi}{2}\left(1 - \frac{1}{2}e^{-2y}\right)$ , d'où :

$$y \gg 1 : (2t_0)^{-1} \varepsilon_D(y) \simeq -\frac{1}{2}e^y + \frac{2}{\eta}y^2$$

Le système est donc également instable aux grandes valeurs de  $u$  ; toutefois, l'approximation harmonique n'ayant de sens que pour  $|u| \ll a$ , aucune conclusion physique ne peut être tirée à ce stade, rendant nécessaire une analyse plus fine, développée dans la suite.

3. La dérivée par rapport à  $y$  de la solution  $\varepsilon_D$  est :

$$(2t_0)^{-1} \varepsilon'_D = -\frac{2}{\pi} \left[ \sinh y \mathbf{E}\left(\frac{1}{\cosh^2 y}\right) - \frac{2 \sinh y}{\cosh^2 y} \mathbf{E}'\left(\frac{1}{\cosh^2 y}\right) \right] + \frac{4}{\eta} y .$$

La définition intégrale de la fonction  $\mathbf{E}(\lambda)$  montre que  $\frac{d}{d\lambda} \mathbf{E}(\lambda) = \frac{1}{2\lambda} [\mathbf{E}(\lambda) - \mathbf{K}(\lambda)]$ , d'où  $(2t_0)^{-1} \varepsilon'_D = -\frac{2}{\pi} \sinh y \mathbf{K}\left(\frac{1}{\cosh^2 y}\right) + \frac{4}{\eta} y$ , et l'équation fixant les *extrema* de  $\varepsilon_D$  :

$$\mathbf{K}\left(\frac{1}{\cosh^2 y_0}\right) = \frac{2\pi}{\eta} \frac{y_0}{\sinh y_0} . \quad (28.24)$$

Quand  $y$  varie de zéro à l'infini,  $\mathbf{K}\left(\frac{1}{\cosh^2 y_0}\right)$  décroît de  $+\infty$  à  $\frac{\pi}{2}$ , alors que le second membre part de  $\frac{2\pi}{\eta}$  et tend exponentiellement vite vers zéro : les deux courbes correspondantes ont donc deux ou zéro point(s) d'intersection selon que  $\eta$  est petit ou grand (voir fig. 28.4) : si  $\eta$  est trop grand ( $K$  trop petit), le réseau est trop mou pour s'opposer efficacement à l'instabilité foncière du gaz d'électrons sur réseau à demi-remplissage. D'une façon générale, seule la plus petite solution  $y_0$  peut espérer recevoir par la suite un sens physique, celui de la plus grande,  $y'_0$ , étant d'emblée plus que douteux dans le cadre de l'approximation harmonique pour l'énergie de déformation du réseau.

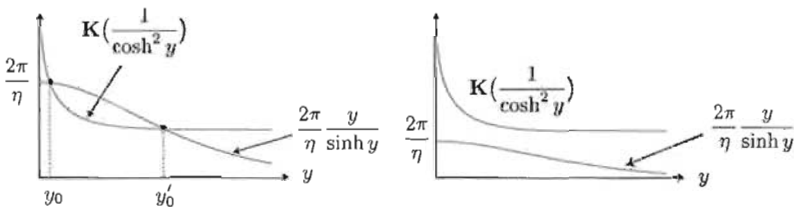


Figure 28.4: Représentation graphique des solutions de l'équation donnant les zéros de  $\varepsilon'_D(y)$  pour deux valeurs de  $\eta$  :  $\eta = 2$  (à gauche),  $\eta = 5$  (à droite). Il n'y a plus d'intersections pour  $\eta > \eta_c \simeq 2,99$ .

Noter enfin que  $\varepsilon_D$  a une variation triviale avec  $\gamma$  (c'est un simple décalage) : en l'absence de structure magnétique, le seul effet de la répulsion électronique est de déstabiliser en bloc le réseau d'une quantité représentant l'interaction sur un site des deux "demi-électrons" de spins contraires présents (en moyenne !) sur ce site.

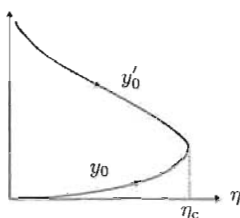


Figure 28.5: Variation des *extrema* de  $\varepsilon_D(y)$  en fonction de  $\eta$  ; au-delà de  $\eta_c \simeq 2,99$ , il n'existe plus de minimum, le réseau étant trop mou pour résister à l'instabilité de Peierls : après la coalescence de  $y_0$  et  $y'_0$  en  $\eta_c$ ,  $\varepsilon_D$  est une fonction **monotone décroissante** de  $u$ .

4. L'énergie de l'autre solution, notée  $\varepsilon_{SDW}$ , est donnée par l'expression complète (28.23), où le paramètre  $\delta$  est fixé comme une certaine fonction de  $u$  (ou de  $y$ ), en tant que solution non triviale de l'équation auto-cohérente (28.22). Cette équation, une fois simplifiée par  $\delta \neq 0$ , définit en fait une fonction universelle  $\Lambda(\gamma)$  :

$$\Lambda(\gamma) : \Lambda^{1/2} \mathbf{K}(\Lambda) = \frac{\pi}{\gamma}$$

de sorte que, selon :

$$\delta^2(y, \gamma) = \frac{1}{\gamma^2} \left[ \frac{1}{\Lambda(\gamma)} - \cosh^2 y \right], \quad (28.25)$$

$\delta$  est une fonction de  $y = 2\alpha u$  paramétrée par  $\gamma$ , entraînant qu'il en va de même pour  $\varepsilon_{SDW}$ . La discussion physique repose sur l'existence d'un minimum de  $\varepsilon_{SDW}$  par rapport à  $y$ .

Compte tenu de la relation entre  $\delta$  et  $\Lambda(\gamma)$ ,  $\varepsilon_{SDW}$  s'écrit :

$$\varepsilon_{SDW} = -\frac{2}{\pi} \Lambda^{-1/2}(\gamma) \mathbf{E}(\Lambda(\gamma)) + \gamma \left[ \frac{1}{4} + \gamma^{-2} \left( \frac{1}{\Lambda(\gamma)} - \cosh^2 y \right) \right] + \frac{2}{\eta} y^2.$$

La dérivée  $\frac{d}{dy} \varepsilon_{SDW}$  est :

$$\frac{d}{dy} \varepsilon_{SDW} = -\frac{2}{\pi} \left[ -\frac{\Lambda'}{2\Lambda^{3/2}} \mathbf{E}(\Lambda) + \Lambda^{-1/2} \frac{d\mathbf{E}}{d\Lambda} \Lambda' \right] - \frac{1}{\gamma} \left( \frac{\Lambda'}{\Lambda^2} + \sinh 2y \right) + \frac{4}{\eta} y;$$

utilisant  $\mathbf{E}'(\lambda) = \frac{1}{2\lambda} [\mathbf{E}(\lambda) - \mathbf{K}(\lambda)]$ , on a :

$$\frac{d}{dy} \varepsilon_{SDW} = \frac{1}{\pi} \frac{\Lambda'}{\Lambda^{3/2}} \mathbf{K}(\Lambda) - \frac{1}{\gamma} \left( \frac{\Lambda'}{\Lambda^2} + \sinh 2y \right) + \frac{4}{\eta} y,$$

et, comme  $\mathbf{K}(\Lambda) = \frac{\pi}{\gamma \Lambda^{1/2}}$  :

$$\frac{d}{dy} \varepsilon_{SDW} = \frac{1}{\pi} \frac{\Lambda'}{\Lambda^{3/2}} \frac{\pi}{\gamma \Lambda^{1/2}} - \frac{1}{\gamma} \left( \frac{\Lambda'}{\Lambda^2} + \sinh 2y \right) + \frac{4}{\eta} y = -\frac{1}{\gamma} \sinh 2y + \frac{4}{\eta} y.$$

La fonction  $\varepsilon_{SDW}(y)$  est donc extrémale en  $y = 0$  et en  $y_M$ , nombre satisfaisant  $\sinh 2y_M = \frac{4\gamma}{\eta} y_M$ , fonction du seul rapport  $\frac{\eta}{\gamma} = 16 \frac{\alpha^2 t_0^2}{K U}$ .  $y_M$  n'est réel que si  $2 < \frac{4\gamma}{\eta}$ , soit  $\eta < 2\gamma$ . Pour  $\gamma \gtrsim \frac{\eta}{2}$ ,  $y_M$  est très petit devant 1 de sorte que :

$$\gamma \gtrsim \frac{\eta}{2} : y_M \simeq \sqrt{\frac{3}{\eta} \left( \gamma - \frac{\eta}{2} \right)}$$

On note au passage que la dérivée seconde est  $\frac{d^2}{dy^2} \varepsilon_{SDW} = -\frac{2}{\gamma} \cosh 2y + \frac{4}{\eta}$  : elle est positive en  $y = 0$  si  $\eta < 2\gamma$ , négative dans le cas contraire : ceci montre que si l'interaction entre électrons est assez forte, le réseau non dimérisé ( $y = 0$ ) mais avec une structure magnétique fixée par  $\delta(0, \gamma) \neq 0$  est *stable* ; l'autre solution  $\varepsilon_D$  étant instable en  $u = 0$ , la conclusion tranchant en faveur de la structure SDW ne pourra toutefois être tirée que par une comparaison plus précise de  $\varepsilon_{SDW}(u = 0)$  et de  $\varepsilon_D(u = u_0)$ .

Au total en tant que fonction de  $u$ ,  $\varepsilon_{SDW}$  est toujours décroissante si  $\eta > 2\gamma$ , avec un maximum en  $u = 0$  ; si  $\eta < 2\gamma$ ,  $\varepsilon_{SDW}$  croît de  $u = 0$  jusqu'à une certaine valeur  $u_M(\gamma)$ , puis décroît.

Il est utile d'analyser sommairement la variation du paramètre  $\delta$  en fonction de  $\gamma$  et de  $y$ . Quand  $\gamma \gg 1$ ,  $\Lambda(\gamma)$  est petit, et on a à peu près  $\Lambda^{1/2}(\gamma) \frac{\pi}{2} = \frac{\pi}{\gamma}$ , soit  $\Lambda(\gamma) \simeq 4\gamma^{-2}$ . Au contraire, quand  $\gamma \ll 1$ ,  $\Lambda(\gamma)$  est très proche de 1 ; posant  $\Lambda = 1 - \lambda$ , on a  $(1 - \frac{\lambda}{2}) \ln \frac{4}{\lambda} \simeq \frac{\pi}{\gamma}$  soit  $\Lambda(\gamma) \simeq 1 - 4e^{-\pi/\gamma}$ . La fonction  $\Lambda(\gamma)$  (qui est visiblement monotone décroissante) a donc les comportements aux extrêmes :

$$\gamma \ll 1 : \Lambda(\gamma) \simeq 1 - 4e^{-\pi/\gamma} \quad \gamma \gg 1 : \Lambda(\gamma) \simeq \frac{4}{\gamma^2}$$

Noter que  $\gamma = 0$  est une singularité *essentielle* de la fonction  $\Lambda(\gamma)$  : aucun traitement perturbatif par rapport à  $U$  n'est donc envisageable, même à *petit*  $U$ . En outre, ceci laisse imaginer l'extrême complexité du même problème avec un paramètre effectif  $U$  qui, pour une raison ou une autre, serait *négatif*, donnant lieu à une interaction effective *attractive* entre les électrons, à l'instar de ce qui est possible pour la supraconductivité, grâce aux phonons.

La solution  $\varepsilon_{SDW}$  n'a évidemment de sens que si  $\delta \in \mathbb{R}$ , soit  $\delta^2 \geq 0$ . Revenant à (28.25), on voit qu'elle n'est donc à considérer que si  $\cosh^2 y < \frac{1}{\Lambda}$  ; comme pour chaque  $\gamma$ , la fonction  $\Lambda(\gamma)$  est plus petite que 1, cette inégalité fixe un  $y$  maximum, constituant un point d'arrêt  $y_{sup}$  au-delà duquel, la solution  $\varepsilon_{SDW}$  n'existe plus :

$$\exists \varepsilon_{SDW} \iff u \leq \frac{1}{2\alpha} y_{sup}, \quad y_{sup} = \text{Argcosh} \frac{1}{\sqrt{\Lambda(\gamma)}}$$

Quand  $\gamma \ll 1$ ,  $\Lambda$  est proche de 1 de sorte que  $y_{sup}$  est voisin de zéro : on a donc  $1 + \frac{1}{2} y_{sup}^2 \simeq (1 - 4e^{-\pi/\gamma})^{-1/2}$  d'où :

$$\gamma \ll 1 : y_{sup} \simeq 2e^{-\frac{\pi}{2\gamma}}$$

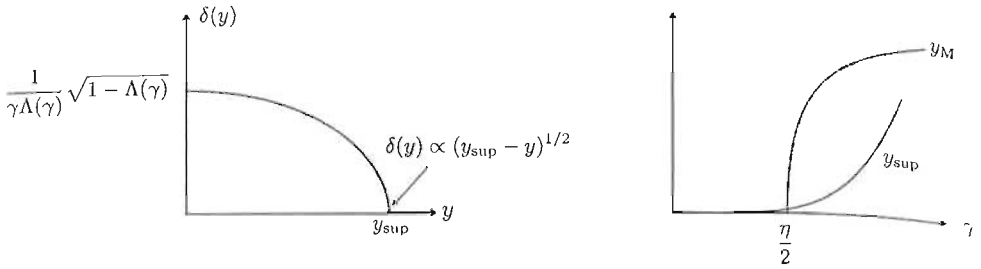


Figure 28.6: À gauche : variation en fonction de  $y$  du paramètre  $\delta$ , à  $\gamma$  fixé ; pour  $y \geq y_{sup}$ ,  $\delta = 0$ . À droite : disposition des deux abscisses réduites  $y_{sup}$  et  $y_M$ .

L'allure de  $\delta$  en fonction de  $y$  à  $\gamma$  fixé est donnée sur la figure 28.6. Pour  $y \lesssim y_{sup}$  :

$$\delta^2 \simeq \frac{1}{\gamma} (0 - 2 \sinh y_{sup} \cosh y_{sup}) (y - y_{sup}) = \frac{1}{\gamma \Lambda(\gamma)} \sqrt{1 - \Lambda(\gamma)} (y_{sup} - y) ,$$

d'où  $\delta \propto (y_{sup} - y)^\beta$  pour  $y \lesssim y_{sup}$  : la valeur  $\beta = \frac{1}{2}$  de l'exposant est typique d'une théorie de *champ moyen*.

On a vu qu'il existe toujours un point d'arrêt  $y_{sup}$ , strictement positif quoique exponentiellement petit quand  $\gamma$  est petit. Au contraire,  $\varepsilon_{SDW}$  n'a un maximum en  $y_M$  que si  $\gamma$  est supérieur à une valeur seuil finie, à savoir  $\gamma > \frac{\pi}{2}$ . En conséquence, il existe un très petit intervalle en  $\gamma$  où le maximum existe et où l'abscisse  $y_M$  où il survient est inférieure à l'abscisse maximale  $y_{sup}$ .

5. Par leur définition même, les deux solutions  $\varepsilon_D(y)$  et  $\varepsilon_{SDW}(y)$  se rejoignent pour la valeur de  $u$  où  $\delta(u)$  s'annule ; en fait, elles se rejoignent plus précisément selon une tangente commune. En effet, on a :

$$\left[ \frac{d}{dy} \varepsilon_D \right]_{y_{sup}} = -\frac{2}{\pi} \sinh y_{sup} \mathbf{K} \left( \frac{1}{\cosh^2 y_{sup}} \right) + \frac{4}{\eta} y_{sup} ,$$

$$\left[ \frac{d}{dy} \varepsilon_{SDW} \right]_{y_{sup}} = -\frac{1}{\gamma} \sinh 2y_{sup} + \frac{4}{\eta} y_{sup} ;$$

or  $y_{sup}$  est défini par  $\cosh^2 y_{sup} = \frac{1}{\Lambda}$  avec  $\Lambda(\gamma)$  satisfaisant  $\sqrt{\Lambda} \mathbf{K}(\Lambda(\gamma)) = \frac{\pi}{\gamma}$  ; pour la solution  $\varepsilon_{SDW}$ , là où  $\delta$  s'annule, cette égalité donne  $\frac{1}{\cosh y_{sup}} \mathbf{K} \left( \frac{1}{\cosh^2 y_{sup}} \right) = \frac{\pi}{\gamma}$ . Il en résulte :

$$\left[ \frac{d}{dy} \varepsilon_D \right]_{y_{sup}} = -\frac{2}{\pi} \sinh y_{sup} \frac{\pi}{\gamma} \cosh y_{sup} + \frac{4}{\eta} y_{sup} = \left[ \frac{d}{dy} \varepsilon_{SDW} \right]_{y_{sup}} .$$

Enfin, compte tenu de la définition de  $\Lambda$  et du fait que  $\mathbf{K}(\Lambda)$  est une fonction croissante de  $\Lambda$ , il est manifeste que  $\delta \neq 0 \implies \varepsilon_{SDW} \leq \varepsilon_D$ .

6. On doit visiblement considérer les deux cas :  $\gamma$  plus grand ou plus petit que  $\frac{\pi}{2}$ .

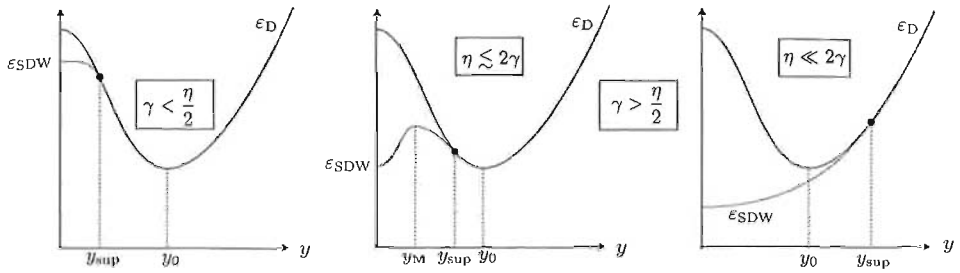


Figure 28.7: Récapitulatif des différentes solutions.

- $\gamma < \frac{\eta}{2}$

C'est le cas le plus simple, où il n'existe qu'une solution stable,  $\varepsilon_D$ , ayant un minimum en  $y_0$ , à condition toutefois que  $\eta < \eta_c \simeq 2,99$ . Au-delà de cette valeur, le réseau est trop mou pour contrecarrer l'inévitable instabilité de Peierls. Lorsque la répulsion de deux électrons de spins contraires sur un site est suffisamment faible, l'instabilité se développe et le réseau se dimérise, l'écart d'équilibre  $u_0$  augmentant quand la raideur  $K$  diminue, jusqu'au moment où, le réseau étant trop mou, il ne peut gagner assez d'énergie par déformation : alors le système devient foncièrement instable.

Quoi qu'il en soit, la droite  $\gamma = \frac{\eta}{2} \stackrel{\text{déf}}{=} \gamma_<(\eta)$  constitue une borne inférieure de la vraie ligne de transition.

- $\gamma > \frac{\eta}{2}$

Il existe alors deux solutions stables,  $\varepsilon_{SDW}(y=0)$  et  $\varepsilon_D(y=y_0)$ , qu'il convient de comparer afin de savoir quelle est la plus basse. Les deux énergies sont égales si :

$$-\frac{2}{\pi} \sqrt{1 + \gamma^2 \delta^2(0)} \mathbf{E} \left( \frac{1}{1 + \gamma^2 \delta^2(0)} \right) + \gamma \delta^2(0) = -\frac{2}{\pi} \cosh y_0 + \mathbf{E} \left( \frac{1}{\cosh y_0} \right) + \frac{2}{\eta} y_0^2. \quad (28.26)$$

$y_0$  est une fonction de  $\eta$  définie par  $\mathbf{K} \left( \frac{1}{\cosh^2 y_0} \right) = \frac{2\pi}{\eta} \frac{y_0}{\sinh y_0}$  ; la combinaison  $\Lambda_0 \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{1}{1 + \gamma^2 \delta^2(0)}$  est donnée par  $\mathbf{K}(\Lambda_0) = \frac{\pi}{\gamma} \sqrt{\Lambda_0}$ , et est donc une certaine fonction de  $\gamma$ . Au total, l'égalité (28.26) est une relation du genre  $\Phi(\eta, \gamma) = 0$ , ou  $\gamma = \gamma_{cr}(\eta)$ , et définit donc la ligne de séparation dans le plan  $(\eta, \gamma)$  entre la phase dimérisée sans structure de spin ( $\gamma \ll \eta$ ), et la phase où le réseau est uniforme ( $u=0$ ) et où une structure antiferromagnétique s'est développée sur le réseau ( $\gamma \gg \eta$ ).

La ligne  $\gamma_{cr}(\eta)$  peut s'obtenir numériquement sans difficulté, mais il est possible d'en trouver une très bonne borne supérieure en raisonnant comme suit.

Compte tenu des éléments acquis ci-dessus sur les deux solutions, on note que lorsque le maximum de  $\varepsilon_{SDW}$ , d'abscisse  $y_M$ , est aussi son point d'arrêt, et donc son point de jonction avec l'autre solution  $\varepsilon_D$ , alors nécessairement l'énergie  $\varepsilon_{SDW}(y=0)$  est plus petite que  $\varepsilon_D(y_0)$ . Autrement dit, la fonction  $\gamma_>(\eta)$  pour laquelle on a les égalités  $y_M = y_{sup} = y_0$  est une borne supérieure

pour la ligne critique  $\gamma_{cr}(\eta)$ .

Lorsque ces trois valeurs de  $y$  coïncident, on donc *simultanément* :

$$\mathbf{K}\left(\frac{1}{\cosh^2 y}\right) = \frac{2\pi}{\eta} \frac{y}{\sinh y}, \quad \sinh 2y = \frac{4\gamma}{\eta} y,$$

ce qui signifie que la ligne  $\gamma_{>}(\eta)$  admet la représentation paramétrique :

$$\eta = \frac{2\pi y}{\sinh y \mathbf{K}\left(\frac{1}{\cosh^2 y}\right)}, \quad \gamma = \frac{\pi \cosh y}{\mathbf{K}\left(\frac{1}{\cosh^2 y}\right)},$$

le paramètre  $y$  variant formellement entre 0 et  $+\infty$ . L'allure de cette ligne se devine aisément en examinant ses comportements-limites ; quand  $y \ll 1$ ,  $\cosh^2 y \gtrsim 1$  et la fonction elliptique  $\mathbf{K}$  diverge :  $\eta$  et  $\gamma$  tendent tous deux vers zéro, le rapport  $\frac{\gamma}{\eta}$  tendant d'ailleurs vers  $\frac{1}{2}$ , prouvant que la borne supérieure  $\gamma_{>}(\eta)$  se fond avec la borne inférieure  $\gamma_{<}(\eta) = \frac{\eta}{2}$  quand le taux de dimérisation tend vers zéro. À l'opposé, quand  $y \gg 1$ ,  $\mathbf{K} \simeq \frac{\pi}{2}$ , d'où  $\eta \simeq 8ye^{-y} \ll 1$  et  $\gamma \simeq e^y \gg 1$ . Ces deux résultats permettent de tracer à la main la borne supérieure de la ligne critique.

En pratique, le paramètre  $y = 2\alpha u$  est forcément borné supérieurement ; la constante  $\alpha$  étant donnée,  $u$  ne peut excéder une valeur  $\sim 0,1 \text{ \AA}$  puisque l'on s'est contenté d'une approximation *harmonique* pour le réseau, ce qui impose aux écarts  $u_n$  de rester très petits devant une distance de l'ordre de  $1,5 \text{ \AA}$ . Par ailleurs, l'amplitude de saut  $t_{nn+1}$  implique le recouvrement de fonctions atomiques bien localisées, ce qui signifie que la variation est de nature exponentielle – comme on l'a admis –,  $t_{nn+1} = t_0 e^{-\alpha(u_n - u_{n+1})}$ , avec une échelle de décroissance de l'ordre de l'angström. Ceci précisé, le paramètre sans dimension  $y$  est forcément au plus d'ordre unité. Il en résulte que les bornes supérieure  $\gamma_{>}(\eta)$  et inférieure  $\gamma_{<}(\eta) = \frac{\eta}{2}$  sont en pratique quasiment confondues (voir fig. 28.8), et que l'on peut retenir tout simplement la droite  $\gamma = \frac{\eta}{2}$  comme ligne critique du modèle développé.

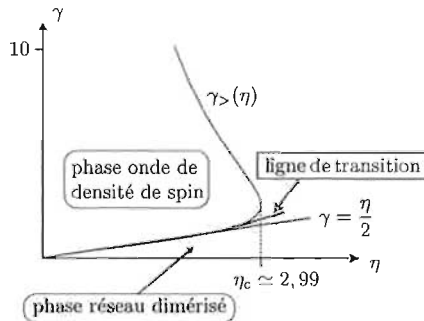


Figure 28.8: Diagramme de phase du polyacétylène. La vraie ligne de transition  $\gamma_{cr}(\eta)$ , (en gras) est située entre les deux courbes tracées, graphes des deux fonctions  $\gamma_{<}(\eta) = \frac{\eta}{2}$  et  $\gamma_{>}(\eta)$ .

7. Le Hamiltonien diagonal (28.18) a pour modes propres les opérateurs fermioniques  $A_{k_s}$  et  $B_{k_s}$ , d'énergies respectives  $-\varepsilon_k$  et  $+\varepsilon_k$ , données en (28.19) ; chacune d'entre elles définit une *bande* d'énergie lorsque  $k$  varie entre  $\pm k_F$ , puisque le nombre d'onde varie de façon quasi-continue (voir fig. 28.9).

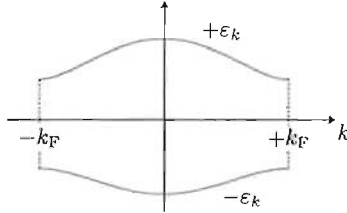


Figure 28.9: Bandes d'énergie du polyacétylène.

Par définition, le *gap* d'excitations est la plus petite énergie à fournir pour exciter le système ; comme dans l'état fondamental la bande inférieure est pleine, et la bande supérieure est vide (situation liée au demi-remplissage), l'énergie de *gap*  $E_g$  est la différence d'énergie des deux bandes en  $k = \pm k_F = \pm \frac{\pi}{2a}$ , soit  $2\varepsilon_{\pm k_F}$  :

$$E_g = 4t_0 \sqrt{(\gamma\delta(u))^2 + \sinh^2 \alpha u}$$

Dans la phase dimérisée,  $\delta = 0$  ; dans l'autre phase, il faut retenir la valeur de  $\delta(u)$  en  $u = 0$  :

$$E_g^{(D)} = 4t_0 \sinh 2\alpha u_0 \quad E_g^{(SDW)} = 4t_0 \gamma \delta(0) = 2U\delta(0)$$

$u_0 \equiv \frac{y_0}{2\alpha}$  est défini par l'équation (28.24) qui, pour  $y \ll 1$  s'écrit  $\ln(4 \coth y_0) \simeq \frac{2\pi}{\eta}$ , soit  $y_0 \simeq 4e^{-2\pi/\eta}$ . Par ailleurs,  $\delta^2(0) = \gamma^{-2}(\frac{1}{\Lambda_0} - 1)$  (voir (28.22), avec  $u = 0$ ) ; quand  $\delta \ll 1$ ,  $\Lambda_0 \lesssim 1$  et  $\Lambda_0 \simeq 1 - 16e^{-2\pi/\gamma}$ . Quand ces deux approximations sont valides, on a donc :

$$E_g^{(D)} \simeq 16t_0 e^{-\pi K/(8\alpha^2 t_0)} \quad E_g^{(SDW)} \simeq 16t_0 e^{-2\pi t_0/U}$$

Noter à nouveau le caractère hautement singulier (singularité *essentielle*) du *gap*  $E_g^{(SDW)}$  en fonction de  $U$  pour la phase SDW : l'interaction entre les électrons ne saurait être traitée par perturbation.

Tous les autres paramètres étant fixés, l'énergie  $E_g$  varie comme indiqué sur la figure 28.10 : quand  $\gamma$  augmente à partir de zéro, la phase stable est la phase dimérisée, où le *gap* ne dépend pas de  $\gamma$  ; lorsque  $\gamma$  atteint la valeur  $\gamma_{cr}(\eta)$  le système transite dans la phase SDW et le *gap* se met à augmenter avec  $\gamma$ . Donnons maintenant des estimations numériques, fondées sur des valeurs quelque peu hasardeuses compte tenu de la dispersion des données expérimentales disponibles. Avec  $t_0 \sim 2\text{eV}$ ,

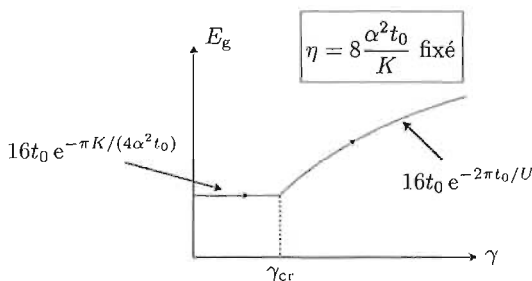


Figure 28.10: Variation du *gap* du polyacétylène en fonction de  $\frac{U}{2t_0}$  à  $\eta$  fixé.

$\alpha \sim 2 \text{ \AA}^{-1}$  et  $K \sim 30 \text{ eV/\AA}^2$  (qui donne une vibration infrarouge à environ  $10 \mu\text{m}$ ), on obtient  $\eta \sim 2$ , nettement en-deçà de la valeur  $\simeq 2,99$  où aucune solution n'existe dans le modèle développé ci-dessus. On en déduit  $\gamma_{cr} \sim 1$  soit  $U \sim 4 \text{ eV}$ , une valeur si raisonnable qu'elle donne toute sa pertinence à la phase SDW.

À titre de remarque finale, on notera que l'essentiel de la physique de ce système est ramassée dans l'unique paramètre  $\varpi \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\eta}{2\gamma} = 8 \frac{\alpha^2 t_0^2}{KU}$ .

## 28.6 États liés du potentiel de Morse

Le potentiel de Morse est parfois utilisé pour représenter l'énergie électronique faisant office d'énergie potentielle pour le mouvement des cœurs d'une molécule diatomique. Il s'agit ici d'en trouver les états liés, servant de base à la description des vibrations ; il n'est plus alors nécessaire de faire l'approximation harmonique (petites oscillations).

Soit, pour une particule de masse  $M$ , le potentiel de Morse à une dimension :

$$V(x) = V_0 \left( e^{-2\frac{x}{a}} - 2e^{-\frac{x}{a}} \right) \quad (V_0 > 0, a > 0) \quad (28.27)$$

1. Tracer le graphe de  $V(x)$ . Préciser l'abscisse du minimum  $x_0$  et la valeur  $V(x_0)$ .
2. On pose  $V_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2M}$ ,  $E = -\frac{\hbar^2 k^2}{2M}$  ( $k > 0$ ). Il s'agit maintenant de retrouver une équation différentielle connue, en effectuant des changements de variables et/ou de fonction en partant de l'équation aux valeurs propres pour les fonctions propres  $\psi(x)$ . Pour la clarté, on procède par étapes :
  - (a) On pose  $\psi(x) = e^{-kaX} v(X)$ ,  $X = \frac{x}{a}$ . Écrire l'équation pour la fonction  $v(X)$ .
  - (b) On effectue maintenant le changement de variable  $\xi = \lambda e^{-X}$ , où  $\lambda$  est un paramètre à choisir judicieusement en temps utile, et  $v(X) = e^{-\xi/2} w(\xi)$ . Écrire l'équation différentielle pour la fonction  $w(\xi)$ .
  - (c) Montrer qu'il est possible de choisir  $\lambda$  de sorte que cette équation prenne la forme canonique de l'équation de Laplace (voir (II-19.137)).

- La solution régulière est une certaine fonction hypergéométrique  $\Phi(\alpha, \gamma, \xi)$  ; identifier les différents paramètres. En reprenant l'argument habituel, montrer que l'énergie des états liés est nécessairement quantifiée.
- À quelle condition existe-t-il des états liés ? Commenter physiquement.
- Exprimer le nombre  $N_b$  d'états liés en fonction du paramètre  $k_0 a$ .
- Montrer que les énergies liées sont égales à :

$$E_n = -V_0 \left( 1 - \frac{n + \frac{1}{2}}{k_0 a} \right)^2, \quad (28.28)$$

où  $n$  est un entier positif ou nul.

- Vérifier que, si  $k_0 a \gg 1$ , les premiers niveaux sont à peu près équidistants. Identifier la fréquence de fond de puits pour l'état fondamental.
- À l'inverse, comment varie l'écart entre deux niveaux consécutifs très excités ?

===== ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? l ? =====

- On a  $V'(x) = a^{-1} V_0 (-2e^{-2x/a} + 2e^{-x/a})$  : le minimum survient en  $x_0 = 0$  ; comme  $V(x_0) = -V_0$  et  $V(+\infty) = 0$ , le paramètre  $V_0$  est tout simplement l'énergie de dissociation. Si  $V(x)$  est le potentiel effectif d'interaction entre deux cœurs d'une molécule,  $x$  est l'écart  $R - R_{eq}$  par rapport à la longueur de la liaison chimique ; dans cette interprétation,  $x$  est borné inférieurement par  $-R_{eq}$ . Dans la suite, on se pose la question des états liés de  $V(x)$ , défini en soi et sans référence particulière à la molécule diatomique, les résultats pouvant être néanmoins appliqués à ce système moyennant quelques précautions exprimées par des inégalités fortes exprimant que la partie non physique en  $x$  est quasi-invisible.

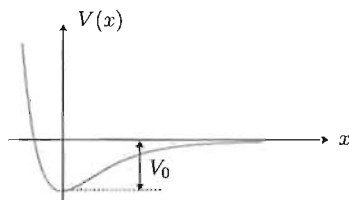


Figure 28.11: Variation du potentiel de Morse en fonction de l'écart  $x = R - R_{eq}$  pour une molécule diatomique.

- L'équation aux valeurs propres  $E$  et fonctions propres  $\psi(x)$  est :

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \psi''(x) + V_0 (e^{-2x/a} - 2e^{-x/a}) \psi(x) = E \psi(x).$$

Posant  $V_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2M}$ ,  $E = -\frac{\hbar^2 k^2}{2M}$  ( $k > 0$ ), cette équation se réécrit :

$$\psi''(x) - [k^2 + k_0^2(e^{-2x/a} - 2e^{-x/a})]\psi(x) = 0 .$$

Afin de retomber sur une équation connue, on effectue successivement les changements suivants :

(a) Avec  $\psi(x) = e^{-kaX}v(X)$ ,  $X = \frac{x}{a}$ , on obtient l'équation propre sous la forme :

$$v''(X) - 2kav'(X) - k_0^2 a^2 (e^{-2X} - 2e^{-X})v(X) = 0 .$$

(b) On pose maintenant  $\xi = \lambda e^{-X}$ , où  $\lambda$  est un paramètre à choisir ultérieurement, et  $v(X) = e^{-\xi/2}w(\xi)$ . Il vient (noter que  $\frac{d\xi}{dX} = -\xi$ ) :

$$v'(X) = -\frac{1}{2}(-\xi)v(X) + e^{-\xi/2}(-\xi)w'(\xi) ,$$

$$v''(X) = -\xi e^{-\xi/2} \left[ \left( \frac{1}{2} - \frac{\xi}{4} \right) + (\xi - 1)w'(X) - \xi w''(X) \right] ,$$

d'où :

$$-\xi \left[ \left( \frac{1}{2} - \frac{\xi}{4} \right) + (\xi - 1)w' - \xi w'' \right] - 2ka \left( \frac{\xi}{2} w - \xi w' \right) - k_0^2 a^2 \left( \frac{1}{\lambda^2} \xi^2 - \frac{2}{\lambda} \xi \right) w = 0 ,$$

soit :

$$\xi w''(\xi) + (2ka + 1 - \xi)w'(\xi) - \left( ka + \frac{1}{2} - \frac{\xi}{4} + \frac{a^2 k_0^2}{\lambda^2} \xi - \frac{2a^2 k_0^2}{\lambda} \right) w(\xi) = 0 .$$

(c) Si on choisit  $\frac{a^2 k_0^2}{\lambda^2} - \frac{1}{4} = 0$ , soit  $\lambda = 2k_0 a$ , le terme linéaire en  $\xi$  disparaît du coefficient de  $w(X)$ , et on obtient l'équation différentielle de Laplace pour la fonction  $w(\xi)$ , (voir éq. (II-19.137)) :

$$\xi w''(\xi) + (1 + 2ka - \xi)w'(\xi) + [(k_0 - k)a - \frac{1}{2}]w(\xi) = 0$$

Au bout de ces divers changements, on peut écrire la relation précise :

$$\psi(x) = e^{-kx} e^{-k_0 a e^{-x/a}} w(2k_0 a e^{-\frac{x}{a}})$$

3. La solution régulière  $w(\xi)$  est la fonction hypergéométrique  $\Phi(\alpha, \gamma, \xi)$  ; par comparaison avec la forme canonique de l'équation de Laplace, on a :

$$\alpha = \frac{1}{2} - (k_0 - k)a \quad \gamma = 1 + 2ka$$

L'autre solution  $z^{1-\gamma}\Phi(\alpha, \gamma, \xi)$  ne convient pas : elle est divergente en  $\xi = 0$ , soit quand  $x \rightarrow +\infty$  ; alors, la fonction propre est :

$$\psi(x) \propto e^{-kx} (2ak_0 e^{-\frac{x}{a}})^{-ka} = e^{-kx} (2ak_0)^{-ka} e^{+kx} ;$$

cette dernière fonction ne tend donc pas vers zéro quand  $x \rightarrow +\infty$  et doit donc être rejetée.

Quand  $x \rightarrow -\infty$ ,  $\xi \rightarrow +\infty$  et  $\psi(x) \propto e^{+k|x|} e^{-\frac{\xi}{2}} w(\xi)$  : la fonction hypergéométrique divergeant comme  $e^\xi = e^{2ak_0 e^{-kx}}$ ,  $\psi(x)$  diverge aussi. Suivant le scénario habituel, la série définissant  $\Phi$  doit se réduire à un polynôme, c'est-à-dire qu'il doit exister un entier  $n$  tel que  $\alpha(\alpha+1)(\alpha+2)\dots(\alpha+n) = 0$ , soit  $\alpha = -n$ , d'où les seules valeurs possibles de  $k$  (et donc la quantification de l'énergie) :

$$k = k_0 - \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{1}{a} \quad (n \in \mathbb{N})$$

- La condition  $ka > 0$  impose  $n < k_0 a - \frac{1}{2}$  : pour avoir des états liés il faut donc  $k_0 a > \frac{1}{2}$ .
- Si  $k_0 a \gg 1$ , il existe un grand nombre d'états liés, une conséquence du fait que le puits est alors très profond. Le nombre  $N_b$  d'états liés est égal à la partie entière de  $k_0 a + \frac{1}{2}$  :  $N_b = 1$  si  $\frac{1}{2} < k_0 a \leq \frac{3}{2}$ ,  $N_b = 2$  si  $\frac{3}{2} < k_0 a \leq \frac{5}{2}$ , etc.
- Les énergies liées sont égales à :  $E_n = -\frac{\hbar^2}{2ma^2} \left(k_0 a - \frac{1}{2} - n\right)^2$ , où  $n$  est un entier positif ou nul, soit :

$$E_n = -V_0 \left(1 - \frac{n + \frac{1}{2}}{k_0 a}\right)^2 \quad \left(n < k_0 a - \frac{1}{2}\right)$$

- Si  $k_0 a \gg 1$ , l'écart entre les premiers niveaux est tel que :

$$E_{n+1} - E_n \simeq \frac{\hbar^2 k_0}{Ma} = \sqrt{\frac{2\hbar^2 V_0}{Ma^2}}$$

Cet écart est effectivement indépendant de  $n$  ; il est de la forme  $\hbar\omega$  où  $\omega = \sqrt{\frac{2V_0}{ma^2}}$  : ce n'est rien d'autre que la fréquence propre de l'oscillateur harmonique oscillateur :

$$V(x \simeq 0) \simeq -V_0 + \frac{1}{2}V''(0)x^2 \equiv -V_0 + \frac{1}{2}M\omega^2 x^2 ;$$

avec  $V''(0) = a^{-2}V_0$ , on obtient  $\omega = \sqrt{\frac{2\hbar^2 V_0}{Ma^2}}$ , qui est bien la pulsation obtenue directement ci-dessus.

- La différence d'énergie entre deux niveaux consécutifs est :

$$E_{n+1} - E_n = \frac{2}{k_0 a} \left(1 - \frac{n+1}{k_0 a}\right) V_0$$

La partie entière de  $k_0 a + \frac{1}{2}$  étant égale au nombre d'états liés, pour les niveaux les plus excités on a  $n \lesssim N_b \sim k_0 a + \frac{1}{2}$  : la différence d'énergie entre deux niveaux consécutifs est donc très petite. Comme toujours, les niveaux se densifient quand on se rapproche du seuil de dissociation, qui sépare les états liés et non-liés.

## 28.7 Fonction de partition rotationnelle

Soit  $Z(\beta)$  la fonction de partition pour les niveaux de rotation pure d'une molécule diatomique, dont le spectre est caractérisé par une certaine constante  $B_m$  (voir (II-28.164)).

1. Écrire l'expression de  $Z(\beta)$ .
2. En supposant  $\beta h B_m \ll 1$ , on peut approximer la somme discrète par l'intégrale correspondante ; en déduire l'expression approchée de  $Z(\beta)$ .
3. Tracer la distribution d'équilibre  $P_L(\beta)$  des probabilités des différents états rotationnels.
4. À l'aide d'une machine, comparer les distributions exactes et approchées pour plusieurs températures.

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

Soit  $Z(\beta)$  la fonction de partition relative aux niveaux de rotation pure d'une molécule diatomique caractérisée par la constante  $B_m$  (voir éq. (II-28.164)) ; les énergies de rotation sont donc  $h B_m L(L+1) \equiv \hbar \omega L(L+1)$ ,  $L \in \mathbb{N}$ .

1. Par définition,  $Z(\beta)$  est la somme des poids de Boltzmann, qui sont ici de la forme  $g_L e^{-\beta \hbar \omega L(L+1)}$ , avec  $g_L = 2L + 1$  :

$$Z(\beta) = \sum_{L \in \mathbb{N}} (2L + 1) e^{-a L(L+1)} , \quad a \stackrel{\text{d\'ef}}{=} \beta \hbar \omega$$

2. En isolant le terme  $L = 0$ , indépendant de  $\beta \hbar \omega$ , la fonction de partition s'écrit :

$$Z(\beta) = 1 + S(\beta \hbar \omega) , \quad S(a) \stackrel{\text{d\'ef}}{=} \sum_{L \in \mathbb{N}^*} (2L + 1) e^{-a L(L+1)} .$$

En supposant  $a \equiv \beta h B_m \ll 1$  (haute température), on peut approximer la somme discrète par l'intégrale correspondante :

$$S(a) \simeq \int_0^{+\infty} (2x + 1) e^{-ax(x+1)} dx \equiv \int_0^{+\infty} e^{-a(x^2+x)} d(x^2 + x) = \frac{1}{a} ,$$

d'où :

$$Z(\beta) \simeq 1 + \frac{1}{\beta \hbar \omega} \equiv 1 + \frac{k_B T}{\hbar \omega} \stackrel{\text{d\'ef}}{=} Z_{\text{ap}}(\beta)$$

La figure 28.12 permet de comparer les expressions exacte et approchée de la fonction de partition. Le graphe à droite permet d'ailleurs de constater que, de façon surprenante, cette approximation est également très bonne à basse température,  $k_B T \ll \hbar \omega$  (voir ci-dessous un commentaire sur ce point).

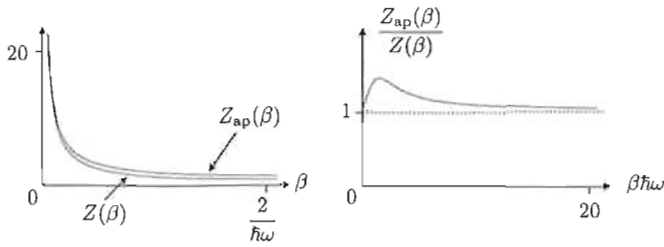


Figure 28.12: À gauche : comparaison de  $Z$  et de  $Z_{ap}$  à haute température ( $\beta \ll \frac{1}{\hbar\omega}$ ). À droite : variation du rapport  $\frac{Z_{ap}}{Z}$  sur un grand intervalle de température.

3. Les probabilités d'occupation des niveaux rotationnels à l'équilibre thermique sont :

$$P_L(\beta) = \frac{1}{Z(\beta)} (2L+1) e^{-L(L+1)\beta\hbar\omega} \simeq \frac{\beta\hbar\omega}{\beta\hbar\omega + 1} (2L+1) e^{-L(L+1)\beta\hbar\omega}$$

À température donnée, la dépendance en  $L$  se précise en considérant la fonction  $p(x) \stackrel{\text{déf}}{=} (2x+1)e^{-ax(x+1)}$  ; le maximum de  $p(x)$  est en  $\frac{1}{2}(\sqrt{\frac{2}{a}} - 1)$  : la distribution de probabilité  $\{P_L\}_L$  passe donc par un maximum pour  $L \sim \frac{1}{2}(\sqrt{\frac{2k_B T}{\hbar\omega}} - 1)$ . À basse température, la distribution est très ramassée vers  $L=0$  ; à haute température, elle est relativement plate, passant par un maximum peu accusé pour  $L \sim \sqrt{\frac{k_B T}{\hbar\omega}}$ .

4. La figure 28.13 montre les deux distributions de probabilité, exacte et approchée, qui sont assez sensiblement différentes à basse température ( $\beta\hbar\omega \gg 1$ ), ce qui est bien normal puisqu'alors la quantification de la rotation joue à plein. Elle permet aussi de réaliser que l'accord très raisonnable à toute température pour la fonction de partition  $Z(\beta)$ , constaté plus haut, est de toute évidence le résultat de l'heureuse compensation d'erreurs. Comme toujours, une grandeur intégrale peut masquer les défauts d'une approximation relativement rustique, qui se révèle quand on regarde localement.

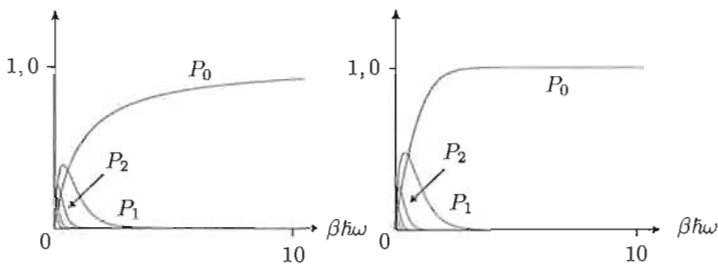


Figure 28.13: Probabilités d'occupation des premiers niveaux de rotation, calculées avec la fonction de partition approchée (à gauche) et exacte (à droite). L'écart s'accuse tout naturellement à basse température ( $\beta\hbar\omega \gg 1$ ).

## 28.8 Modes normaux de vibration de $X_3$

Soit une molécule  $X_3$ , dont la configuration d'équilibre est un triangle équilatéral ; sachant que la molécule est infiniment rigide perpendiculairement au plan du triangle, il s'agit de construire les modes normaux (plans) vis-à-vis desquels la forme quadratique d'énergie potentielle harmonique est automatiquement diagonale. Comme il s'agit d'une forme quadratique symétrique réelle, la transformation diagonalisant celle-ci est *orthogonale*.

Le petit déplacement  $\vec{u}_i$  de chaque atome autour de sa position d'équilibre est représenté par une double flèche (fig. 28.14), vecteur que l'on peut décomposer sur une base locale ( $\vec{e}_i, \vec{e}_{i+1}$ ) comme indiqué sur la figure.

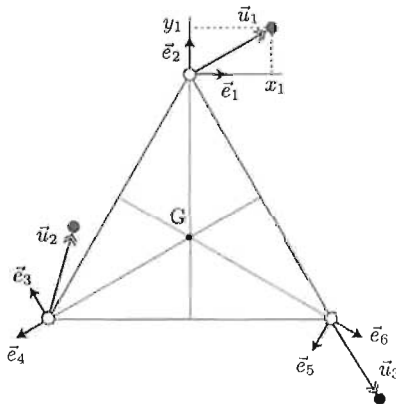


Figure 28.14: Bases locales permettant de repérer le déplacement de chaque atome par rapport à sa position d'équilibre.

Afin de construire des objets ayant des symétries données, on retrouvera certaines idées développées intuitivement dans le chapitre 22 à propos du groupe des permutations<sup>12</sup>  $S_N$ . D'ailleurs, la question physique ici posée est l'occasion d'une initiation intuitive par l'exemple à la Théorie de la représentation linéaire des groupes ([15], [49]).

L'ensemble des opérations ponctuelles (à points fixes) de symétrie  $\mathcal{G} \equiv \{S_i\}_{1 \leq i \leq 6}$  contient ici l'identité (élément neutre)  $S_1 \equiv 1$ , deux rotations  $R_1$  et  $R_2$  autour d'un axe passant par G, et trois réflexions-miroirs  $M_1$ ,  $M_2$  et  $M_3$  par rapport aux médiatrices des trois côtés. Cet ensemble peut être doté d'une loi de composition interne évidente : le produit  $S_i S_j$  consiste à appliquer d'abord  $S_j$ , puis  $S_i$  à la configuration d'équilibre. Vérifier qu'il s'agit bien d'un groupe ; pour simplifier, on notera  $R_1 \equiv R$  et  $R_2 = R^2$ .

1. En énumérant les degrés de liberté, et en éliminant ceux qui ne donnent pas d'énergie élastique, trouver *a priori* le nombre de modes normaux de vibration.

<sup>12</sup>Il existe un lien important entre tout groupe de cardinal (ordre) fini,  $N$ , et le groupe symétrique  $S_N$ , précisé par le théorème de Cayley : "Tout groupe d'ordre  $N$  est isomorphe à un sous-groupe de  $S_N$ ".

2. Dresser la table de multiplication du groupe (vérifier au passage le lemme de réarrangement, invoqué au chapitre 22, section 22.3).
3. Ce groupe est-il abélien ?
4. Intuitivement, la classe d'équivalence  $\mathcal{C}(S_i)$  d'une opération  $S_i$  donnée est formée des opérations qui ressemblent à  $S_i$  ; la définition précise est

$$\mathcal{C}(S_i) \stackrel{\text{def}}{=} \{S_j S_i S_j^{-1}\}_{1 \leq j \leq 6} ; \quad (28.29)$$

former les classes d'équivalence de  $\mathcal{G}$ .

5. Tout écart par rapport à la configuration d'équilibre est complètement défini par la donnée de 6 nombres  $x_1, y_1, \dots, y_6$  ; les 6 vecteurs des trois bases locales sont ainsi la base d'un espace vectoriel  $\mathcal{E}$  sur  $\mathbb{R}$ , isomorphe à  $\mathbb{R}^6$ , dont chaque point représente une "position" de la géométrie déformée considérée ; c'est en quelque sorte l'espace des états de la molécule. Pour distinguer la base de  $\mathcal{E}$  des bases locales, on pourra introduire l'isomorphisme  $\vec{e}_i \leftrightarrow |e_i\rangle$ . Le cas échéant, on utilisera le produit scalaire  $(|e_i\rangle, |e_j\rangle) \equiv \langle e_i | e_j \rangle = \delta_{ij}$ .

Chaque opération  $S_i$  du groupe est ainsi représentée par une matrice carrée<sup>13</sup>  $S_i$  de dimension 6. De toute évidence, si  $S_i S_j = S_k$ , alors  $S_i S_j = S_k$  : le produit des matrices représente fidèlement le produit des éléments du groupe. C'est pourquoi on dit de  $\mathcal{E}$  qu'il forme l'espace support pour une représentation (linéaire) du groupe  $\mathcal{G}$ . Écrire quelques matrices  $S_i$  et vérifier l'assertion précédente.

6. Tout comme dans le chapitre 22 à propos des permutations, il s'agit d'engendrer systématiquement des vecteurs  $|\Psi\rangle \in \mathcal{E}$  ayant une certaine symétrie ; pour les mêmes raisons, il est particulièrement utile de définir des projecteurs qui, agissant sur un vecteur quelconque, engendrent des vecteurs ayant justement la bonne symétrie, ou un vecteur nul si le vecteur d'épreuve est déjà d'une symétrie opposée.

Soit par exemple le projecteur  $P_S \stackrel{\text{def}}{=} C \sum_{i=1}^6 S_i$ , où  $C$  est une constante de normalisation assurant que  $P_S^2 = P_S$ . Combien vaut  $C$  ?

7.  $|\psi\rangle$  désignant un vecteur quelconque de  $\mathcal{E}$ , on forme  $|\Psi_S\rangle \stackrel{\text{def}}{=} P_S |\psi\rangle$ . À quoi sont égaux les six vecteurs  $S_i |\Psi_S\rangle$  ? La réponse justifie que l'on dise du vecteur  $|\Psi_S\rangle$  qu'il se transforme suivant la représentation symétrique de  $\mathcal{G}$ , notée  $\Gamma^S$ .
8. Soit maintenant le projecteur  $P_A \stackrel{\text{def}}{=} C'(1 - M_1 - M_2 - M_3 + \mathcal{R} + \mathcal{R}^2)$ . Trouver  $C'$  de sorte que  $P_A^2 = P_A$ . Ayant formé  $|\Psi_A\rangle \stackrel{\text{def}}{=} P_A |\psi\rangle$ , calculer les vecteurs  $S_i |\Psi_A\rangle$ . Que constate-t-on ? Pour cette raison,  $|\Psi_A\rangle$  est dit se transformer suivant la représentation antisymétrique de  $\mathcal{G}$ , notée  $\Gamma^A$ .
9. Que valent les produits  $P_S P_A$  et  $P_A P_S$  ? Qu'en déduit-on pour le produit scalaire  $\langle \Psi_A | \Psi_S \rangle$  ?

<sup>13</sup>On adopte la même convention d'écriture que dans le chapitre 17 : une capitale en style romain  $S$  pour une opération dans l'espace physique, une capitale en calligraphie  $S$  pour son image dans l'espace des états  $\mathcal{E}$ .

10. On observe que les deux projecteurs ainsi formés sont de la forme<sup>14</sup>  $\frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \chi_i^{(I)} \mathcal{S}_i$ , où les  $\chi_i^{(I)}$  sont des nombres (ici réels), appelés *caractères* de la représentation  $\Gamma^I$ . Il existe une autre représentation, notée  $\Gamma^E$ , dont le projecteur correspondant  $P_E$  se forme de la même façon, en posant  $P_E = C'' \sum_{i=1}^6 \chi_i^{(E)} \mathcal{S}_i$ . Trouver la constante  $C''$  assurant que  $P_E$  est idempotent ; déterminer les  $\chi_i^{(E)}$  assurant que les vecteurs  $P_S|\psi\rangle$ ,  $P_A|\psi'\rangle$  et  $P_E|\psi''\rangle$  sont orthogonaux quels que soient  $|\psi\rangle$ ,  $|\psi'\rangle$  et  $|\psi''\rangle$ .
- On remarquera que tous les éléments d'une même classe d'équivalence ont les mêmes caractères pour une représentation donnée ; ce résultat est général.
11. Une fois trouvés les projecteurs de symétrie (parfois appelés *opérateurs métriques*), on peut engendrer systématiquement les vecteurs de symétrie adaptée en les faisant agir sur n'importe quel vecteur de  $\mathcal{E}$ . Partant de  $|e_2\rangle$ , par exemple, trouver un vecteur de type  $|\Psi_S\rangle$  ; à quoi est égal  $P_S|e_1\rangle$  ? (commenter)
12. Recommencer ces opérations pour la représentation  $\Gamma^A$ .
13. De même, former  $|\Psi_{E1}\rangle \stackrel{\text{dét}}{=} P_E|e_1\rangle$  et  $|\Psi_{E2}\rangle \stackrel{\text{dét}}{=} P_E|e_2\rangle$ . Ces deux vecteurs sont-ils linéairement indépendants ? En déduire par orthogonalité deux autres vecteurs  $|\Psi'_{E1}\rangle$  et  $|\Psi'_{E2}\rangle$  se transformant également suivant  $\Gamma^E$ .
14. Revenant à l'espace physique, former les combinaisons linéaires des  $\vec{e}_i$  associées aux six vecteurs  $|\Psi_{I=A,S,E}\rangle$ ,  $|\Psi_{E\alpha=1,2}\rangle$  et  $|\Psi'_{E\alpha=1,2}\rangle$  trouvés ci-dessus.
15. Montrer que deux parmi ces vecteurs correspondent à des translations et un autre à une rotation. Qu'en déduit-on pour l'énergie potentielle ?
16. Les trois autres vecteurs correspondent réellement à des déformations du squelette moléculaire d'équilibre : dessiner les déplacements collectifs (modes normaux) correspondants.
17. L'un des modes normaux est de type  $\Gamma^A$ , les deux autres du type  $\Gamma^E$  ; comment se transforment ces derniers par  $\mathcal{M}_1$  ? Qu'en déduit-on pour les deux valeurs propres associées de la forme quadratique diagonale représentant l'énergie potentielle harmonique exprimée avec les modes normaux ainsi déterminés ?

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

L'étude des vibrations d'une molécule repose sur la définition d'une fonction représentant l'augmentation inévitable d'énergie lors de toute déformation autour de la configuration d'équilibre. L'objectif étant d'obtenir des informations sur la structure de la molécule telle qu'elle est, le problème se restreint de lui-même à l'étude des *petits* mouvements, autorisant une approximation quadratique pour l'augmentation d'énergie par déformation (approximation harmonique). En conséquence, la fonction cherchée est une forme quadratique des déplacements, construites avec des dérivées partielles croisées ; de ce fait, cette forme quadratique est symétrique ( $\partial_i \partial_j = \partial_j \partial_i$ ) et réelle : elle est

<sup>14</sup>Pour le groupe  $\mathcal{S}_N$  rencontré dans le chapitre 22, les  $\chi^{(S)}$  valent tous +1 (bosons), les  $\chi^{(A)}$  sont les signatures des permutations (fermions).

donc diagonalisable par une transformation *orthogonale*. Les combinaisons (linéaires)  $X_l$  des déplacements diagonalisant la forme quadratique sont appelées modes (coordonnées) normaux (normales). Bien évidemment, ces modes reflètent la symétrie éventuelle de la configuration d'équilibre de sorte que, inversement, leur détermination *a priori* diagonalise partiellement ou totalement la forme quadratique – tout comme l'implication explicite de la symétrie d'un Hamiltonien permet de structurer d'emblée l'espace vectoriel en sous-espaces invariants, et donc de faciliter la recherche des vecteurs propres.

Tout comme dans le problème 22.6.3 (corrigé p. 630) consacré au groupe des permutations  $S_3$ , la question physique des vibrations moléculaires est un bon prétexte permettant la familiarisation intuitive avec des notions à la base de la Théorie de la représentation linéaire des groupes. Il s'agit essentiellement de découvrir par soi-même, dans un cas simple, des résultats de portée générale, en ne s'appuyant que sur des notions élémentaires déjà manipulées dans d'autres contextes (celui des particules identiques, par exemple). Il est vivement conseillé, en parallèle, de consulter des ouvrages traitant de cette théorie ; ceux de Bacry [15] et de Tinkham [49] sont particulièrement recommandés.

Soit une molécule  $X_3$ , dont la configuration d'équilibre est un triangle équilatéral, et dont les déformations non planaires sont très coûteuses en énergie, ce qui autorise une modélisation considérant la molécule comme infiniment rigide dans la direction perpendiculaire au plan du triangle, n'introduisant dès lors que des mouvements des trois atomes dans le plan d'équilibre.

Le petit déplacement  $\vec{u}_i$  de chaque atome autour de sa position d'équilibre est représenté par une double flèche dont la longueur est fortement exagérée pour la visibilité (fig. 28.14), vecteur que l'on peut décomposer sur une base locale ( $\vec{e}_i, \vec{e}_{i+1}$ ) comme indiqué.

Les coordonnées normales  $\xi_\nu$  auront des symétries données vis-à-vis du groupe  $G$  des transformations ponctuelles<sup>15</sup> du triangle équilatéral. On retrouvera dans la suite certaines idées développées intuitivement dans le chapitre 22 à propos du groupe des permutations, et ce d'autant plus que, comme il deviendra peu à peu évident par la suite, le groupe  $G$  du triangle est *isomorphe*<sup>16</sup> au groupe  $S_3$ .

1. Comme on s'en tient aux mouvements dans le plan, chaque atome a deux degrés de liberté : le triangle en possède donc six. Parmi eux, deux correspondent à des translations en bloc, un à une rotation en bloc, toutes opérations qui, ne déformant pas le squelette, ne modifient pas l'énergie de toute configuration. Il reste ainsi trois degrés de liberté susceptibles de changer l'énergie et donc, dans l'approximation harmonique, de faire varier l'énergie élastique  $V_{\text{harm}}$  de petites déformations autour de la configuration d'équilibre. Celle-ci sera ainsi représentée par une forme

<sup>15</sup> Par définition, une transformation *ponctuelle* est une transformation possédant des points fixes : c'est le cas d'une rotation, mais pas d'une translation.

<sup>16</sup> C'est un cas particulier du théorème de Cayley. Dans le cas présent, il pourra s'avérer utile de préciser l'isomorphisme entre les six opérations  $G_i$  formant le groupe du triangle et les  $3! = 6$  permutations constituant  $S_3$ .

quadratique à *trois* variables qui, par diagonalisation, fournira autant de modes normaux de vibration,  $\{\xi_\nu\}_{\nu=1,2,3}$  :

$$V_{\text{harm}} = \sum_{\nu=1}^3 \lambda_\nu \xi_\nu^2$$

où les 3 valeurs propres  $\lambda_\nu$  sont toutes strictement positives. Les modes normaux sont orthogonaux puisque la forme quadratique est réelle et symétrique.

2. L'ensemble des opérations ponctuelles de symétrie  $G \equiv \{G_i\}_{1 \leq i \leq 6}$  contient ici l'identité (élément neutre)  $G_1 \equiv \mathbf{1}$ , deux rotations de  $120^\circ$   $R_1$  et  $R_2$  autour d'un axe perpendiculaire au plan et passant par le centre de gravité  $G$ , et trois réflexions-miroirs  $M_1$ ,  $M_2$  et  $M_3$  par rapport aux médiatrices des trois côtés ; on convient d'appeler  $M_k$  la symétrie-miroir qui passe par le sommet  $k$ . Dans toute la suite, on utilisera l'une ou l'autre des notations suivantes, selon la commodité :

$$G_1 \equiv \mathbf{1} \quad , \quad G_2 \equiv M_1 \quad , \quad G_3 \equiv M_2 \quad , \quad G_4 \equiv M_3 \quad , \quad G_5 \equiv R_1 \quad , \quad G_6 \equiv R_2 \quad .$$

L'ensemble  $G$  peut être doté d'une loi de composition interne évidente : le produit  $G_i G_j$  consiste à appliquer d'abord  $G_j$ , puis  $G_i$  à la configuration d'équilibre. Vérifier les quatre axiomes de la structure de groupe s'effectue commodément en dressant à vue, par le raisonnement géométrique, la table de multiplication (voir table 28.1) ; celle-ci peut d'ailleurs aussi s'obtenir par celle du groupe  $S_3$  (voir p. 633), les deux groupes étant clairement isomorphes. On constate que le produit de deux éléments redonne toujours un élément de l'ensemble, qu'il existe un élément neutre, que chaque élément a un inverse et que le produit est associatif.

Table 28.1: Table de multiplication du groupe de symétrie du triangle équilatéral.

$G_i \times G_j^{-1}$	$\mathbf{1}$	$M_1$	$M_2$	$M_3$	$R_1$	$R_2$
$G_1 \equiv \mathbf{1}$	$\mathbf{1}$	$M_1$	$M_2$	$M_3$	$R_1$	$R_2$
$G_2 \equiv M_1$	$M_1$	$\mathbf{1}$	$R_1$	$R_2$	$M_2$	$M_3$
$G_3 \equiv M_2$	$M_2$	$R_2$	$\mathbf{1}$	$R_1$	$M_3$	$M_1$
$G_4 \equiv M_3$	$M_3$	$R_1$	$R_2$	$\mathbf{1}$	$M_1$	$M_2$
$G_5 \equiv R_1$	$R_1$	$M_3$	$M_1$	$M_2$	$R_2$	$\mathbf{1}$
$G_6 \equiv R_2$	$R_2$	$M_2$	$M_3$	$M_1$	$\mathbf{1}$	$R_1$

On vérifie aussi au passage le lemme de réarrangement (Tome II, section 22.3), que l'on peut exprimer comme :

$$\forall i, G_i \{G_j\}_j = \{G_j\}_j \iff G_i G = G$$

et qui traduit une propriété intrinsèque fondamentale de la structure de groupe. Le cas échéant, pour simplifier, on notera  $R_1 \equiv R$  et  $R_2 = R^2$ .

3. Tout comme  $S_3$ , ce groupe n'est pas abélien :  $G_i G_j \neq G_j G_i$ , ou encore  $[G_i, G_j] \neq 0$ .
4. Intuitivement, la classe d'équivalence  $\mathcal{C}(G_i)$  d'une opération  $G_i$  donnée est formée des opérations qui ressemblent à  $G_i$ , mais il en existe une définition précise :

$$\mathcal{C}(G_i) \stackrel{\text{def}}{=} \{G_j G_i G_j^{-1}\}_{1 \leq j \leq 6} .$$

Toujours intuitivement, on a envie de mettre ensemble d'une part les symétries-miroir, d'autre part les rotations. La définition précise rappelée ci-dessus confirme ces regroupements : on a  $M_2 R_1 M_2^{-1} = M_2 R_1 M_2 = M_2 M_1 = R_2$ , etc. Il y a donc trois classes d'équivalence : l'identité (l'opération neutre forme visiblement toujours une classe à elle toute seule), la classe des 3 miroirs  $M_k$  et celle des 2 rotations  $R_l$  :

$$\mathcal{C}_1 = \{1\} \equiv \{G_1\}, \quad \mathcal{C}_M = \{M_1, M_2, M_3\} \equiv \{G_2, G_3, G_4\}, \quad \mathcal{C}_R = \{R_1, R_2\} \equiv \{G_5, G_6\}$$

5. Tout écart par rapport à la configuration d'équilibre est défini par la donnée de 6 nombres  $x_1, y_1, \dots, y_6$  (voir fig. 28.14) ; les 6 vecteurs des trois bases locales sont ainsi la base d'un espace vectoriel  $\mathcal{E}$  sur  $\mathbb{R}$ , isomorphe à  $\mathbb{R}^6$ , dont chaque point représente une "position" de la géométrie déformée considérée :  $\mathcal{E}$  est l'espace des états de la molécule, pour tout ce qui concerne la seule vibration du squelette.

Pour distinguer la base de  $\mathcal{E}$  des bases locales, on introduit l'isomorphisme  $\vec{e}_i \leftrightarrow |e_i\rangle$ . Le cas échéant, on utilisera le produit scalaire  $\langle |e_i\rangle, |e_j\rangle \rangle \equiv \langle e_i | e_j \rangle = \delta_{ij}$ , supposé hermitien ( $\langle |e_j\rangle, |e_i\rangle \rangle = \langle |e_i\rangle, |e_j\rangle \rangle^*$ , etc.). Vis-à-vis de ce produit scalaire, tous les opérateurs  $\mathcal{G}_i$  associés chacun à une opération  $G_i$  du groupe sont unitaires, comme la table 28.2 permet de le vérifier au cas par cas ; noter que seuls les miroirs  $M_k$  (et l'élément neutre) sont de surcroît hermitiques<sup>17</sup>.

Table 28.2: Transformés des  $|e_j\rangle$  par les  $G_i$ .

$\downarrow G_i  e_j\rangle \rightarrow$	$ e_1\rangle$	$ e_2\rangle$	$ e_3\rangle$	$ e_4\rangle$	$ e_5\rangle$	$ e_6\rangle$
$G_1 \equiv 1$	$+ e_1\rangle$	$+ e_2\rangle$	$+ e_3\rangle$	$+ e_4\rangle$	$+ e_5\rangle$	$+ e_6\rangle$
$G_2 \equiv M_1$	$- e_1\rangle$	$+ e_2\rangle$	$- e_5\rangle$	$+ e_6\rangle$	$- e_3\rangle$	$+ e_4\rangle$
$G_3 \equiv M_2$	$- e_5\rangle$	$+ e_6\rangle$	$- e_3\rangle$	$+ e_4\rangle$	$- e_1\rangle$	$+ e_2\rangle$
$G_4 \equiv M_3$	$- e_3\rangle$	$+ e_4\rangle$	$- e_1\rangle$	$+ e_2\rangle$	$- e_5\rangle$	$+ e_6\rangle$
$G_5 \equiv R_1$	$+ e_3\rangle$	$+ e_4\rangle$	$+ e_5\rangle$	$+ e_6\rangle$	$+ e_1\rangle$	$+ e_2\rangle$
$G_6 \equiv R_2$	$+ e_5\rangle$	$+ e_6\rangle$	$+ e_1\rangle$	$+ e_2\rangle$	$+ e_3\rangle$	$+ e_4\rangle$

Chaque opération  $G_i$  du groupe est ainsi associée à un opérateur linéaire  $\mathcal{G}_i$  (dont l'ensemble est  $\mathcal{G}$ ) agissant dans l'espace des états  $\mathcal{E}$ . Une base de  $\mathcal{E}$  étant choisie, chaque opérateur  $\mathcal{G}_i$  est représenté par une matrice carrée  $\mathbf{M}(\mathcal{G}_i)$  de dimension 6. Au total, les associations sont conceptuellement les suivantes :

$$\boxed{G_i \in G \quad \longleftrightarrow \quad \mathcal{G}_i \in \mathcal{G} \quad \longleftrightarrow \quad \mathbf{M}(\mathcal{G}_i) \in \mathbf{M}}$$

<sup>17</sup>Tout comme, pour  $S_3$ , seules les transpositions (et l'identité) sont hermitiques.

L'ensemble  $\mathcal{G}$  des opérateurs  $\mathcal{G}_i$  ne forme pas seulement un *groupe* : muni en plus de la loi de composition interne caractéristique de la structure d'espace vectoriel,  $\mathcal{G}$  est une *algèbre*.

Chaque matrice  $\mathbf{M}(\mathcal{G}_i)$  se forme comme d'habitude : on porte dans la colonne  $j$  les composantes du vecteur transformé  $\mathcal{G}_i|e_j\rangle$ . Techniquement, ce mode de construction se traduit par :

$$\mathcal{G}_j|e_j\rangle = \sum_k \mathbf{M}(\mathcal{G}_i)_{kj}|e_k\rangle \iff \mathbf{M}(\mathcal{G}_i)_{kj} = (|e_k\rangle, \mathcal{G}_i|e_j\rangle) \equiv \langle e_k|\mathcal{G}_i|e_j\rangle .$$

Par exemple, au vu de la table 28.2, la matrice  $\mathbf{M}(\mathcal{G}_4)$  représentant  $\mathcal{G}_4 \equiv \mathcal{M}_3$  associé à  $\mathcal{M}_3 \equiv \mathcal{G}_4$  est :

$$\mathcal{M}_3 \equiv \mathcal{G}_4 \longleftrightarrow \mathbf{M}(\mathcal{G}_4) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & +1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & +1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & +1 \end{bmatrix} ,$$

celle représentant l'opérateur  $\mathcal{G}_6$  associé à  $\mathcal{G}_6 \equiv \mathcal{R}_2$  est :

$$\mathcal{R}_2 \equiv \mathcal{G}_6 \longleftrightarrow \mathbf{M}(\mathcal{G}_6) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & +1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & +1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & +1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & +1 \\ +1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & +1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} .$$

Le produit des matrices représentant  $\mathcal{R}_2\mathcal{M}_3$  est  $\mathbf{M}(\mathcal{G}_6)\mathbf{M}(\mathcal{G}_4)$ , soit :

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & +1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & +1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & +1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & +1 \\ +1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & +1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & +1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & +1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & +1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & +1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & +1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} ;$$

d'après la table 28.1, ceci doit être la matrice représentant l'opérateur associé au

produit  $R_2 M_3 = M_1 \equiv G_2$ , soit  $\mathbf{M}(G_2)$  ; selon la table 28.2, cette dernière est :

$$\mathbf{M}(G_2) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & +1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & +1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} ;$$

obtenues de deux manières différentes, les deux matrices sont bien égales.

Il en va de même pour les autres matrices : ainsi, le produit des matrices  $\mathbf{M}(G_i)$  représente *fidèlement* le produit des éléments du groupe. C'est pourquoi on dit des 6 matrices  $\mathbf{M}(G_j) \leftrightarrow G_j$  qu'elles forment une *représentation* (linéaire) du groupe  $G$ , notée<sup>18</sup>  $\Gamma$ , dont l'espace  $\mathcal{E}$  est appelé *espace support*. Noter que, à l'exception de la matrice représentant l'identité, qui a une trace égale à 6 (la dimension de l'espace support  $\mathcal{E}$ ), toutes les autres matrices sont de trace nulle.

6. Soit l'opérateur  $P_S \stackrel{\text{def}}{=} C \sum_{i=1}^6 G_i$ , où  $C$  est une constante de normalisation ; le carré de  $P_S$  est :

$$P_S^2 = C^2 \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 G_i G_j ;$$

selon le lemme de réarrangement, la somme sur  $j$  donne six fois la même somme  $\sum_{k=1}^6 G_k$ , dans un ordre quelconque mais peu importe, d'où  $P_S^2 = 6CP_S$  : pour avoir l'idempotence, il faut choisir  $C = \frac{1}{6}$  :

$$\boxed{P_S = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 G_i \quad P_S^2 = P_S}$$

$P_S$  est visiblement hermitique ; ajoutée à l'idempotence, cette propriété lui assure le statut de *projecteur*.

Le projecteur  $P_S$  est représenté par la matrice formée en faisant la somme des matrices des  $G_i$  :

$$\mathbf{M}(P_S) = \frac{1}{6} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 2 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 2 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 2 & 0 & 2 \end{bmatrix} ,$$

montrant que  $P_S$  a la décomposition (factorisation) dyadique :

$$P_S = \frac{1}{3} (|e_2\rangle + |e_4\rangle + |e_6\rangle) (\langle e_2| + \langle e_4| + \langle e_6|) , \quad (28.30)$$

où la propriété de projecteur saute aux yeux.

<sup>18</sup>Cette représentation  $\Gamma$  est plus précisément appelée *représentation régulière* du groupe.

7. Compte tenu de la définition de  $P_S$ , et du lemme de réarrangement, on a<sup>19</sup> :

$$\boxed{\forall i, \mathcal{G}_i P_S = P_S}$$

d'où :

$$\forall i : \mathcal{G}_i |\Psi_S\rangle = \mathcal{G}_i P_S |\psi\rangle = P_S |\psi\rangle = |\Psi_S\rangle .$$

Comme l'action de chacun des  $\mathcal{G}_i$  sur  $|\Psi_S\rangle$  redonne à chaque fois le même vecteur, celui-ci est invariant dans toutes les opérations du groupe et c'est pourquoi on dit qu'il se transforme suivant la représentation *symétrique* de  $G$ , notée  $\Gamma^S$ . L'analogie saute aux yeux entre le projecteur  $P_S$  et le projecteur symétrique  $Y_S$  du groupe  $S_3$  (voir Tome II, section 22.3).

8. Soit maintenant le projecteur  $P_A \stackrel{\text{déf}}{=} C'(1 - \mathcal{M}_1 - \mathcal{M}_2 - \mathcal{M}_3 + \mathcal{R}_1 + \mathcal{R}_2)$  ; à l'aide la table de multiplication du groupe, et avec à nouveau le lemme de réarrangement à l'œuvre, on trouve sans peine que  $P_A^2 = 6C'P_A$ , de sorte que le choix  $C' = \frac{1}{6}$  donne  $P_A^2 = P_A$ . Tout comme  $P_S$ ,  $P_A$  est un projecteur.

Avec  $|\Psi_A\rangle \stackrel{\text{déf}}{=} P_A |\psi\rangle$ , et la table du groupe, on trouve :

$$\mathcal{M}_k |\Psi_A\rangle = -|\Psi_A\rangle , \quad \mathcal{R}_l |\Psi_A\rangle = +|\Psi_A\rangle ,$$

ou encore :

$$\boxed{\forall i = 2, 3, 4 : \mathcal{G}_i P_A = -P_A \quad \forall i = 1, 5, 6 : \mathcal{G}_i P_A = +P_A}$$

Les miroirs changent donc le signe de  $|\Psi_A\rangle$ , alors que les rotations (et l'identité) laissent ce vecteur invariant. Pour cette raison,  $|\Psi_A\rangle$  est dit se transformer suivant la représentation *antisymétrique* de  $G$ , notée  $\Gamma^A$  ; à nouveau, l'analogie entre  $P_A$  et  $Y_A$  est évidente.

9. Avec la table du groupe, on voit que  $P_S P_A$  et  $P_A P_S$  sont nuls. On en déduit que le produit scalaire  $\langle \Psi_A | \Psi_S \rangle$  est lui-même nul.

10. Les deux projecteurs ainsi définis sont de la forme :

$$P_I = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \chi_i^{(I)} \mathcal{G}_i ,$$

où les  $\chi_i^{(I)}$  sont des nombres (ici réels), appelés *caractères* de la représentation  $\Gamma^I$ , tels que :

$$\boxed{\mathcal{G}_i P_I = \chi_i^{(I)} P_I \quad (I = S, A)}$$

On observe que les caractères des opérations d'une même classe du groupe sont égaux entre eux, et c'est pourquoi on peut les noter  $\chi_C^{(I)}$  ; ce résultat est général.

Table 28.3: Table des caractères pour les représentations irréductibles du groupe  $G$ .

$\chi_C^{(1)}$	$C_1$	$C_M$	$C_R$
$\Gamma^S$	+1	+1	+1
$\Gamma^A$	+1	-1	+1
$\Gamma^E$	+2	0	-1

Ces résultats permettent de dresser les deux premières lignes de la *table des caractères*, classe par classe, pour chaque représentation  $\Gamma^I$  : voir la table 28.3, dont la dernière ligne sera obtenue par la suite.

De surcroît, comme les projecteurs  $P_S$  et  $P_A$  sont propres de *toutes* les opérations du groupe, ils forment chacun un sous-espace invariant de la sous-structure d'espace vectoriel de l'algèbre, sous-espace qui est de dimension 1. Pour cette raison, les deux représentations  $\Gamma^S$  et  $\Gamma^A$  sont dites de dimension 1.

En affectant chaque caractère d'un poids égal au cardinal de sa classe, on voit que la somme des produits deux à deux est nulle : c'est juste la conséquence de l'orthogonalité traduite par  $P_A P_S = P_S P_A = 0$  (et c'est pourquoi on parle parfois de l'orthogonalité des *vecteurs-caractères*, lesquels sont formés de façon évidente).

Le projecteur  $P_E$  de la représentation  $\Gamma^E$  se construit de la même façon, en formant une certaine combinaison linéaire  $P_E = C'' \sum_{i=1}^6 \chi_i^{(E)} \mathcal{G}_i$ , où la constante  $C''$  sera déterminée ultérieurement pour avoir  $P_E^2 = P_E$ .

Pour que les vecteurs  $P_S|\psi\rangle$ ,  $P_A|\psi'\rangle$  et  $P_E|\psi''\rangle$  soient orthogonaux quels que soient  $|\psi\rangle$ ,  $|\psi'\rangle$  et  $|\psi''\rangle$ , il faut que la somme des produits deux à deux des caractères soit nulle, d'où :

$$P_S|\psi\rangle \perp P_E|\psi''\rangle \iff P_S P_E = P_E P_S = 0 \iff \chi_1^{(E)} + 3\chi_{\mathcal{M}}^{(E)} + 2\chi_{\mathcal{R}}^{(E)} = 0 ,$$

$$P_A|\psi'\rangle \perp P_E|\psi''\rangle \iff P_A P_E = P_E P_A = 0 \iff \chi_1^{(E)} - 3\chi_{\mathcal{M}}^{(E)} + 2\chi_{\mathcal{R}}^{(E)} = 0 ,$$

d'où l'on tire  $\chi_{\mathcal{M}}^{(E)} = 0$ , puis  $\chi_1^{(E)} + 2\chi_{\mathcal{R}}^{(E)} = 0$ . La normalisation de  $P_E$  étant toujours en suspens, on peut s'en tenir à  $\chi_1^{(E)} = 2$  et  $\chi_{\mathcal{R}}^{(E)} = -1$  :

$$P_E = C'' [2\mathcal{G}_1 - (\mathcal{G}_5 + \mathcal{G}_6)] .$$

Il reste à trouver la constante  $C''$  assurant que  $P_E$  est idempotent ; on a :

$$P_E^2 = C''^2 [4\mathcal{G}_1 - 4(\mathcal{G}_5 + \mathcal{G}_6) + (\mathcal{G}_5 + \mathcal{G}_6)^2] ,$$

puisque la somme  $(\mathcal{G}_5 + \mathcal{G}_6)$  commute avec  $\mathcal{G}_1$ . Par ailleurs :

$$(\mathcal{G}_5 + \mathcal{G}_6)^2 = \mathcal{G}_6 + \mathcal{G}_5 + \mathcal{G}_5\mathcal{G}_6 + \mathcal{G}_6\mathcal{G}_5 = \mathcal{G}_6 + \mathcal{G}_5 + 2\mathcal{G}_1 ,$$

<sup>19</sup>Noter que le vecteur  $|\Psi_S\rangle$  n'est pas normalisé ; si l'on y tient vraiment, on peut aussi définir  $\sqrt{6} P_S|\psi\rangle$ , qui est normalisé à l'unité.

d'où  $P_E^2 = 3C''^2(2G_1 - G_5 - G_6)$ , égalité qui impose  $C'' = \frac{1}{3}$  pour l'idempotence :

$$P_E = \frac{1}{3}(2G_1 - G_5 - G_6) \equiv \frac{1}{3} \sum_{i=1}^6 \chi_i^{(E)} G_i$$

ce résultat donne la dernière ligne de la table des caractères (table 28.3). Noter que le projecteur  $P_E$  n'est pas vecteur propre des  $G_i$ , au contraire des  $P_I$ ,  $I = S, A$  ; en effet, on a :

$$G_1 P_E = P_E, \quad G_2 P_E = \frac{1}{3}(2G_2 - G_3 - G_4), \quad G_3 P_E = \frac{1}{3}(2G_3 - G_1 - G_2),$$

$$G_4 P_E = \frac{1}{3}(2G_4 - G_2 - G_3), \quad G_5 P_E = \frac{1}{3}(2G_5 - G_6 - G_1), \quad G_6 P_E = \frac{1}{3}(2G_6 - G_1 - G_5).$$

Noter aussi que  $P_E P_S = P_S P_E = P_E P_A = P_A P_E = 0$ .

11. L'intérêt des projecteurs de symétrie est d'être des outils permettant d'engendrer systématiquement les vecteurs de symétrie adaptée en les faisant agir sur un vecteur *quelconque* de  $\mathcal{E}$ . Par exemple, partant de  $|e_2\rangle$ , qui n'a aucune symétrie, on obtient (consulter la table 28.2 ou utiliser la factorisation dyadique (28.30) de  $P_S$ ) :

$$P_S |e_2\rangle = \frac{1}{3}(|e_2\rangle + |e_4\rangle + |e_6\rangle) \stackrel{\text{d'f}}{=} |\Psi_S\rangle,$$

et, par construction  $G_i |\Psi_S\rangle = +|\Psi_S\rangle$  : le vecteur ainsi engendré est complètement symétrique dans toutes les opérations du groupe, autrement dit, il se transforme suivant  $\Gamma^S$ . L'action de  $P_S$  sur  $|e_4\rangle$  et  $|e_6\rangle$  redonne le même vecteur  $|\Psi_S\rangle$ .

D'un autre côté, on a  $P_S |e_1\rangle = 0$ , ce qui indique que le vecteur  $|e_1\rangle$  se transforme suivant une symétrie *orthogonale* à celle caractérisée par  $\Gamma^S$  ; ceci n'est pas surprenant puisqu'il existe un opérateur,  $G_2$ , qui inverse ce vecteur ; il en va de même pour  $|e_3\rangle$  et  $|e_5\rangle$ .

12. De fait, on a  $P_A |e_1\rangle = \frac{1}{3}(|e_1\rangle + |e_5\rangle + |e_3\rangle) \stackrel{\text{d'f}}{=} |\Psi_A\rangle$  : ce vecteur se transforme suivant  $\Gamma^A$ ,  $G_i |\Psi_A\rangle = \chi_i^{(A)} |\Psi_A\rangle$  ;  $P_A |e_1\rangle$  est aussi égal à  $P_A |e_3\rangle = P_A |e_5\rangle$ .

13. Pour la représentation  $\Gamma^E$ , on forme :

$$|\Psi_{E1}\rangle \stackrel{\text{d'f}}{=} P_E |e_1\rangle = \frac{1}{3}(2|e_1\rangle - |e_3\rangle - |e_5\rangle), \quad |\Psi_{E2}\rangle \stackrel{\text{d'f}}{=} P_E |e_2\rangle = \frac{1}{3}(2|e_2\rangle - |e_4\rangle - |e_6\rangle)$$

qui sont manifestement linéairement indépendants. Par ailleurs, il est visible que les deux sous-espaces  $\mathcal{E}_{E1} \stackrel{\text{d'f}}{=} (|e_1\rangle, |e_3\rangle, |e_5\rangle)$  et  $\mathcal{E}_{E2} \stackrel{\text{d'f}}{=} (|e_2\rangle, |e_4\rangle, |e_6\rangle)$  sont chacun *stable* par tous les opérateurs  $G_i$ , et ne sont donc pas couplés l'un à l'autre par  $G$ .

Par orthogonalité, on peut former deux autres vecteurs  $|\Psi'_{E1}\rangle$  et  $|\Psi'_{E2}\rangle$  se transformant également suivant  $\Gamma^E$  :

$$|\Psi'_{E1}\rangle \stackrel{\text{d'f}}{=} \frac{1}{3}(\lambda'|e_1\rangle + \mu'|e_3\rangle + \nu'|e_5\rangle), \quad |\Psi'_{E2}\rangle \stackrel{\text{d'f}}{=} \frac{1}{3}(\lambda''|e_2\rangle + \mu''|e_4\rangle + \nu''|e_6\rangle),$$

avec  $2\lambda' - \mu' - \nu' = 0 = 2\lambda'' - \mu'' - \nu''$ , et  $\lambda' + \mu' + \nu' = 0 = \lambda'' + \mu'' + \nu''$  pour l'orthogonalité avec  $|\Psi_S\rangle$  et  $|\Psi_A\rangle$ , d'où  $\lambda' = \lambda'' = 0$ ,  $\mu' = -\nu'$ ,  $\mu'' = -\nu''$ . Finalement :

$$\boxed{|\Psi'_{E1}\rangle \stackrel{\text{d\'ef}}{=} \frac{1}{3}(|e_3\rangle - |e_5\rangle) ; \quad |\Psi'_{E2}\rangle \stackrel{\text{d\'ef}}{=} \frac{1}{3}(|e_4\rangle - |e_6\rangle)}$$

Les couples  $(|\Psi_{E1}\rangle, |\Psi'_{E1}\rangle)$  et  $(|\Psi_{E2}\rangle, |\Psi'_{E2}\rangle)$  forment chacun une base pour les deux sous-espaces invariants  $\mathcal{E}_{E1}$  et  $\mathcal{E}_{E2}$ , qui sont orthogonaux puisque tout vecteur de  $\mathcal{E}_{E1}$  est orthogonal à tout vecteur de  $\mathcal{E}_{E2}$  :

$$\mathcal{E}_{E1} \perp \mathcal{E}_{E2} \iff \forall |\Phi_1\rangle \in \mathcal{E}_{E1} , \forall |\Phi_2\rangle \in \mathcal{E}_{E2} : \langle \Phi_1 | \Phi_2 \rangle = 0 .$$

Chacun des espaces  $\mathcal{E}_{E\alpha}$  est de dimension 2 ; pour cette raison, la représentation  $\Gamma^E$  est dite de dimension 2, et son caractère *irréductible* tient au fait qu'il n'existe pas de sous-espace invariant par  $\mathcal{G}$  qui soit de dimension inférieure. La décomposition de l'espace des états  $\mathcal{E}$  en sous-espaces invariants irréductibles associés chacun à un type de symétrie :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_S \oplus \mathcal{E}_A \oplus \mathcal{E}_{E1} \oplus \mathcal{E}_{E2}$$

s'exprime de façon symbolique en écrivant une égalité analogue en termes des représentations irréductibles ; deux espaces de type  $\Gamma^E$  apparaissant, on écrit :

$$\boxed{\Gamma = \Gamma^S \oplus \Gamma^A \oplus 2\Gamma^E}$$

On a déjà mentionné que  $\Gamma$  est la représentation régulière : on peut généralement montrer que dans la décomposition de cette représentation en ses composantes irréductibles, chaque représentation apparaît un nombre de fois égale à sa dimension.

14. Revenant à l'espace physique, on peut former les combinaisons linéaires des  $\vec{e}_i$ ,  $\vec{E}_I$ , associées aux six vecteurs  $|\Psi_{I=A,S,E}\rangle$  après les avoir normalisés. On a :

$$\vec{E}_S = \frac{1}{\sqrt{3}}(\vec{e}_2 + \vec{e}_4 + \vec{e}_6) , \quad \vec{E}_A = \frac{1}{\sqrt{3}}(\vec{e}_1 + \vec{e}_3 + \vec{e}_5) .$$

Pour la symétrie  $\Gamma_E$ , on a :

$$\vec{E}_{E1} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\vec{e}_1 - \vec{e}_3 - \vec{e}_5) , \quad \vec{E}_{E2} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\vec{e}_2 - \vec{e}_4 - \vec{e}_6) ,$$

$$\vec{E}'_{E1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{e}_3 - \vec{e}_5) , \quad \vec{E}'_{E2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{e}_4 - \vec{e}_6) .$$

15. Les six vecteurs  $\vec{E}$  ainsi trouvés ne sont pas les modes normaux de vibration, puisque l'on sait d'avance qu'il n'en existe que trois. D'ailleurs, on voit de suite que le vecteur  $\vec{E}_A$  correspond à un mode de rotation,  $\vec{\xi}_{\text{rot}}$ , qui ne change pas l'énergie. On voit aussi que la translation horizontale unitaire est la combinaison :

$$\vec{\xi}_{\text{hor}} \stackrel{\text{d\'ef}}{=} \frac{1}{\sqrt{3}} \left[ \vec{e}_1 - \left( \frac{1}{2}\vec{e}_3 + \frac{\sqrt{3}}{2}\vec{e}_4 \right) - \left( \frac{1}{2}\vec{e}_5 - \frac{\sqrt{3}}{2}\vec{e}_6 \right) \right] \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{E}_{E1} - \vec{E}'_{E2}) ;$$

de même, la translation verticale est proportionnelle à :

$$\vec{\xi}_{\text{vert}} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\sqrt{3}} \left[ \vec{e}_2 + \left( \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{e}_3 - \frac{1}{2} \vec{e}_4 \right) - \left( \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{e}_5 + \frac{1}{2} \vec{e}_6 \right) \right] \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{E}_{E2} + \vec{E}'_{E1}) ;$$

ces trois modes sont propres de l'énergie potentielle, mais correspondent tous à une valeur propre *nulle* (pas d'incidence sur l'énergie).

16. Les modes propres de vibration sont donc à chercher parmi les combinaisons orthogonales au sens du produit scalaire dans  $\mathcal{E}$ . L'une d'entre elles est  $\vec{\xi}_S$  :

$$\vec{\xi}_S = \frac{1}{\sqrt{3}} (\vec{e}_2 + \vec{e}_4 + \vec{e}_6) ,$$

représentant une "respiration" symétrique de la molécule (voir fig. 28.15 à gauche).

Les deux autres sont :

$$\vec{\xi}_{E1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{E}_{E1} + \vec{E}'_{E2}) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[ \vec{e}_1 - \left( \frac{1}{2} \vec{e}_3 - \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{e}_4 \right) - \left( \frac{1}{2} \vec{e}_5 + \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{e}_6 \right) \right] ,$$

$$\vec{\xi}_{E2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{E}_{E2} - \vec{E}'_{E1}) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[ \vec{e}_2 - \left( \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{e}_3 + \frac{1}{2} \vec{e}_4 \right) + \left( \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{e}_5 - \frac{1}{2} \vec{e}_6 \right) \right] .$$

Les déplacements correspondants sont visualisés sur la figure 28.15, qui constitue une photo des (petites) oscillations normales de la molécule avec un temps de pose très court devant les périodes d'oscillation des atomes.

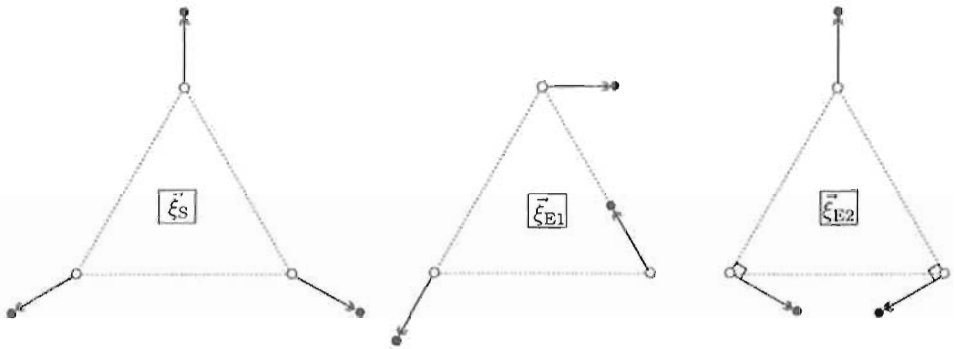


Figure 28.15: Instantanés des trois modes normaux de vibration de  $X_3$ .

17. On voit facilement que les deux combinaisons  $\vec{\xi}_{E\nu}$  se transforment l'une dans l'autre selon la représentation  $\Gamma^E$  ; s'échangeant l'une l'autre par des opérations de symétrie, elles correspondent à la même énergie, ce qui permet de conclure sans calcul que les valeurs propres correspondantes sont égales entre elles :  $\lambda_{E1} = \lambda_{E2} = \lambda_E$ . Au total, la forme quadratique représentant l'énergie harmonique est de la forme :

$$V_{\text{harm}} = \lambda_S \vec{\xi}_S^2 + \lambda_E (\vec{\xi}_{E1}^2 + \vec{\xi}_{E2}^2)$$

Il est certain que dans un cas aussi simple, on peut trouver par essai et par erreur que l'énergie potentielle harmonique est forcément de cette forme, sans utiliser l'arsenal de la Théorie de la représentation linéaire des groupes. Ici, il s'agissait juste d'un exercice pour aborder des techniques qui, dans d'autres contextes plus complexes, sont pratiquement indispensables pour démêler le problème d'intérêt.

◆ *Remarque*

L'isomorphisme entre le groupe  $G$  et le groupe symétrique  $S_3$  a été relevé à plusieurs reprises. Le lien peut ainsi être fait entre les vibrations normales de  $X_3$  et les états de spin total d'un système de 3 particules identiques. Par exemple, supposons que ces trois particules sont des fermions de spin  $S_i = \frac{1}{2}$  (pour plus de détails à ce sujet, voir le problème 22.2 (corrigé p. 625), et aussi le diagramme de branchement construit dans le problème 18.8, p. 469). Les états complètement symétriques correspondent aux quatre composantes  $M_S = \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}$  de l'état quadruplet ; les états se transformant suivant la représentation  $\Gamma^E$  sont les deux états doublets  $S = \frac{1}{2}$ , que l'on peut aussi construire systématiquement à l'aide des tableaux d'Young ([50], appendice D). Il n'y a pas d'états<sup>20</sup> de spin se transformant suivant  $\Gamma^A$ . ◆

<sup>20</sup>Rappelons que la partie de spin seule n'est, pour  $N$  fermions, soit symétrique soit antisymétrique que si  $N = 2$ . Pour  $N > 2$ , seul l'état de spin maximum  $S = \frac{N}{2}$  a une symétrie simple (il est totalement symétrique), la fonction d'onde totale restant encore factorisée espace  $\otimes$  spin après antisymétrisation (la partie d'espace est donc antisymétrique).



# Matière condensée ordonnée

## 29.1 Molécule de van der Waals

L'interaction électrostatique dipôle-dipôle entre deux atomes  ${}^4\text{He}$  A et B est décrite par le Hamiltonien :

$$H_{\text{dd}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R^3} [\vec{d}_a \cdot \vec{d}_b - 3(\vec{d}_a \cdot \vec{n})(\vec{d}_b \cdot \vec{n})]$$

où  $\vec{d}_a$  et  $\vec{d}_b$  sont les opérateurs moment dipolaire électrique ;  $\vec{R}$  est le vecteur reliant les deux noyaux,  $\vec{n}$  le vecteur unitaire tel que  $\vec{R} = R\vec{n}$ .

Outre l'interaction dipôle-dipôle, il existe une très forte répulsion à courte distance ( $R \lesssim a_0$ ), qu'il n'est pas nécessaire de préciser ici. Dans la suite, on ignore le spin.

Chaque atome est considéré comme un atome à deux niveaux<sup>1</sup>,  $|g\rangle$  (fondamental), d'énergie  $E_g$ , et  $|e\rangle$  d'énergie  $E_e$ .  $|gg\rangle$  désigne l'état où les atomes sont chacun dans son état fondamental ;  $|eg\rangle$  est l'état où l'atome A est dans l'état excité  $|e\rangle$  et l'atome B dans l'état fondamental  $|g\rangle$ . Il s'agit notamment de trouver les corrections d'énergie dues à  $H_{\text{dd}}$ , puis de montrer l'existence de molécules géantes où seule la partie longue distance de l'interaction est pertinente.

### État fondamental

1. Pour l'état fondamental, quelle est la correction d'énergie au premier ordre de la théorie des perturbations,  $\Delta E^{(1)}$  ?
2. Écrire l'expression de la correction au second ordre,  $\Delta E^{(2)}$  (avec  $u = x, y, z$ , on notera  $d_{u_{ge}} \stackrel{\text{def}}{=} \langle g|d_u|e\rangle \in \mathbb{R}$ ). Représenter ce terme par un petit dessin à la Feynman.

<sup>1</sup>En pratique, l'état "fondamental" est en réalité un état excité métastable, par exemple le premier état triplet au-dessus du vrai fondamental.

### États excités

Soit maintenant le cas où un atome se trouve dans l'état excité et l'autre dans l'état fondamental.

1. Trouver les énergies et les états propres dans la base  $\{|eg\rangle, |ge\rangle\}$ . Quel est le décalage  $\Delta E^*$  par rapport à l'énergie  $E_g + E_e$  en l'absence de  $H_{dd}$  ?
2. Comment la correction  $\Delta E^*$  se différencie-t-elle de  $\Delta E^{(2)}$  ? À quelle condition ce calcul est-il valide ?
3. À l'aide d'un schéma aussi précis que possible, représenter en fonction de  $R$  les deux branches de valeurs propres que fournit le traitement effectué ici.

### Molécule de van der Waals

On considère maintenant deux états excités  $e'$  et  $e''$  ( $E_{e'} < E_{e''}$ ) et les deux situations où un atome est dans l'état fondamental, et l'autre dans l'état  $e'$  ou dans l'état  $e''$  ; à l'ordre zéro, les états du couple d'atomes sont donc  $|e'g\rangle$  (ou  $|ge'\rangle$ ), et  $|e''g\rangle$  (ou  $|ge''\rangle$ ).

1. Sans faire aucun calcul et pour  $R \gg a_0$ , tracer sur une même figure l'énergie des deux branches associées aux états ( $|e'g\rangle, |ge'\rangle$ ) et les deux branches associées aux états ( $|e''g\rangle, |ge''\rangle$ ).
2. Expliquer comment, complétée par des couplages résiduels non explicités ici, cette approche permet de comprendre l'existence d'une "molécule de van der Waals", objet stable où seule la partie très longue distance de l'interaction entre atomes joue un rôle (molécule diatomique *géante*).
3. J. Léonard et al. [51] ont mis en évidence un couple ( $e, g$ ) où la distance d'équilibre vaut à peu près  $160 a_0$ , valeur pour laquelle la profondeur du puits est voisine de 2 GHz. Sachant que l'état vibrationnel fondamental est à environ 600 MHz au-dessus du minimum, estimer en  $eV/\text{Å}^2$  la constante de force de la liaison de van der Waals entre les deux atomes d'hélium<sup>2</sup>.

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

Chaque atome est supposé à deux niveaux,  $|g\rangle$  (fondamental), d'énergie  $E_g$ , et  $|e\rangle$  d'énergie  $E_e$  ;  $|gg\rangle$  désigne l'état de la molécule où les atomes sont chacun dans son état fondamental ;  $|eg\rangle$  est l'état où l'atome A est dans l'état excité  $|e\rangle$  et l'atome B dans l'état fondamental  $|g\rangle$ . On va montrer l'existence de molécules *géantes*, où seule la partie longue distance de l'interaction est pertinente.

---

<sup>2</sup>Pour en savoir plus, voir [52].

## État fondamental

1. Prenant Oz suivant la ligne joignant les deux atomes, leur interaction est :

$$H_{dd} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R^3} (\vec{d}_a \cdot \vec{d}_b - 3z_a z_b) = \frac{e'^2}{R^3} (x_a x_b + y_a y_b - 2z_a z_b) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{e'^2}{R^3} v(\vec{r}_a, \vec{r}_b) .$$

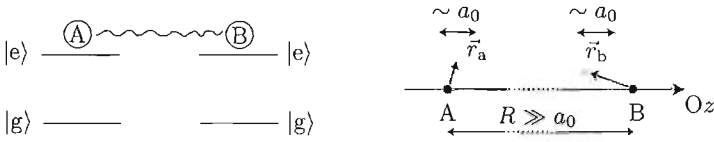


Figure 29.1: Géométrie utilisée pour la molécule de van der Waals.

La correction d'énergie au premier ordre dans l'état fondamental (visiblement non dégénéré) est  $\Delta E^{(1)} = \langle gg | H_{dd} | gg \rangle = \frac{e'^2}{R^3} \langle gg | v(\vec{r}_a, \vec{r}_b) | gg \rangle$  ; l'élément de matrice de  $v(\vec{r}_a, \vec{r}_b)$  s'écrit  $\langle gg | v(\vec{r}_a, \vec{r}_b) | gg \rangle = \langle g | x_a | g \rangle \langle g | x_b | g \rangle + \dots$  ; chaque élément de matrice est nul par symétrie puisque chacun des états atomiques a une symétrie de rotation déterminée, conditionnée par son harmonique sphérique  $Y_{lm}$  (de parité  $(-1)^l$ ), et que chaque composante de  $\vec{r}$  est un opérateur *impair* :

$$\Delta E_{\text{fond}}^{(1)} = 0$$

2. L'expression de la correction au second ordre,  $\Delta E^{(2)}$  est :

$$\Delta E^{(2)} = \sum_{\text{exc}} \frac{|\langle \text{fond} | V | \text{exc} \rangle|^2}{E_{\text{fond}}^{(0)} - E_{\text{exc}}^{(0)}} ;$$

dans le modèle retenu (atomes à deux niveaux), les seuls états excités sont  $|g e\rangle$ ,  $|e g\rangle$  et  $|e e\rangle$ . Les éléments de matrice du type  $\langle g g | V | e g \rangle$  sont nuls, et il reste :

$$\Delta E^{(2)} = \frac{|\langle g g | V | e e \rangle|^2}{2E_g - 2E_e} < 0 ;$$

cette expression peut se traduire par un diagramme exprimant que chaque atome se propage dans l'état fondamental, puis l'un d'entre eux émet un photon absorbé par l'autre (*processus virtuel*), continue dans l'état excité avant d'absorber un photon émis par l'autre atome, tous deux se retrouvant finalement dans l'état fondamental (voir fig. 29.2).

Introduisant les éléments de matrice de l'opérateur moment dipolaire  $\vec{d} = e\vec{r}$ , il vient :

$$\Delta E^{(2)} = \frac{1}{R^6} \frac{(d_{x_{eg}}^2 + d_{y_{eg}}^2 - 2d_{z_{eg}}^2)^2}{2(E_g - E_e)} < 0$$

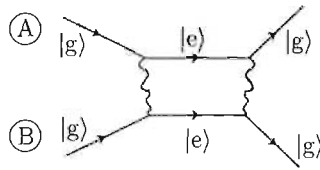


Figure 29.2: Diagramme de Feynman représentant la correction d'énergie au second ordre pour le fondamental. Chaque trait ondulé représente une interaction (en fait : échange de photons, voir Tome II, sous-section 25.4, et aussi problème 25.4, corrigé p. 822).

### États excités

Maintenant, un atome se trouve dans l'état excité et l'autre dans l'état fondamental, par exemple \$|eg\rangle\$ ; l'autre vecteur \$|ge\rangle\$ a la même énergie, \$E\_g + E\_e\$, de sorte qu'il faut appliquer la méthode de perturbation pour un niveau d'ordre zéro dégénéré, ici deux fois, soit déterminer la matrice de l'opérateur de perturbation dans le sous-espace (\$|eg\rangle, |ge\rangle\$).

1. Les éléments diagonaux sont nuls par parité ; l'élément non-diagonal est :

$$\langle eg|V|ge\rangle = \frac{1}{R^3} \langle eg|(d_{ax}d_{bx} + d_{ay}d_{by} - 2d_{az}d_{bz})|ge\rangle = \frac{1}{R^3} (d_{x\,eg}^2 + d_{y\,eg}^2 - 2d_{z\,eg}^2) \stackrel{\text{déf}}{=} v .$$

Les corrections d'énergie sont donc \$\pm v\$ :

$$\Delta E_{\pm}^* = \pm \frac{1}{R^3} (d_{x\,eg}^2 + d_{y\,eg}^2 - 2d_{z\,eg}^2)$$

Au même ordre, les états propres sont \$\propto |ge\rangle \pm |eg\rangle\$.

2. La correction \$\Delta E^\*\$ se différencie nettement de \$\Delta E^{(2)}\$ par sa dépendance vis-à-vis de la distance \$R\$ entre les deux atomes, \$R^{-3}\$ au lieu de \$R^{-6}\$. Outre les conditions habituelles contingentement liées à l'usage de la théorie des perturbations, ce calcul repose sur une approximation multipolaire, et suppose donc \$R \gg a\_0\$.
3. Les corrections d'énergie donnent deux branches symétriques variant en \$R^{-3}\$ à distance grande devant \$a\_0\$ (voir fig. 29.3).

### Molécule de van der Waals

Pour chaque atome, on introduit maintenant deux états excités \$e'\$ et \$e''\$ (\$E\_{e'} < E\_{e''}\$) et les configurations où un atome est dans l'état fondamental, et l'autre dans l'état \$e'\$ ou dans l'état \$e''\$ ; à l'ordre zéro, les états du couple d'atomes sont donc \$|e'g\rangle\$ (ou \$|ge'\rangle\$), et \$|e''g\rangle\$ (ou \$|ge''\rangle\$).

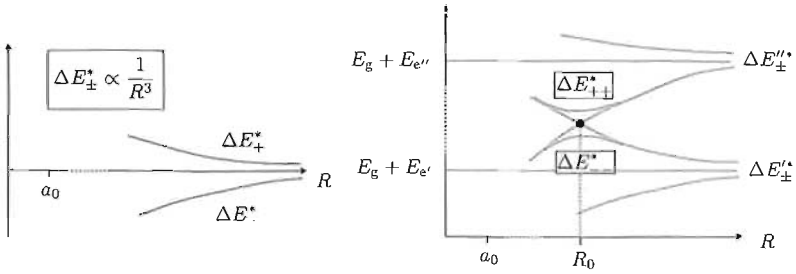


Figure 29.3: À gauche : variation à grande distance des deux corrections d'énergie pour l'état excité (supposant  $v > 0$ ). À droite : variation à grande distance des deux corrections d'énergie pour deux états excités.

1. Chacune des paires ( $|g e'\rangle, |e' g\rangle$ ) et ( $|g e''\rangle, |e'' g\rangle$ ) relève exactement du même traitement que ci-dessus : on obtient ainsi quatre corrections  $\Delta E_{\pm}^*$  et  $\Delta E_{\pm}''^*$ , comme indiqué schématiquement sur la figure 29.3, à droite.
2. Les deux branches  $\Delta E_{+}^*$  et  $\Delta E_{-}''^*$  se croisent pour une certaine valeur  $R_0$  de la distance entre atomes ; ceci ouvre la possibilité d'un croisement de niveaux évité quand il existe des petites interactions résiduelles non encore considérées, à condition toutefois qu'elles couplent effectivement les deux branches qui se croisent<sup>3</sup>. Dans cette hypothèse, on obtient deux branches  $\Delta E_{--}^* < \Delta E_{++}^*$ , cette dernière ayant un *minimum* en  $R_0$ , correspondant à la formation d'une molécule stable, géante puisque  $R_0 \gg a_0$ , et pour laquelle seule la partie très longue distance de l'interaction entre atomes joue un rôle.
3. Pour la molécule géante  $\text{He}_2$  mise en évidence par Léonard et al. [51], l'état vibrationnel fondamental est à environ 600 MHz au-dessus du minimum<sup>4</sup>, ce qui donne la pulsation harmonique  $\omega = 2\pi \times 6 \times 10^8$  rd/s. La masse réduite du dimère d'hélium est  $\frac{1}{2} M_{\text{He}} = \frac{2 \times 10^{-3}}{N}$  kg. La constante de force est :

$$K = M\omega^2 = \frac{2 \times 10^{-3}}{6 \times 10^{23}} (2\pi \times 6 \times 10^8)^2 \text{ J/m}^2 \simeq 3 \times 10^{-9} \text{ eV/\AA}^2$$

L'énergie de liaison correspondant à 2 GHz est  $\simeq 8,3 \times 10^{-6}$  eV. Il s'agit clairement d'une molécule (géante) d'une extrême fragilité...

## 29.2 Gaz d'électrons dans le modèle du jellium

Le *jellium* est un modèle de métal simplifié dans lequel le réseau d'ions est remplacé par un fond continu homogène de charge positive. Pour le cas d'un alcalin, considéré dans toute la

<sup>3</sup>Un croisement de niveaux peut tout à fait persister si le petit couplage susceptible de le supprimer a en fait un élément matrice nul, pour des raisons de symétrie par exemple.

<sup>4</sup>Pour en savoir plus, voir [52].

suite, le fond continu porte une charge totale  $N|e|$ ,  $N$  étant le nombre d'électrons. Le système est supposé macroscopique ( $N \gg 1$ ) et on choisit des conditions aux limites cycliques (à la Born - von Kármán) définies relativement à une grande boîte cubique de côté  $L$ . Par ailleurs, tout effet de bord sera négligé.  $m$  et  $e$  désignent respectivement la masse et la charge d'un électron.

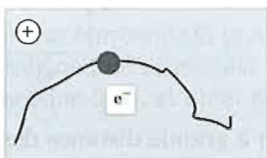


Figure 29.4: Représentation schématique du *jellium*.

Il s'agit de calculer l'énergie de l'état fondamental du gaz d'électrons en traitant par perturbations au premier ordre la répulsion coulombienne entre électrons. Pour certains calculs, il est nécessaire techniquement de prendre une interaction écrantée, afin d'éviter les divergences dues à la portée infinie du potentiel coulombien ; ainsi, pour la répulsion entre deux électrons séparés par la distance  $r$ , on posera :

$$v(r) = \frac{e'^2}{r} e^{-k_0 r} . \quad (29.1)$$

où  $k_0^{-1}$  est la longueur d'écran. On prendra dès que possible la limite  $k_0 \rightarrow 0$ . Par ailleurs, on utilisera la substitution habituelle  $\sum_{\vec{k}} \rightarrow \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int d^3k$ .

## Gaz parfait

Quand l'interaction de Coulomb est négligée, les  $N$  électrons forment un gaz parfait. Chaque électron est décrit par une spin-orbitale  $\psi_{\vec{k}s}$  construite avec une onde plane :

$$\psi_{\vec{k}s}(\vec{r}) = L^{-3/2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \otimes |s\rangle \quad (s = \uparrow, \downarrow) . \quad (29.2)$$

1. Quelle est l'énergie  $\varepsilon^{(0)}(\vec{k})$  d'un électron dans l'état (29.2) ?
2. Combien vaut le module  $k_F$  du vecteur de Fermi ? L'exprimer aussi en fonction de  $r_s$  défini comme :

$$\frac{4\pi}{3} r_s^3 = \frac{L^3}{N} .$$

3. Quelle est l'énergie cinétique du gaz d'électrons ?
4. Calculer  $\mathcal{V}(\vec{k})$ , transformée de Fourier du potentiel coulombien écranté définie comme :

$$\mathcal{V}(\vec{k}) \stackrel{\text{déf}}{=} \int_{\mathbb{R}^3} d^3r e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} v(r) ; \quad (29.3)$$

5. La densité électronique varie-t-elle d'un point de l'espace à l'autre ? Quelle est la densité électronique totale ?
6. À l'aide de  $\mathcal{V}(\vec{k} = 0)$ , exprimer l'interaction :
  - (a) entre les électrons et le fond continu positif,
  - (b) du fond continu avec lui-même.
7. En déduire l'énergie totale du gaz parfait d'électrons immergé dans le fond continu positif.

### Expression de la correction d'énergie au premier ordre

1. Soit  $|\Psi_0\rangle$  l'état fondamental du gaz parfait d'électrons. Donner l'expression formelle de la correction d'énergie au premier ordre,  $\Delta E$ , à l'aide de la fonction  $v(r)$  définie en (29.1) et de  $|\Psi_0\rangle$ .
2. L'état  $|\Psi_0\rangle$  (normalisé) a pour expression :

$$|\Psi_0\rangle = \sqrt{N!} Y_A \prod_{k \leq k_F, s} |\psi_{\vec{k}s}\rangle \equiv \sqrt{N!} Y_A |\Phi_0\rangle ,$$

où  $Y_A$  est le projecteur défini en (II-22.43), et  $|\Phi_0\rangle$  un simple produit de spin-orbitales. Rappeler les principales propriétés de  $Y_A$ .

3. Soit  $V$  l'opérateur associé à l'interaction coulombienne des électrons. Montrer que :

$$\langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | V \sum_{\lambda=1}^{N!} (-1)^{\sigma_\lambda} P_\lambda | \Phi_0 \rangle .$$

4. En déduire que :

$$\langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, k \leq k_F} \sum_{\vec{k}', k' \leq k_F} \sum_{s, s'} (\mathcal{J}_{\vec{k}\vec{k}'ss'} - \mathcal{K}_{\vec{k}\vec{k}'ss'}) \quad (29.4)$$

où les termes directs et d'échange sont respectivement :

$$\mathcal{J}_{\vec{k}\vec{k}'ss'} = \langle \psi_{\vec{k}s} \psi_{\vec{k}'s'} | v | \psi_{\vec{k}s} \psi_{\vec{k}'s'} \rangle , \quad \mathcal{K}_{\vec{k}\vec{k}'ss'} = \langle \psi_{\vec{k}s} \psi_{\vec{k}'s'} | v | \psi_{\vec{k}'s'} \psi_{\vec{k}s} \rangle .$$

5. (a) Exprimer  $\mathcal{J}_{\vec{k}\vec{k}'ss'}$  en fonction de  $L$ ,  $N$  et  $\mathcal{V}(0)$   
 (b) En déduire que la contribution totale des termes directs compense très exactement les termes liés à l'existence du fond continu trouvés ci-dessus.
6. Exprimer  $\mathcal{K}_{\vec{k}\vec{k}'ss'}$  en fonction de  $L$ ,  $\mathcal{V}(\vec{k} - \vec{k}')$  et un symbole de Kronecker.

7. En déduire que la correction au premier ordre de l'énergie du gaz d'électrons est :

$$\Delta E = - \frac{L^3}{(2\pi)^6} \int_{k \leq k_F} d^3k \int_{k \leq k_F} d^3k' \mathcal{V}(\vec{k}' - \vec{k}) .$$

8. Montrer que tout se passe comme si un électron avait l'énergie :

$$\varepsilon(k) = \varepsilon^{(0)}(k) + \Sigma(k) \quad (k \leq k_F) \tag{29.5}$$

Quelle est l'expression intégrale de la *self-energy*  $\Sigma(k)$  ?

### Interprétation des résultats

1. Montrer que, à la limite  $k_0 = 0$ , la *self-energy*  $\Sigma(k)$  est donnée par :

$$\Sigma(k) = - \frac{1}{\pi} e'^2 k_F S\left(\frac{k}{k_F}\right) ,$$

où la fonction  $S(x)$  est :

$$S(x) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{x+1}{x-1} \right| . \tag{29.6}$$

2. Tracer sommairement la fonction  $S(x)$ .  
 3. En définitive, l'énergie d'un électron peut se mettre sous la forme :

$$\varepsilon(k) = \varepsilon^{(0)}(k_F) \left[ x^2 - C \frac{r_s}{a_0} S(x) \right] \quad (x = k/k_F, C \simeq 0,17) \tag{29.7}$$

Sur un même graphique, tracer  $\varepsilon(k)/\varepsilon^{(0)}(k_F)$  et  $\varepsilon^{(0)}(k)/\varepsilon^{(0)}(k_F)$  en fonction de  $x$ .

4. Comparer la nouvelle largeur de bande à celle de la bande du gaz d'électrons sans interactions. De combien augmente-t-elle pour  $r_s \sim 5 a_0$  ?  
 5. La vitesse moyenne d'un électron d'énergie  $\varepsilon(k)$  définie en (29.5) étant  $\hbar^{-1} \frac{d\varepsilon(k)}{dk}$ , combien vaut-elle en  $k = k_F$  ? Qu'en pensez-vous ?  
 6. En revenant à l'expression intégrale de la *self-energy* obtenue plus haut, essayez d'identifier l'origine précise de cette anomalie.

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

Le modèle du *jellium* est un modèle simple de métal évitant, par construction, d'en appeler à une structure cristalline particulière. La référence sous-jacente est un cristal d'alcalin, contenant  $N$  ions ( $N \gg 1$ ) et donc autant d'électrons non engagés dans les cœurs. On définit la longueur  $r_s$  par l'égalité  $N \frac{4\pi}{3} r_s^3 = L^3$  : de façon imagée,  $r_s$  est le rayon de la sphère occupée en moyenne par un électron. Il s'agit de calculer l'énergie de l'état fondamental du gaz d'électrons en traitant par perturbations au premier ordre la répulsion coulombienne entre ceux-ci ; si le *jellium* donne pour  $r_s$  des valeurs plus conformes à la réalité, son caractère artificiel ne doit toutefois pas être oublié.

## Gaz parfait

En l'absence d'interaction mutuelle, les  $N$  électrons forment un gaz parfait de particules libres, chacun d'entre eux étant décrit par une spin-orbitale  $\psi_{\vec{k}s}$  ; avec les conditions cycliques,  $\psi_{\vec{k}s}$  est le produit tensoriel d'une onde plane et d'un *ket* incorporant le spin, comme écrit en (29.2).

1. L'onde plane est propre de  $\frac{\vec{p}^2}{2m} \equiv \frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla)^2$  :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = -\frac{\hbar^2}{2m} (i\vec{k})^2 e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \equiv \varepsilon^{(0)}(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad \varepsilon^{(0)}(\vec{k}) \stackrel{\text{dét}}{=} \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}.$$

2. Le moment de Fermi  $k_F$  est le rayon de la sphère de Fermi correspondant à la spin-orbitale occupée de plus haute énergie ; chaque état  $\vec{k}$  étant associé à un petit cube de côté  $\frac{2\pi}{L}$ , la sphère de rayon  $k_F$  contient un nombre  $N_{\text{cubes}}$  égal à  $\frac{(4\pi/3)k_F^3}{(2\pi/L)^3}$  (à des effets de surface près) ; dans chaque cube, on peut caser deux électrons de spins opposés. Pour  $N$  électrons au total, on a donc l'égalité  $2N_{\text{cubes}} = N$ , d'où :

$$k_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{L^3}\right)^{1/3} = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} r_s^{-1}$$

3. L'énergie cinétique du gaz parfait d'électrons est :

$$E_{\text{cin}} = 2 \sum_{\vec{k}, \|\vec{k}\| \leq k_F} \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \rightarrow 2 \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_{\vec{k}, \|\vec{k}\| \leq k_F} \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} d^3k,$$

le facteur 2 venant des deux électrons de même  $\vec{k}$  et de spins contraires. L'intégration est immédiate,  $E_{\text{cin}} = \frac{L^3}{4\pi^3} \frac{\hbar^2}{2m} \int_0^{k_F} k^2 dk k^2 \times 4\pi$ , d'où :

$$E_{\text{cin}} = \frac{3}{5} N \varepsilon_F = \left(\frac{a_0}{r_s}\right)^2 \frac{3}{10} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{2/3} N \frac{e'^2}{a_0} \quad \varepsilon_F \stackrel{\text{dét}}{=} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

4. En prenant  $\vec{k}$  le long de Oz, la transformée de Fourier du potentiel coulombien écranté a pour expression :

$$\mathcal{V}(\vec{k}) = \int_0^{+\infty} r^2 dr \frac{e'^2 e^{-k_0 r}}{r} \int d\Omega e^{i k r \cos \theta} = \int_0^{+\infty} r^2 dr \frac{e'^2 e^{-k_0 r}}{r} 4\pi \frac{\sin kr}{kr},$$

soit  $\mathcal{V}(\vec{k}) = \frac{4\pi e'^2}{k} \Im \int_0^{+\infty} dr e^{-k_0 r} e^{i k r}$ , d'où :

$$\mathcal{V}(\vec{k}) = \frac{4\pi e'^2}{k^2 + k_0^2} \quad (29.8)$$

Pour le potentiel de Coulomb nu,  $k_0 = 0$ ,  $\mathcal{V}(\vec{k}) \propto k^{-2}$ , et diverge à  $\vec{k}$  nul, expression directe de la portée infinie du potentiel Coulombien.

5. La densité électronique  $\rho_e(\vec{r})$  est  $\rho_e(\vec{r}) = \langle \Psi_0 | \sum_{i=1}^N e \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \Psi_0 \rangle$ , où  $|\Psi_0\rangle$  est le déterminant fondamental, construit avec les  $N$  spin-orbitales  $\{\psi_{\vec{k},s}\}_{\vec{k},s}$ . Comme vu à plusieurs reprises, le calcul de la valeur moyenne conduit à la simple somme :

$$\rho_e(\vec{r}) = e \sum_{\vec{k}, \|\vec{k}\| \leq k_F, s} |\psi_{\vec{k},s}(\vec{r})|^2 ;$$

chaque onde plane a un module carré constant dans l'espace de sorte que la densité est elle-même constante ; il y a  $N$  termes dans cette sommation, d'où :

$$\rho_e(\vec{r}) = \frac{Ne}{L^3} \equiv \rho_0 e < 0 \quad \rho_0 \stackrel{\text{d\'ef}}{=} \frac{N}{L^3}$$

6. (a) L'interaction entre les électrons et le fond continu positif est :

$$V_{e\text{-fond}} = \int_{\mathbb{R}^3} d^3R \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \frac{\rho_{\text{fond}}(\vec{R})}{4\pi\epsilon_0 \|\vec{R} - \vec{r}\|} \rho_e(\vec{r}) ;$$

la densité du fond  $\rho_{\text{fond}}(\vec{R})$  est elle aussi constante, et vaut  $\frac{N|e|}{L^3}$ , d'où :

$$V_{e\text{-fond}} = -\frac{N^2 e'^2}{L^6} \int_{\mathbb{R}^3} d^3R \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \frac{1}{4\pi\epsilon_0 \|\vec{R} - \vec{r}\|} ;$$

à des termes de surface près, négligeables dans la limite  $L \rightarrow +\infty$ , l'intégrale est égale à  $\int d^3R' \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \frac{1}{\|\vec{R}'\|} = L^3 \int d^3R' \frac{1}{\|\vec{R}'\|} \equiv L^3 \left( \int d^3R' \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}'}}{\|\vec{R}'\|} \right)_{\vec{k}=0} :$

$$V_{e\text{-fond}} = -\frac{N^2}{L^3} \mathcal{V}(0)$$

- (b) L'interaction du fond continu avec lui-même est :

$$V_{\text{fond-fond}} = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} d^3R \int_{\mathbb{R}^3} d^3R' \frac{\rho_{\text{fond}}(\vec{R})\rho_{\text{fond}}(\vec{R}')}{4\pi\epsilon_0 \|\vec{R} - \vec{R}'\|} ,$$

le facteur  $\frac{1}{2}$  évitant de compter deux fois une même interaction. Il vient ainsi :

$$V_{\text{fond-fond}} = +\frac{1}{2} \frac{N^2}{L^3} \mathcal{V}(0)$$

de sorte que l'énergie électrostatique totale, au sens classique, est :

$$V_{\text{electr}} = -\frac{1}{2} \frac{N^2}{L^3} \mathcal{V}(0) \equiv -\frac{1}{2} N \rho_0 \mathcal{V}(0) . \quad (29.9)$$

7. Avec ces résultats, l'énergie totale du système constitué par le gaz parfait d'électrons immergé dans le fond continu positif est :

$$E_{\text{gpe, fond}} = N \left[ \frac{3}{5} \epsilon_F - \frac{1}{2} \rho_0 \mathcal{V}(0) \right]$$

Comme il se doit, elle est extensive dans la limite  $N \rightarrow \infty, L \rightarrow \infty, \frac{N}{L^3} = C^{\text{ste}} \stackrel{\text{d\'ef}}{=} \rho_0$ .

## Expression de la correction d'énergie au premier ordre

1. Soit  $|\Psi_0\rangle$  l'état fondamental du gaz parfait d'électrons. La correction d'énergie au premier ordre,  $\Delta E$ , est  $\langle \Psi_0 | \sum_{i < j} v(\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|) | \Psi_0 \rangle$ , ou encore :

$$\Delta E = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle \Psi_0 | v(\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|) | \Psi_0 \rangle$$

2. L'expression  $|\Psi_0\rangle = \sqrt{N!} Y_A \prod_{k \leq k_F, s} |\psi_{\vec{k}s}\rangle \equiv \sqrt{N!} Y_A |\Phi_0\rangle$  résulte des arguments développés dans le chapitre 22 ; l'opérateur  $Y_A$  est le projecteur antisymétrique habituel pour des fermions, cependant que  $|\Phi_0\rangle$  est un simple produit de spin-orbitales. On sait que (chapitre 22, section 22.3)  $Y_A = \frac{1}{N!} \sum_{\lambda=1}^{N!} (-1)^{\sigma_\lambda} P_\lambda$ , où  $\varepsilon_\lambda$  est la signature de la permutation  $P_\lambda$ , et que  $Y_A$  est hermitique, idempotent ; en outre  $P_\lambda Y_A = \varepsilon_\lambda Y_A$ .
3. L'opérateur  $V$  représentant l'interaction coulombienne de tous les électrons, il commute avec toutes les permutations, donc avec  $Y_A$  ; avec l'hermiticité et l'idempotence de  $Y_A$ , on a ainsi :

$$\langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle = (\sqrt{N!})^2 \langle \Phi_0 | Y_A V Y_A | \Phi_0 \rangle = N! \langle \Phi_0 | V Y_A | \Phi_0 \rangle ,$$

soit :

$$\langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | V \sum_{\lambda=1}^{N!} (-1)^{\sigma_\lambda} P_\lambda | \Phi_0 \rangle$$

4. Compte tenu de l'orthogonalité des spin-orbitales et du fait que  $V$  est une somme de termes à deux corps, tout terme impliquant une permutation  $P_\lambda$  affectant plus de deux indices est nulle (il y a alors au moins une variable sur laquelle l'opérateur à deux corps  $v(\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|)$  n'agit pas, ce qui permet d'effectuer d'emblée le produit scalaire impliquant cette spin-orbitale dans le *bra* et dans le *ket*). Seules comptent la permutation identité et les transpositions, d'où l'apparition classique des deux types de termes, directs et d'échange, ces derniers arrivant avec un signe  $-$  puisque la signature des transpositions est égale à  $-1$  :

$$\langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, k \leq k_F} \sum_{\vec{k}', k' \leq k_F} \sum_{s, s'} (\mathcal{J}_{\vec{k}\vec{k}' s s'} - \mathcal{K}_{\vec{k}\vec{k}' s s'})$$

avec les définitions précises :

$$\mathcal{J}_{\vec{k}\vec{k}' s s'} \stackrel{\text{déf}}{=} \langle \psi_{\vec{k}s} \psi_{\vec{k}'s'} | v | \psi_{\vec{k}s} \psi_{\vec{k}'s'} \rangle , \quad \mathcal{K}_{\vec{k}\vec{k}' s s'} \stackrel{\text{déf}}{=} \langle \psi_{\vec{k}s} \psi_{\vec{k}'s'} | v | \psi_{\vec{k}'s'} \psi_{\vec{k}s} \rangle .$$

5. (a) L'intégrale directe est :

$$\mathcal{J}_{\vec{k}\vec{k}' s s'} = (L^{-3/2})^4 \langle s | s \rangle \langle s' | s' \rangle \int d^3 r \int d^3 r' e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}'} v(\|\vec{r} - \vec{r}'\|) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}'},$$

soit  $\mathcal{J}_{\vec{k}\vec{k}'ss'} = L^{-6} \int d^3r \int d^3r'' v(r'') = L^{-3} \mathcal{V}(0)$ . La somme de tous les termes directs est donc :

$$\frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, k \leq k_F} \sum_s \sum_{\vec{k}', k' \leq k_F} \sum_{s'} L^{-3} \mathcal{V}(0) = \frac{\mathcal{V}(0)}{2L^3} \times N^2 = \frac{N^2 \mathcal{V}(0)}{2L^3} \equiv \frac{1}{2} N \rho_0 \mathcal{V}(0) ,$$

puisque'il y a  $N$  termes dans chaque sommation  $\sum_{\vec{k}, k \leq k_F} \sum_s$ .

(b) On voit que cette contribution directe compense exactement le terme classique (29.9) lié au fond continu :

$$\text{contribution des termes directs} = -V_{\text{electr}}$$

6. L'intégrale d'échange est :

$$\mathcal{K}_{\vec{k}\vec{k}'ss'} = (L^{-3/2})^4 \langle s|s' \rangle \langle s'|s \rangle \int d^3r \int d^3r' e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}'} v(\|\vec{r} - \vec{r}'\|) e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} ;$$

à des termes de surface près, négligeables dans la limite macroscopique, il vient :

$$\mathcal{K}_{\vec{k}\vec{k}'ss'} = \delta_{ss'} L^{-3} \int d^3r e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}} v(r) \iff \boxed{\mathcal{K}_{\vec{k}\vec{k}'ss'} = \delta_{ss'} L^{-3} \mathcal{V}(\vec{k}' - \vec{k})}$$

La somme de tous les termes d'échange est :

$$\frac{1}{2L^3} \sum_{\vec{k}, k \leq k_F} \sum_{\vec{k}', k' \leq k_F} \sum_{s, s'} \delta_{ss'} \mathcal{V}(\vec{k}' - \vec{k}) = \frac{1}{2L^3} \sum_{\vec{k}, k \leq k_F} \sum_{\vec{k}', k' \leq k_F} \sum_s \mathcal{V}(\vec{k}' - \vec{k}) ;$$

la somme sur  $s$  donne un simple facteur 2.

7. Compte tenu de la compensation déjà notée entre les termes directs et  $V_{\text{electr}}$ , la correction au premier ordre de l'énergie du gaz d'électrons se réduit à la somme des termes d'échange ; faisant  $\sum_{\vec{k}} \rightarrow \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_{\mathbb{R}^3} d^3k$ , le dernier résultat permet d'écrire la correction :

$$\Delta E = \langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle = -\frac{L^3}{(2\pi)^6} \int_{k \leq k_F} d^3k \int_{k' \leq k_F} d^3k' \mathcal{V}(\vec{k}' - \vec{k})$$

Elle est négative, conformément au fait que toute intégrale d'échange est positive (voir problème 27.3 p. 860), et en résultat de la compensation entre eux de tous les autres termes électrostatiques. On voit à nouveau à l'œuvre les termes spécifiquement quantiques, qui contribuent à asseoir la *stabilisation* du système, tout comme pour la molécule d'hydrogène (voir problème 28.4 p. 886).

8. Dans le schéma approximatif en cours, l'énergie totale est donc :

$$E = N \frac{3}{5} \varepsilon_F - \frac{L^3}{(2\pi)^6} \int_{k \leq k_F} d^3k \int_{k' \leq k_F} d^3k' \mathcal{V}(\vec{k}' - \vec{k}) ;$$

comme le premier terme (cinétique) vient de la somme sur  $\vec{k}$  des énergies cinétiques individuelles, l'énergie totale s'écrit aussi :

$$E = N \sum_{\vec{k}, k \leq k_F, s} \left[ \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} - \frac{1}{2(2\pi)^3} \int_{k' \leq k_F} \mathcal{V}(\vec{k}' - \vec{k}) d^3 k' \right],$$

que l'on peut interpréter comme une somme sur les énergies des  $N$  électrons, chacun ayant en fait l'énergie effective  $\varepsilon(k) = \varepsilon^{(0)}(k) + \Sigma(k)$  avec :

$$\Sigma(k) \stackrel{\text{d\'ef}}{=} -\frac{1}{2(2\pi)^3} \int_{k' \leq k_F} \mathcal{V}(\vec{k}' - \vec{k}) d^3 k' = -\frac{1}{2(2\pi)^3} \int_{k' \leq k_F} \frac{4\pi e'^2}{(\vec{k} - \vec{k}')^2 + k_0^2} d^3 k'$$

La quantité  $\Sigma(k)$  est traditionnellement appelée *self-energy* ; l'isotropie a pour conséquence qu'elle ne peut dépendre que du module du vecteur d'onde.

## Interprétation des résultats

1. L'intégrale apparaissant dans l'expression de  $\Sigma(\vec{k})$  est :

$$I(k) \stackrel{\text{d\'ef}}{=} 4\pi e'^2 \int_0^{k_F} k'^2 dk' \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \frac{1}{k'^2 + k^2 - 2kk' \cos \theta + k_0^2}.$$

L'intégration sur  $\phi$  donne le facteur  $2\pi$  ; l'intégrale sur  $\theta$  se fait immédiatement, et on obtient :

$$I(k) = 8\pi^2 e'^2 \int_0^{k_F} k'^2 \left[ \frac{-1}{2kk'} \ln(k'^2 + k^2 - 2kk' \cos \theta + k_0^2) \right]_0^\pi dk' =$$

$$4\pi^2 e'^2 \int_0^{k_F} \frac{k'}{k} \ln \frac{(k' + k)^2 + k_0^2}{(k' - k)^2 + k_0^2} dk'.$$

Tant que  $k \neq 0, k_F$ , cette intégrale est bien définie même si  $k_0 = 0$  ; pour éviter toute complication inutile, on prend dès maintenant la limite  $k_0$ , se réservant de définir ultérieurement toute éventuelle limite  $\vec{k} \rightarrow 0, k_F$ , pour  $I(k)$  et/ou ses dérivées. Posant maintenant  $k' = xk$ , il faut calculer :

$$I(k) = 8\pi^2 e'^2 k \int_0^{k_F/k} x \ln \left| \frac{x+1}{x-1} \right| dx.$$

Une intégration par parties donne :

$$\int x \ln \left| \frac{x+1}{x-1} \right| dx = \frac{x^2}{2} \ln \left| \frac{x+1}{x-1} \right| - \frac{1}{2} \int x^2 \left( \frac{1}{x+1} - \frac{1}{x-1} \right) dx =$$

$$\frac{x^2}{2} \ln \left| \frac{x+1}{x-1} \right| + \int \left( 1 + \frac{1}{x^2-1} \right) dx = x - \frac{1}{2} (x^2-1) \ln \left| \frac{x-1}{x+1} \right|,$$

d'où :

$$I = 8\pi^2 e'^2 k \left[ x - \frac{1}{2}(x^2 - 1) \ln \left| \frac{x-1}{x+1} \right| \right]_0^{k_F/k} = 8\pi^2 e'^2 k_F \left[ 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{k_F}{k} - \frac{k}{k_F} \right) \ln \left| \frac{\frac{k}{k_F} - 1}{\frac{k}{k_F} + 1} \right| \right].$$

On en déduit :

$$\Sigma(k) = -\frac{1}{\pi} e'^2 k_F S\left(\frac{k}{k_F}\right) \quad S(x) \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{x+1}{x-1} \right|$$

Cette fonction a une singularité logarithmique en  $x = 1$  ( $k = k_F$ ) ; en tant que telle, c'est une anomalie assez faible<sup>5</sup>, d'autant plus que le terme  $(1-x^2)$  en facteur tend à la dissimuler à l'œil.

2. La fonction  $S(x)$  se comporte comme suit :

$$S(x) \simeq \begin{cases} 1 - \frac{x^2}{3} & x \gtrsim 0 \\ \frac{1}{2} [1 + (1-x)(\ln 2 - \ln |x-1|)] & x \sim 1 \\ \frac{1}{2x^2} & x \gg 1 \end{cases}$$

ce qui permet de dessiner à vue le graphe de  $S(x)$ , précisément tracé sur la figure 29.5. Comme attendu, l'anomalie en  $x = 1$  ( $k = k_F$ ) est très peu visible.

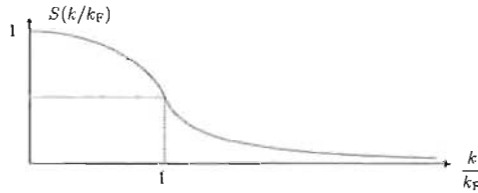


Figure 29.5: Graphe de la fonction  $S(x)$ .

3. Tous comptes faits, l'énergie d'un électron se met sous la forme :

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e'^2 k_F}{2\pi} S\left(\frac{k}{k_F}\right) \equiv \varepsilon^0(k_F) \left[ \left(\frac{k}{k_F}\right)^2 - \frac{m e'^2}{\pi \hbar^2 k_F} S\left(\frac{k}{k_F}\right) \right];$$

introduisant le rayon  $r_s$  de la sphère occupée en moyenne par un électron, il vient :

$$\varepsilon(k) = \varepsilon^0(k_F) \left[ \left(\frac{k}{k_F}\right)^2 - \left(\frac{4}{9\pi^4}\right)^{1/3} \frac{r_s}{a_0} S\left(\frac{k}{k_F}\right) \right] \quad (29.10)$$

Pour la suite, on pose  $C \stackrel{\text{déf}}{=} \left(\frac{4}{9\pi^4}\right)^{1/3} \simeq 0,166$ .

<sup>5</sup>Rappelons que  $x^\alpha \ln x \rightarrow 0, \forall \alpha > 0$  : le logarithme diverge certes, mais de façon infiniment lente puisque tout exposant fini, aussi petit soit-il, l'emporte toujours.

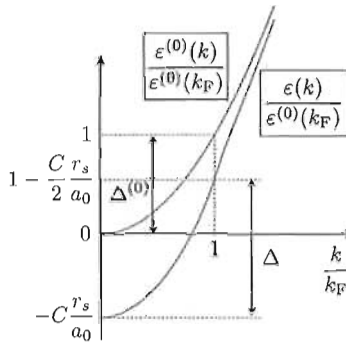


Figure 29.6: Variation des rapports  $\frac{\varepsilon(k)}{\varepsilon^{(0)}(k_F)}$  et  $\frac{\varepsilon^{(0)}(k)}{\varepsilon^{(0)}(k_F)}$ , montrant l'augmentation importante de la largeur de bande  $\Delta$ , comparée à celle du gaz parfait  $\Delta^{(0)}$ . La figure est tracée avec  $r_s = 5a_0$ , une valeur assez standard.

4. La largeur de la bande des électrons sans interaction est par construction égale à  $\varepsilon^{(0)}(k_F)$ . Quand l'interaction est incluse comme ci-dessus, elle vaut :

$$\varepsilon(k_F) - \varepsilon(0) = \varepsilon^{(0)}(k_F) \left(1 + \frac{C r_s}{2 a_0}\right) .$$

Avec  $r_s \sim 5a_0$ , l'augmentation relative de la largeur de bande est  $\sim 40\%$ .

5. La vitesse moyenne d'un électron d'énergie  $\varepsilon(k)$  définie en (29.5) est donnée par  $\hbar^{-1} \frac{d\varepsilon(k)}{dk}$  soit  $v(k) = \frac{1}{\hbar k_F} \varepsilon(k_F) [2x - S'(x)]$ . En  $x = 1$  ( $k = k_F$ ), la dérivée  $S'(x)$  est infinie, ce qui est une pathologie du traitement ci-dessus : à cette vitesse infinie au niveau de Fermi correspond une masse effective nulle et une conductivité infinie.
6. La *self-energy* implique l'intégrale définie plus haut :

$$I(k) = 4\pi^2 e'^2 \int_0^{k_F} \frac{k'}{k} \ln \frac{(k' + k)^2 + k_0^2}{(k' - k)^2 + k_0^2} dk' ,$$

avant la limite  $k_0 = 0$ . La dérivée de  $I(k)$  contient notamment l'intégrale :

$$\int_0^{k_F} \frac{k'}{k} \frac{k' - k}{(k' - k)^2 + k_0^2} dk' ;$$

tant que  $k_0 \neq 0$ , cette intégrale est finie, et la vitesse de l'électron ne diverge nulle part. Au contraire, si  $k_0 = 0$ , l'intégrale ci-dessus a clairement une divergence logarithmique en  $k = k_F$ , explicitement mise en évidence lors de l'étude de la fonction  $S(x)$  : sans aucun doute, la portée infinie du potentiel Coulombien nu est au moins l'une des causes de la pathologie trouvée plus haut, sans préjuger d'autres raisons tenant au caractère très rustique du traitement de l'interaction entre électrons.

## 29.3 Le jellium : influence de la densité et de la portée des interactions sur les propriétés magnétiques de l'état fondamental

On reprend le modèle du *jellium* défini dans le problème 29.2, notant  $|\vec{k}, s\rangle$  le *ket* associé à  $\psi_{\vec{k}s}(\vec{r}) = L^{-3/2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \otimes |s\rangle$  (voir (29.2)).  $V(\vec{r})$  désigne l'interaction entre les électrons, traitée par perturbation au plus bas ordre.

### Expression de l'énergie

L'état fondamental putatif est formé en mettant  $N_+$  de spin  $\uparrow$  et  $N_- = N - N_+$  électrons de spin  $\downarrow$  dans les états de basse énergie ; on introduit la polarisation  $\zeta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{N_+ - N_-}{N}$ .

1. Déterminer les rayons de Fermi  $k_{F\pm}$  en fonction de  $r_s$  et de  $\zeta$ .
2. Calculer la valeur moyenne de l'énergie cinétique par particule en fonction de  $\zeta$ ,  $r_s$  et  $E_0 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{e^{\prime 2}}{a_0}$ .
3. Exprimer la correction d'énergie purement électronique à l'aide des termes directs et d'échange, puis en fonction de  $\mathcal{V}(\vec{k}) \stackrel{\text{def}}{=} \int_{\mathbb{R}^3} V(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ .
4. L'interaction fond-fond et électron-fond est supposée de même nature que l'interaction électron-électron. En déduire l'expression de la correction d'énergie totale au premier ordre :

$$\Delta E = -\frac{L^3}{2(2\pi)^6} \int d^3 k_1 \int d^3 k_2 [\theta(k_{F+} - k_1) \theta(k_{F+} - k_2) + \theta(k_{F-} - k_1) \theta(k_{F-} - k_2)] \mathcal{V}(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \quad (29.11)$$

### Choix du potentiel d'interaction

**Interaction à longue portée** Pour décrire cette situation, on choisit un potentiel de Yukawa  $V(\vec{r}) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} e^{-\lambda r}$ , dont on fera tendre la portée vers l'infini dès que possible.

1. Calculer explicitement  $\Delta E$  en fonction de  $E_0$ ,  $r_s$  et  $\zeta$ .
2. En déduire l'énergie totale par particule,  $\varepsilon$ .
3. Considérant  $r_s$  comme un paramètre, étudier les variations de  $\varepsilon$  en fonction de  $\zeta$ . Discuter la nature de l'état fondamental et montrer qu'il existe deux valeurs critiques  $r_{s1}$  et  $r_{s2}$  définies comme :

$$r_{s1} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{2}{5} (2^{1/3} + 1) \left(\frac{3\pi^2}{2}\right)^{2/3} a_0 \simeq 5,45 a_0, \quad r_{s2} \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{3\pi^2}{2}\right)^{2/3} a_0 \simeq 6,03 a_0. \quad (29.12)$$

Qualifier les deux états caractérisés respectivement par  $\zeta = 0$  et  $\zeta = 1$ .



2. La valeur moyenne de l'énergie cinétique s'obtient en sommant  $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  jusqu'au moment de Fermi, qui varie d'une espèce à l'autre. Pour les électrons de spin  $\uparrow$ , on a :

$$\langle E_{\text{cin}+} \rangle = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_{\|\vec{k}\| \leq k_{F+}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} d^3k = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{\hbar^2}{2m} 4\pi \frac{k_{F+}^5}{5} ,$$

soit  $\langle E_{\text{cin}+} \rangle = N \frac{e'^2}{2a_0} \left(\frac{a_0}{r_s}\right)^2 \frac{3}{10} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{2/3} (1 + \zeta)^{2/3}$ , et de même pour les électrons de spin  $\downarrow$ ,  $\zeta$  devenant  $-\zeta$ . L'énergie cinétique totale est la somme des deux, d'où la moyenne par électron ( $E_0 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{e'^2}{a_0}$ ) :

$$N^{-1} \langle E_{\text{cin}} \rangle = \left(\frac{a_0}{r_s}\right)^2 \frac{3}{20} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{2/3} [(1 + \zeta)^{5/3} + (1 - \zeta)^{5/3}] E_0$$

3. Dans l'approximation envisagée – traitement par perturbation de la répulsion électronique –, la correction d'énergie s'obtient simplement en calculant la moyenne de l'opérateur correspondant sur l'état sans interaction. Le calcul peut se conduire en suivant les mêmes lignes que dans le problème 29.2 p. 937 ; c'est aussi l'occasion de manipuler le formalisme de Seconde quantification, comme explicité dans la suite. L'état fondamental  $|F\rangle$ , s'obtient à partir du vide en faisant agir sur cet état les opérateurs de création de fermions,  $c_{k_s}^\dagger$ . Compte tenu de la liberté sur les nombres d'électrons de chaque spin, on a :

$$|F\rangle = \prod_{k \leq k_{F+}} \prod_{k' \leq k_{F-}} c_{k\uparrow}^\dagger c_{k'\downarrow}^\dagger |\text{vide}\rangle .$$

Par ailleurs, l'opérateur d'interaction entre électrons a la forme générale (voir Tome II, section 22.5, notamment éqs. (II-22.173) et (II-22.174)) :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{k_1 k_2 k_3 k_4} \sum_{s_1 s_2 s_3 s_4} \langle k_1 s_1 k_2 s_2 | v | k_3 s_3 k_4 s_4 \rangle c_{k_2 s_2}^\dagger c_{k_1 s_1}^\dagger c_{k_3 s_3} c_{k_4 s_4} ,$$

$v$  étant la répulsion électrostatique pour une paire d'électrons, indépendante du spin de ceux-ci ; en tant que telle, on a :

$$\langle k_1 s_1 k_2 s_2 | v | k_3 s_3 k_4 s_4 \rangle = \delta_{s_1 s_3} \delta_{s_2 s_4} \langle k_1 s_1 k_2 s_2 | v | k_3 s_1 k_4 s_2 \rangle .$$

La valeur moyenne cherchée prend alors la forme :

$$\langle F | V | F \rangle = \frac{1}{2} \sum_{k_1 k_2 k_3 k_4} \sum_{s_1 s_2} \langle k_1 s_1 k_2 s_2 | v | k_3 s_1 k_4 s_2 \rangle \langle F | c_{k_2 s_2}^\dagger c_{k_1 s_1}^\dagger c_{k_3 s_1} c_{k_4 s_2} | F \rangle .$$

L'élément de matrice de droite est le produit scalaire :

$$\langle F | c_{k_2 s_2}^\dagger c_{k_1 s_1}^\dagger c_{k_3 s_1} c_{k_4 s_2} | F \rangle \equiv (c_{k_1 s_1} c_{k_2 s_2} | F, c_{k_3 s_1} c_{k_4 s_2} | F) .$$

Si, pour chacun des vecteurs du produit scalaire, les nombres d'onde  $k_1$  et/ou  $k_2$ , ou  $k_3$  et/ou  $k_4$ , ne sont pas pris dans la sphère de Fermi du spin correspondant, on peut

faire passer l'opérateur d'annihilation associé à travers le produit d'opérateurs de création définissant l'état  $|F\rangle$  à partir du vide, pour finalement le mettre en premier acteur sur cet état, ce qui donne zéro. Les seuls  $k_i$  à retenir sont ceux situés dans la bonne sphère de Fermi, selon le spin associé à  $k_i$ .

Cela étant, si  $k_1 \neq k_3, k_4, k_2 \neq k_3, k_4$ , les deux vecteurs du produit scalaire sont manifestement orthogonaux. Il reste donc finalement les deux possibilités :

$$k_1 = k_3, k_2 = k_4 \implies (c_{k_1 s_1} c_{k_2 s_2} |F\rangle, c_{k_1 s_1} c_{k_2 s_2} |F\rangle) = +1 ,$$

$$k_1 = k_4, k_2 = k_3 \implies (c_{k_1 s_1} c_{k_2 s_2} |F\rangle, c_{k_2 s_1} c_{k_1 s_2} |F\rangle) = -\delta_{s_1 s_2} .$$

À ce stade, la valeur moyenne de l'interaction est :

$$\langle F|V|F\rangle = \frac{1}{2} \sum_{s_1 s_2} \sum_{k_1 k_2} \left[ \langle k_1 s_1 k_2 s_2 | v | k_1 s_1 k_2 s_2 \rangle - \delta_{s_1 s_2} \langle k_1 s_1 k_2 s_2 | v | k_2 s_2 k_1 s_1 \rangle \right] ,$$

où l'on voit apparaître les termes directs et les termes d'échange.

Pour chaque couple  $(s_1, s_2)$  donné,  $k_1$  et  $k_2$  varient respectivement dans la sphère de Fermi  $k_{F\pm}$  correspondante :

$$s_1 = \uparrow, s_2 = \uparrow : k_1 \leq k_{F+}, k_2 \leq k_{F+}; s_1 = \uparrow, s_2 = \downarrow : k_1 \leq k_{F+}, k_2 \leq k_{F-} ,$$

$$s_1 = \downarrow, s_2 = \uparrow : k_1 \leq k_{F-}, k_2 \leq k_{F+}; s_1 = \downarrow, s_2 = \downarrow : k_1 \leq k_{F-}, k_2 \leq k_{F-} .$$

Pour les termes directs, les quatre possibilités donnent une contribution non nulle ; pour les termes d'échange, en raison du symbole de Kronecker, seuls les termes "carrés" sont à retenir. Symboliquement, la moyenne de l'interaction est donc :

$$\langle F|V|F\rangle = \frac{1}{2} \left[ \sum_{k_1 \leq k_{F+}, k_2 \leq k_{F+}} + \sum_{k_1 \leq k_{F-}, k_2 \leq k_{F+}} + \sum_{k_1 \leq k_{F+}, k_2 \leq k_{F-}} + \sum_{k_1 \leq k_{F-}, k_2 \leq k_{F-}} \right] - \frac{1}{2} \left[ \sum_{k_1 \leq k_{F+}, k_2 \leq k_{F+}} + \sum_{k_1 \leq k_{F-}, k_2 \leq k_{F-}} \right] ,$$

chaque somme portant sur l'élément de matrice  $\langle k_1 s_1 k_2 s_2 | v | k_3 s_1 k_4 s_2 \rangle$ .

La partie spatiale de l'élément de matrice direct  $\langle k_1 s_1 k_2 s_2 | v | k_1 s_1 k_2 s_2 \rangle$  est :

$$(L^{-3/2})^4 \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 e^{-i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_1} e^{-i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_2} v(\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|) e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_1} e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_2} = L^{-6} L^3 \mathcal{V}(0) .$$

Pour l'élément d'échange  $\langle k_1 s_1 k_2 s_2 | v | k_2 s_2 k_1 s_1 \rangle$ , on a (en facteur de  $\delta_{s_1 s_2}$ ) :

$$(L^{-3/2})^4 \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 e^{-i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_1} e^{-i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_2} v(\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|) e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_1} e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_2} = L^{-6} L^3 \mathcal{V}(\vec{k}_2 - \vec{k}_1) .$$

Rassemblant tous ces résultats, remplaçant les sommes  $\sum_{\vec{k}}$  par des intégrales, et introduisant la fonction échelon-unité  $\theta$ , la valeur moyenne de l'interaction prend la forme :

$$\langle F|V|F\rangle = \frac{1}{2} \frac{N^2}{L^3} \mathcal{V}(0) - \frac{1}{2} L^{-3} \left( \frac{L}{2\pi} \right)^6 \int d^3 k_1 \int d^3 k_2 \left[ \theta(k_{F+} - k_1) \theta(k_{F+} - k_2) + \theta(k_{F-} - k_1) \theta(k_{F-} - k_2) \right] \mathcal{V}(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) .$$

4. L'interaction fond-fond et électron-fond étant supposée de même nature que l'interaction électron-électron, les termes directs se compensent avec l'interaction entre les électrons et le fond, augmentée de l'interaction du fond avec lui-même (voir problème 29.2, p. 944 pour plus de détails). L'énergie totale, calculée au premier ordre et égale à  $\langle F|V|F \rangle - \frac{1}{2} \frac{N^2}{L^3} \mathcal{V}(0)$ , se réduit à :

$$\Delta E = -\frac{L^3}{2(2\pi)^6} W \quad W \stackrel{\text{def}}{=} \int d^3 k_1 \int d^3 k_2 [\otimes]$$

où  $[\otimes] \stackrel{\text{def}}{=} [\theta(k_{F+} - k_1)\theta(k_{F+} - k_2) + \theta(k_{F-} - k_1)\theta(k_{F-} - k_2)] \mathcal{V}(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)$ .

Dans l'approximation retenue, l'énergie totale est donc, :

$$E = N \left(\frac{a_0}{r_s}\right)^2 \frac{3}{20} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{2/3} [(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}] E_0 + \Delta E .$$

La forme précise de  $[\otimes]$  dépend de la nature du potentiel d'interaction, que l'on trouvera en calculant des intégrales du type :

$$W_{k_>} \stackrel{\text{def}}{=} \int d^3 k_1 \int d^3 k_2 \theta(k_> - k_1)\theta(k_> - k_2) \mathcal{V}(\vec{k}_2 - \vec{k}_1) .$$

La forme de cette intégrale suggère le changement de variables  $\vec{q} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{k}_2 - \vec{k}_1$  et  $\vec{K} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2}(\vec{k}_2 + \vec{k}_1)$ , dont le Jacobien est égal à 1. L'intégrale  $W_{k_>}$  s'écrit alors :

$$W_{k_>} = \int d^3 q \mathcal{V}(\vec{q}) \int d^3 K \theta(k_> - \|\vec{K} - \frac{1}{2}\vec{q}\|)\theta(k_> - \|\vec{K} + \frac{1}{2}\vec{q}\|) .$$

L'intégrale interne est le volume commun aux deux sphères de rayon  $k_>$  dont les centres sont à la distance  $\|\vec{q}\|$  ; ce volume est le double de celui,  $V_{\text{calotte}}$ , d'une certaine calotte sphérique délimitée par le pôle nord et un plan de latitude donnée,  $\theta_0$ . Pour une sphère de rayon  $R$ , à  $\theta$  fixé,  $r$  varie de  $r_< \stackrel{\text{def}}{=} \frac{z_0}{\cos\theta}$  à  $R$ , où  $z_0 = R \cos\theta_0$  :

$$V_{\text{calotte}} = \int_0^{\theta_0} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_{r_<}^R r^2 dr = 2\pi \int_0^{\theta_0} \sin\theta d\theta \frac{1}{3} \left(R^3 - \frac{z_0^3}{\cos^3\theta}\right) = \\ \frac{2\pi}{3} \left(R^3 - \frac{3}{2}z_0 R^2 + \frac{1}{2}z_0^3\right) .$$

Le volume  $V_{2\text{sph}}$  commun aux deux sphères de rayons  $k_>$  décalées de la distance  $q$  est donc :

$$V_{2\text{sph}} = 2 \times \frac{2\pi}{3} \left[ k_>^3 - \frac{3}{2} \frac{q}{2} k_>^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{q}{2}\right)^3 \right] \theta(k_> - \frac{q}{2}) ;$$

le volume est nul si la distance  $q$  entre les deux centres est supérieure à deux fois le rayon de chaque sphère, d'où la fonction  $\theta$  en facteur à droite. Sous forme adimensionnée :

$$V_{2\text{sph}} = \frac{4\pi}{3} k_>^3 \left(1 - \frac{3}{2}\kappa + \frac{1}{2}\kappa^3\right) \theta(1 - \kappa) ,$$

où  $\kappa \stackrel{\text{def}}{=} \frac{q}{2k_>}$ . Ceci permet de récrire l'intégrale  $W_{k_>}$  comme suit :

$$W_{k_>} = \int d^3 q \mathcal{V}(\vec{q}) \frac{4\pi}{3} k_>^3 \left(1 - \frac{3}{2}\kappa + \frac{1}{2}\kappa^3\right) \theta(1 - \kappa) . \quad (29.14)$$

## Choix du potentiel d'interaction

### Interaction à longue portée

1. Partant du potentiel de Yukawa, la limite  $\lambda \rightarrow 0$  de la transformée de Fourier du potentiel pour deux électrons ( $q_1 = q_2 = e$ ) est (voir (29.8))  $\mathcal{V}(\vec{k}) = \frac{4\pi e'^2}{k^2}$ . Avec ce choix, l'intégrale  $W_{k>}$  est (voir (29.14)) :

$$W_{k>} = \frac{4\pi}{3} k_{>}^3 4\pi e'^2 \int d^3 q \frac{1}{q^2} \left[ 1 - \frac{3}{2} \frac{q}{2k_{>}} + \frac{1}{2} \left( \frac{q}{2k_{>}} \right)^3 \right] \theta(1 - \frac{q}{2k_{>}}) =$$

$$\frac{1}{3} (4\pi)^3 e'^2 k_{>}^3 2k_{>} \int_0^1 \left( 1 - \frac{3}{2} x + \frac{1}{2} x^3 \right) dx = 2(2\pi)^3 e'^2 k_{>}^4 .$$

L'intégrale  $W = \int d^3 k_1 \int d^3 k_2 [\otimes]$  est donc  $W_{k_{F-}} + W_{k_{F+}}$ , soit  $2(2\pi)^3 e'^2 (k_{F+}^4 + k_{F-}^4)$ . Rétablissant la longueur  $r_s$  et le paramètre de polarisation  $\zeta$ , on trouve pour  $\Delta E$  :

$$\Delta E = -N \frac{e'^2}{2a_0} \frac{3}{4} \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{2/3} \frac{a_0}{r_s} \left[ (1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} \right] \quad (29.15)$$

Bien évidemment, l'énergie est une fonction paire de  $\zeta$ , que l'on se borne dans la suite à étudier sur  $[0, 1]$  ; avec  $\zeta = 0$ , on retrouve bien (II-29.24).

2. L'énergie totale par particule,  $\varepsilon$  est ainsi donnée par :

$$\varepsilon(\zeta) = \frac{e'^2}{2a_0} \left[ \left( \frac{a_0}{r_s} \right)^2 \frac{3}{10} \left( \frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} \left[ (1 + \zeta)^{5/3} + (1 - \zeta)^{5/3} \right] - \frac{a_0}{r_s} \frac{3}{4} \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{2/3} \left[ (1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} \right] \right]$$

ce que l'on peut écrire :

$$\left( \frac{e'^2}{2a_0} \right)^{-1} \varepsilon(\zeta) = C X^{-2} [f(\zeta) + f(-\zeta)]$$

avec  $f(\zeta) \stackrel{\text{def}}{=} (1 + \zeta)^{5/3} - C' X (1 + \zeta)^{4/3}$ ,  $X \stackrel{\text{def}}{=} \frac{r_s}{a_0}$ ,  $C \stackrel{\text{def}}{=} \frac{3}{10} \left( \frac{9\pi}{4} \right)^{2/3}$ ,  $C' \stackrel{\text{def}}{=} \frac{5}{2} \left( \frac{2}{3\pi^2} \right)^{2/3}$ .

3.  $r_s$  étant fixé, il s'agit d'étudier les variations de  $\varepsilon(\zeta)$ . La dérivée de  $f(\zeta)$  est :

$$f'(\zeta) = \frac{5}{3} (1 + \zeta)^{2/3} - \frac{4C'}{3} (1 + \zeta)^{1/3} = \frac{5}{3} \left[ (1 + \zeta)^{2/3} - 2 \left( \frac{2}{3\pi^2} \right)^{2/3} X (1 + \zeta)^{1/3} \right] ,$$

soit :

$$\frac{d}{d\zeta} [f(\zeta) + f(-\zeta)] = (1 + \zeta)^{2/3} - (1 - \zeta)^{2/3} - 2 \left( \frac{2}{3\pi^2} \right)^{2/3} X \left[ (1 + \zeta)^{1/3} - (1 - \zeta)^{1/3} \right] ;$$

cette dérivée s'annule si  $(1 + \zeta)^{2/3} - (1 - \zeta)^{2/3} = 2 \left( \frac{2}{3\pi^2} \right)^{2/3} X \left[ (1 + \zeta)^{1/3} - (1 - \zeta)^{1/3} \right]$  :

$$\left[ (1 + \zeta)^{1/3} - (1 - \zeta)^{1/3} \right] \left[ (1 + \zeta)^{1/3} + (1 - \zeta)^{1/3} - 2 \left( \frac{2}{3\pi^2} \right)^{2/3} X \right] = 0 .$$

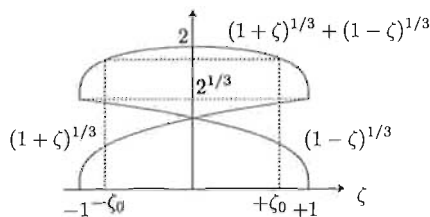


Figure 29.7: Graphe de la fonction apparaissant dans la dérivée de  $\varepsilon(\zeta)$ .

Outre la racine évidente  $\zeta = 0$ , on voit graphiquement (fig. 29.7) qu'il existe deux autres solutions symétriques  $\pm\zeta_0$  si  $2^{1/3} < 2\left(\frac{2}{3\pi^2}\right)^{2/3} X < 2$ , soit  $2^{-2/3}r_{s2} < r_s < r_{s2}$  avec  $r_{s2} \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{3\pi^2}{2}\right)^{2/3} a_0$ . Ce fait permet de d'analyser les différents cas.

- $2\left(\frac{2}{3\pi^2}\right)^{2/3} X < 2^{1/3}$ ,  $r_s < 2^{-2/3}r_{s2}$

C'est le cas (a) sur la figure 29.8 ; la dérivée de  $\varepsilon(\zeta)$  est toujours positive, l'état de plus basse énergie correspond à  $\zeta = 0$ , et est dénué de polarisation,  $N_+ = N_-$ .

- $2\left(\frac{2}{3\pi^2}\right)^{2/3} X = 2^{1/3}$ ,  $r_s = 2^{-2/3}r_{s2}$

Pour cette valeur précise (cas (b)), la dérivée, toujours positive pour  $\zeta \in ]0, 1[$ , s'annule aussi en  $\zeta = 1$ .

- $2^{1/3} < 2\left(\frac{2}{3\pi^2}\right)^{2/3} X < 2$ ,  $2^{-2/3}r_{s2} < r_s < r_{s2}$

Dans ces conditions,  $\varepsilon(\zeta)$  possède un maximum en  $\zeta_{\max} \in ]0, 1[$ , la question étant maintenant de savoir quelle est la plus basse des deux énergies  $\varepsilon(0)$  et  $\varepsilon(1)$ . Le point de bifurcation est celui où elles sont égales, soit si :

$$f(0) + f(0) = f(-1) + f(+1) ,$$

c'est-à-dire si  $2\left[1 - \frac{5}{2}\left(\frac{2}{3\pi^2}\right)^{2/3} X\right] = 2^{5/3} - \frac{5}{2}\left(\frac{2}{3\pi^2}\right)^{2/3} X 2^{4/3}$  ; cette égalité définit la valeur-seuil  $X_1 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{2}{5}\left(\frac{3\pi^2}{2}\right)^{2/3}(1 + 2^{1/3})$  et donc la valeur :

$$r_{s1} = \frac{2}{5}\left(\frac{3\pi^2}{2}\right)^{2/3}(1 + 2^{1/3}) a_0$$

Pour  $X > X_1$ ,  $\varepsilon(1) < \varepsilon(0)$  : l'état complètement polarisé est le plus bas, mais l'état non polarisé  $\zeta = 0$  reste stable tant que  $\varepsilon''(0) > 0$ . Notons, quoique ceci est d'un intérêt relatif, qu'il est possible de trouver analytiquement l'expression de  $\zeta_{\max}$ . En effet, ce nombre est la solution non nulle de :

$$(1 + \zeta)^{1/3} + (1 - \zeta)^{1/3} - \rho = 0 , \quad \rho \stackrel{\text{def}}{=} 2\frac{r_s}{r_{s2}} ;$$

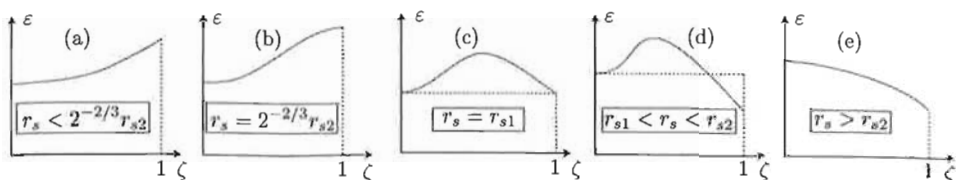


Figure 29.8: Pour l'interaction à longue portée, allure de  $\varepsilon(\zeta)$  selon les valeurs du paramètre  $r_s$ .

posant  $x = 1 + \zeta$ ,  $y = 1 - \zeta$ , les deux nombres  $x$  et  $y$  vérifient le système  $x + y = 2$ ,  $x^{1/3} + y^{1/3} = \rho$ , d'où :

$$2 = (x^{1/3} + y^{1/3})^3 - 3(xy)^{1/3}(x^{1/3} + y^{1/3}) = \rho^3 - 3\rho(xy)^{1/3} \iff xy = \left(\frac{\rho^3 - 2}{3\rho}\right)^3,$$

d'où  $1 - \zeta^2$  et enfin :

$$\zeta_{\max} = \left[1 - \left(\frac{\rho^3 - 2}{3\rho}\right)^3\right]^{1/2} = \left[1 - \left(\frac{4r_s^3 - r_{s2}^3}{3r_{s2}^2 r_s}\right)^3\right]^{1/2}.$$

On a  $\zeta_{\max} \simeq 1 - 4\left(\frac{r_s}{r_{s2}} - 2^{-2/3}\right)^3$  pour  $r_s \gtrsim 2^{-2/3} r_{s2}$  ; pour  $r_s \lesssim r_{s2}$ , on trouve  $\zeta_{\max} \simeq 3\left(1 - \frac{r_s}{r_{s2}}\right)^{1/2}$  : en fonction de  $r_s$ ,  $\zeta_{\max}$  varie typiquement comme le paramètre d'ordre d'une transition du second ordre au sens de Landau (voir fig. 29.9).

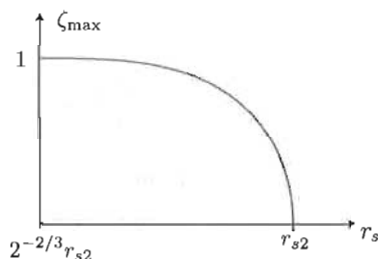


Figure 29.9: Variation de  $\zeta_{\max}$  en fonction du paramètre  $r_s$ .

Cette discussion permet de qualifier l'état fondamental, le critère étant de retenir la solution correspondant à l'énergie la plus basse, pas forcément extrémale puisque  $\zeta$  est borné (par 1). Pour  $r_s < r_{s1} \simeq 5,45 a_0$ , l'état  $\zeta = 0$  est le plus stable : l'état fondamental est non magnétisé ("paramagnétique"), mais, si  $r_s$  est compris entre  $2^{-2/3} r_{s1}$  et  $r_{s1}$ , la solution  $\zeta = 1$  existe et est métastable. Quand  $r_{s1} < r_s < r_{s2} \simeq 6,03 a_0$ , l'état le plus stable est  $\zeta = 1$ , correspondant à une magnétisation maximum ("ferromagnétique"), et il existe toujours une solution non magnétique, qui est métastable. Enfin, pour  $r_s > r_{s2}$ , seul l'état ferromagnétique est stable.

4. Ces conclusions peuvent être résumées par la variation de la polarisation  $\zeta$  en fonction de  $r_s$  (fig. 29.10, à gauche). Ce "paramètre d'ordre" est discontinu, et on peut tracer une boucle d'hystérésis. Noter que, quel que soit le paramètre de densité  $r_s$ , les deux solutions ont des énergies assez voisines (fig. 29.10, à droite).

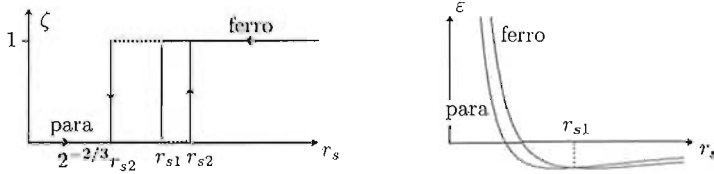


Figure 29.10: À gauche : variation en fonction de  $r_s$  de la polarisation pour l'interaction à longue portée ; les arcs métastables sont représentés en pointillés. À droite : variation de l'énergie des deux solutions para et ferro en fonction de  $r_s$ .

### Interaction à courte portée

Pour modéliser une interaction à courte portée, on prend  $V(\vec{r}) = g \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0} a_0^2 \delta(\vec{r})$ . La transformée de Fourier de la répulsion électronique est alors la simple constante  $\mathcal{V} = ge'^2 a_0^2$ , donnant la correction d'énergie au premier ordre  $\Delta E$  :

$$-\frac{L^3}{2(2\pi)^6} ge'^2 a_0^2 \int d^3 k_1 \int d^3 k_2 [\theta(k_{F+} - k_1) \theta(k_{F+} - k_2) + \theta(k_{F-} - k_1) \theta(k_{F-} - k_2)] .$$

Chaque intégrale triple donne le volume de la sphère de rayon  $k_{F\pm}$ , d'où :

$$\Delta E = -\frac{L^3}{2(2\pi)^6} ge'^2 a_0^2 \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 (k_{F+}^6 + k_{F-}^6) ;$$

compte tenu de  $\frac{4\pi}{3} k_{F\pm}^3 = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 N_{\pm}$ , il vient :

$$\Delta E = -\frac{ge'^2 a_0^2}{2L^3} (N_+^2 + N_-^2) = -\frac{ge'^2 a_0^2 N^2}{8L^3} [(1 + \zeta)^2 + (1 - \zeta)^2] .$$

Introduisant à nouveau le rayon  $r_s$ , on obtient :

$$\Delta E = -N \frac{e'^2}{2a_0} \frac{3g}{8\pi} \left(\frac{a_0}{r_s}\right)^3 (1 + \zeta^2) \quad (29.16)$$

noter une première différence majeure avec le cas longue portée : le terme d'échange varie maintenant comme  $r_s^{-3}$  et non plus en  $r_s^{-1}$  (voir (29.15)). Comme l'énergie cinétique est en  $r_s^{-2}$ , l'interaction de contact fait diverger l'énergie totale à  $-\infty$  aux grandes densités. Ainsi, selon la portée, les termes d'échange se comportent très différemment en fonction de la densité  $\rho_0 = \frac{N}{L^3} = \frac{3}{4\pi} r_s^{-3}$  :

$$|\Delta E_{\text{Coulomb}}| \propto \rho_0^{1/3} , \quad |\Delta E_{\text{Dirac}}| \propto \rho_0$$

On en déduit l'énergie par particule :

$$\varepsilon(\zeta) = \frac{e'^2}{2a_0} \left[ \left( \frac{a_0}{r_s} \right)^2 \frac{3}{10} \left( \frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} [(1+\zeta)^{5/3} + (1-\zeta)^{5/3}] - \left( \frac{a_0}{r_s} \right)^3 \frac{3g}{8\pi} (1+\zeta^2) \right],$$

soit :

$$\left( \frac{e'^2}{2a_0} \right)^{-1} \varepsilon(\zeta) = C X^{-2} \left[ (1+\zeta)^{5/3} + (1-\zeta)^{5/3} - \frac{C''}{X} (1+\zeta^2) \right]$$

avec toujours  $X = \frac{r_s}{a_0}$  et  $C = \frac{3}{10} \left( \frac{9\pi}{4} \right)^{2/3}$ , et de plus  $C'' \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{5g}{4\pi} \left( \frac{4}{9\pi} \right)^{2/3}$ . Le(s) zéro(s) de la dérivée de  $\varepsilon(\zeta)$  est(ont) donné(s) par :

$$F(\zeta) \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{5}{3} (1+\zeta)^{2/3} - \frac{5}{3} (1-\zeta)^{2/3} = 2 \frac{C''}{X} \zeta,$$

c'est-à-dire par l'abscisse de l'intersection du graphe de  $F(\zeta)$  avec la droite  $2 \frac{C''}{X} \zeta$  (voir fig. 29.11).

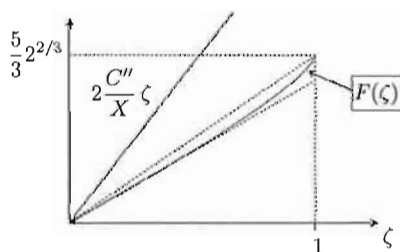


Figure 29.11: Détermination graphique des zéros de la dérivée de  $\varepsilon(\zeta)$  pour le potentiel à courte portée.

Si  $X$  est petit, le seul point d'intersection est en  $\zeta = 0$  ; quand  $X$  augmente, la droite se rabat vers l'horizontale et une autre intersection se produit en  $\zeta = 1$  si  $2 \frac{C''}{X} = \frac{5}{3} 2^{2/3}$ , soit si  $r_s = \frac{3g}{2\pi} \left( \frac{2}{9\pi} \right)^{2/3} a_0 \stackrel{\text{déf}}{=} r'_{s1} \simeq 0,082 g a_0$ . Quand  $r_s$  continue à augmenter, l'abscisse d'intersection décroît et se rapproche de zéro, valeur atteinte au moment où la pente de la droite est égale à  $F'(0) = \frac{20}{9}$  ; ceci se produit quand  $2 \frac{C''}{X} = \frac{20}{9}$ , soit si  $r_s = \frac{9g}{8\pi} \left( \frac{4}{9\pi} \right)^{2/3} \stackrel{\text{déf}}{=} r'_{s2} \simeq 0,097 g a_0$ .

Tant que  $r_s < r'_{s1}$ , la plus basse valeur de l'énergie est en  $\zeta = 1$  (voir fig. 29.12, cas (a)) : l'état est complètement polarisé ; lorsque  $r_s$  dépasse  $r'_{s1}$  mais reste inférieur à  $r'_{s2}$ , un minimum apparaît en  $\zeta_{\min} < 1$  (cas (c)) : la polarisation reste finie mais n'est plus totale. Enfin, au-delà de  $r'_{s2}$ , le minimum est en  $\zeta = 0$  : la polarisation est nulle.

Avec ces résultats, on peut tracer le paramètre d'ordre fixant la polarisation en fonction du paramètre de densité  $r_s$  (voir fig. 29.13, à gauche) : la polarisation

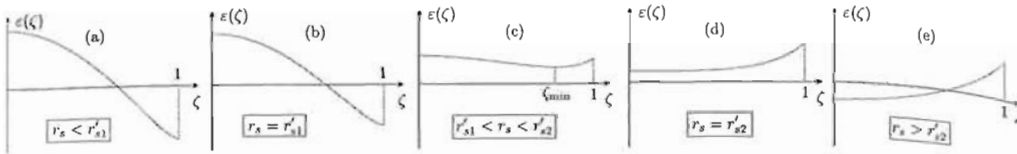


Figure 29.12: Variations de  $\varepsilon(\zeta)$  pour le potentiel à courte portée selon les valeurs du paramètre  $r_s$ .

est maintenant continue et il n'y a pas d'hystérésis. Comme déjà noté, une autre différence majeure avec le cas longue portée est la variation de l'énergie des deux types de solutions en fonction de  $r_s$  ; notamment, la hiérarchie des énergies est inversée : l'état de plus basse énergie aux faibles densités est maintenant l'état paramagnétique. De surcroît, il n'existe pas de minimum (voir fig. 29.13, à droite), l'énergie tendant vers  $-\infty$  pour les grandes densités. On a déjà noté la dépendance  $\propto r_s^{-3}$  de la correction  $\Delta E$ , qui est une conséquence immédiate de caractère extrême de l'interaction de contact ; de plus, comme dans le modèle du *jellium*, et dans le traitement perturbatif adopté, seuls compte finalement la correction d'échange (toujours négative), il était prévisible que l'énergie diverge vers  $-\infty$  à très haute densité.

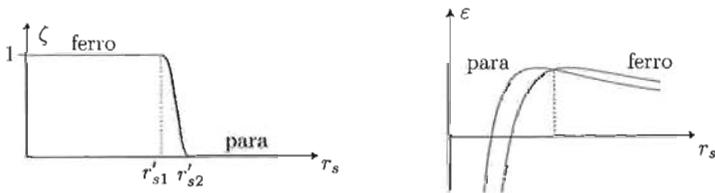


Figure 29.13: À gauche : diagramme de phase pour l'interaction de contact ; le "paramètre d'ordre" est maintenant continu. À droite : variation de l'énergie des deux solutions para ( $\varepsilon(0)$ ) et ferro ( $\varepsilon(1)$ ) en fonction de  $r_s$ .

On retiendra l'importance de la portée des interactions pour la nature de l'état fondamental, pour une densité donnée, tout en gardant à l'esprit que les résultats ci-dessus ont été obtenus par un traitement naïf de la répulsion entre électrons.

## 29.4 Diffusion de neutrons par un gaz diatomique

Un faisceau de neutrons de vecteur d'onde  $\vec{k}_i$  est diffusé élastiquement par un gaz diatomique enfermé dans un conteneur cubique de côté  $L$ . On désigne par  $\vec{d}_i$  l'axe nucléaire de la molécule  $i$  ( $1 \leq i \leq N$ ), dont l'un des noyaux est repéré par le vecteur  $\vec{R}_i$ , par  $\vec{q}$  le transfert de moment, et on se place dans l'approximation de Born.

- En délaissant la diffusion vers l'avant, montrer que l'intensité de diffusion est proportionnelle à  $N \langle |F(\vec{q})|^2 \rangle$ , où  $F(\vec{q})$  est le facteur de structure d'une molécule, et où les  $\langle \dots \rangle$  désignent une moyenne sur les orientations de celle-ci.
- En déduire la réponse du gaz en fonction de l'angle  $\theta$  de diffusion.

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

Un faisceau de neutrons de vecteur d'onde  $\vec{k}_i$  est diffusé élastiquement par un gaz diatomique enfermé dans un conteneur cubique de côté  $L$ . On désigne par  $\vec{d}_i$  l'axe nucléaire de la molécule  $i$  ( $1 \leq i \leq N$ ), dont l'un des noyaux est repéré par le vecteur  $\vec{R}_i$ , par  $\vec{q}$  le transfert de moment, et on se place dans l'approximation de Born.

- Pour une seule molécule AB, l'amplitude de diffusion est de la forme :

$$S_j(\vec{q}) = [\tilde{F}_A(\vec{q}) + \tilde{F}_B(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{d}_j}] e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} \equiv F_j(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} ,$$

où  $\vec{R}_j$  est la position de la molécule, et  $F(\vec{q})$  son facteur de structure.

- Pour le gaz de  $N$  molécules, l'amplitude de diffusion totale est :

$$S(\vec{q}) = \sum_{j=1}^N [\tilde{F}_A(\vec{q}) + \tilde{F}_B(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{d}_j}] e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} .$$

L'intensité diffusée est proportionnelle à  $|S(\vec{q})|^2$ , qui s'écrit :

$$|S(\vec{q})|^2 = \sum_{j, j'=1}^N S_j(\vec{q}) S_{j'}^*(\vec{q}) = N \left[ 1 + \sum_j \frac{1}{N} \sum_{j'} [S_j(\vec{q}) S_{j'}^*(\vec{q}) - 1] \right] ;$$

pour  $N \gg 1$ , le terme  $\frac{1}{N} \sum_{j'}$  reconstitue la moyenne sur les positions et les orientations des molécules du gaz, d'où :

$$|S(\vec{q})|^2 = N \left[ 1 + \sum_j \left( \langle S_j(\vec{q}) S_{j'}^*(\vec{q}) \rangle - \frac{1}{N} \right) \right] = N \sum_j \langle S_j(\vec{q}) S_{j'}^*(\vec{q}) \rangle .$$

Cette dernière moyenne est  $\langle S_j(\vec{q}) S_{j'}^*(\vec{q}) \rangle = \langle F_j(\vec{q}) F_{j'}^*(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_{j'}} \rangle$  ; l'hypothèse du chaos moléculaire au sein du gaz à l'équilibre assure que les positions des différentes molécules ne sont pas corrélées entre elles, et qu'il n'y a pas de corrélation entre la position et l'orientation d'une molécule. Dès lors, le produit des moyennes se factorise ; pour  $j' \neq j$  :

$$\langle S_j(\vec{q}) S_{j'}^*(\vec{q}) \rangle = \langle F_j(\vec{q}) \rangle \langle e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} \rangle \langle F_{j'}^*(\vec{q}) \rangle \langle e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_{j'}} \rangle .$$

La valeur moyenne de  $\langle e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_j} \rangle$  est :

$$\langle e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_j} \rangle = \int d^3r \frac{1}{L^3} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}} = \frac{1}{L^3} \int_0^L R^2 dR \int_0^\pi 2\pi \sin \theta d\theta e^{iqR \cos \theta} = \frac{4\pi}{qL} \int_0^L R dR \sin qR = \frac{4\pi}{qL} \left( \frac{\sin qL}{q^2 L^2} - \frac{\cos L}{qL} \right) \equiv \frac{4\pi}{qL} j_1(qL) ,$$

où  $j_1$  est une fonction de Bessel sphérique. Comme  $L$  est aussi grand que l'on veut, ce terme est l'origine de la diffusion vers l'avant, les autres termes  $j' = j$  contenant la réponse spécifique du gaz :

$$|S(\vec{q})|^2 = N \sum_j \langle S_j(\vec{q}) S_j^*(\vec{q}) \rangle + \text{diffusion vers l'avant} .$$

Seul le premier terme contient de l'information sur le gaz, et est désormais exclusivement considéré ; il s'écrit :

$$N \langle S_j(\vec{q}) S_j^*(\vec{q}) \rangle = N \langle F_j(\vec{q}) F_j^*(\vec{q}) \rangle \equiv N \langle |F_j(\vec{q})|^2 \rangle$$

la valeur moyenne étant bien évidemment indépendante de la molécule considérée, notée simplement  $\langle |F(\vec{q})|^2 \rangle$  dans la suite.

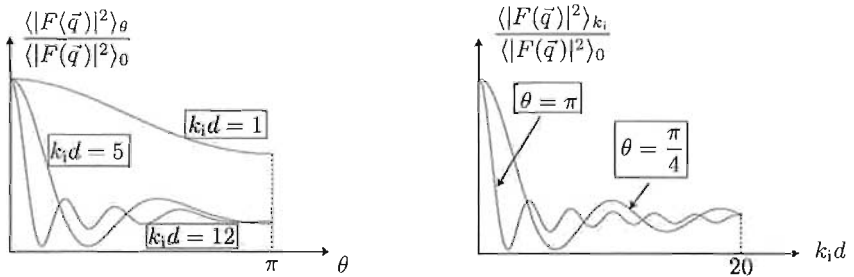


Figure 29.14: Diffusion élastique (dans l'approximation de Born) pour un gaz diatomique. À gauche : réponse en fonction de l'angle de diffusion, chaque courbe étant affectée de la valeur de  $k_i d$ . À droite : réponse en diagonale et vers l'arrière en fonction du module du vecteur d'onde des neutrons. Dans tous les cas, la structure de la réponse (présente si  $k_i \sim \frac{2\pi}{d}$ ) permet de remonter à la longueur de liaison  $d$ .

- En prenant pour chaque atome de la molécule une interaction de contact du genre pseudo-potential de Fermi (voir éq. (II-29.46)), caractérisé par la longueur de diffusion  $b_I$  ( $I = A, B$ ), la première approximation de Born donne :

$$\tilde{F}_I(\vec{q}) = -\frac{M_n}{2\pi\hbar^2} \int d^3r \frac{2\pi\hbar^2}{M_n} b \delta(\vec{r}) = -b_I \in \mathbb{R} ,$$

d'où  $\langle |F(\vec{q})|^2 \rangle = \langle b_A^2 + b_B^2 + 2b_A b_B \cos \vec{q}\cdot\vec{d} \rangle$  ; la moyenne de  $\cos \vec{q}\cdot\vec{d}$  est :

$$\langle \cos \vec{q}\cdot\vec{d} \rangle = \Re \langle e^{i\vec{q}\cdot\vec{d}} \rangle = \Re \int_0^\pi 2\pi \sin \theta d\theta e^{iqd \cos \theta} = \frac{4\pi}{qd} \sin qd ,$$

donnant  $\langle |F(\vec{q})|^2 \rangle = b_A^2 + b_B^2 + 8\pi b_A b_B \frac{\sin qd}{qd}$  et, finalement :

$$\langle |F(\vec{q})|^2 \rangle = b_A^2 + b_B^2 + 4\pi b_A b_B \frac{\sin(2k_i d \sin \frac{\theta}{2})}{k_i d \sin \frac{\theta}{2}}$$

où  $k_i$  est le module du vecteur d'onde des neutrons incidents (et diffusés puisque la diffusion est supposée élastique).



# Électrons dans un cristal

## 30.1 Modification de la sphère de Fermi pour un alcalin

Les alcalins (un électron de conduction par atome) cristallisent dans le système cubique centré (CC). Dans toute la suite,  $N$  est le nombre d'électrons quasi-libres,  $V$  est le volume de l'échantillon sur lequel sont définies les conditions cycliques de Born - von Kármán ; par ailleurs, on se place à température nulle.

### Préliminaires

1. Soit  $k_F^0$  le module du vecteur d'onde de Fermi calculé pour des électrons libres. Donner l'expression de  $k_F^0$  en fonction de  $N$  et  $V$ . Quelle est l'énergie de Fermi  $\varepsilon_F^0$  correspondante ?
2. Préciser le réseau réciproque,  $\tilde{\mathcal{B}}$ . On rappelle que si  $a$  désigne le côté de la maille cubique conventionnelle du réseau direct  $\mathcal{B}$ , la longueur du côté de la maille conventionnelle de  $\tilde{\mathcal{B}}$  est égale à  $4\pi/a$ .
3. Soit  $\Gamma$  le centre de la maille de Wigner - Seitz de  $\tilde{\mathcal{B}}$  (première zone de Brillouin) et  $N$  l'un des douze plus proches voisins de  $\Gamma$ . Calculer la longueur  $\Gamma N$ . Dans toute la suite, on désigne par  $\vec{K}$  le vecteur  $\overline{\Gamma N}$ .
4. En déduire que la sphère de Fermi des électrons libres ne coupe pas le plan de Bragg associé à  $\vec{K}$ . Illustrer ceci par un schéma aussi explicite que possible.

## Modification de la sphère libre

En raison du potentiel périodique (supposé faible), la loi de dispersion libre  $\varepsilon^0(\vec{k})$  :

$$\varepsilon^0(\vec{k}) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \quad (30.1)$$

est modifiée près des plans de Bragg. Au voisinage du seul plan de Bragg de  $\vec{K}$ , l'approximation des électrons presque libres donne les deux bandes :

$$\varepsilon_{\pm}(\vec{k}) = \Sigma(\vec{k}) \pm \left[ [\Delta(\vec{k})]^2 + |\mathcal{V}(\vec{K})|^2 \right]^{1/2}, \quad (30.2)$$

où :

$$\Sigma(\vec{k}) = \frac{1}{2} [\varepsilon^0(\vec{k}) + \varepsilon^0(\vec{K} - \vec{k})], \quad \Delta(\vec{k}) = \frac{1}{2} [\varepsilon^0(\vec{k}) - \varepsilon^0(\vec{K} - \vec{k})], \quad (30.3)$$

et où  $\mathcal{V}(\vec{K})$  est la composante de Fourier pertinente du potentiel de réseau. Dans la suite, on calculera en coordonnées sphériques (angles  $\theta$  et  $\phi$ ) en prenant l'axe Oz dirigé suivant  $\vec{K}$ .

1. Calculer  $\Sigma(\vec{k})$  et  $\Delta(\vec{k})$  en fonction de<sup>1</sup>  $k$ ,  $K$  et  $\theta$ .
2. S'agissant de trouver la surface de Fermi modifiée par le petit potentiel périodique, quel signe doit-on choisir dans l'expression (30.2) ? Dans la suite, on désigne simplement par  $\varepsilon(\vec{k})$  la branche ainsi retenue et on suppose que  $k < \frac{K}{2}$ .
3. La surface d'énergie constante donnée  $\varepsilon_F$  a formellement pour équation :

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_F. \quad (30.4)$$

Expliciter cette relation en retenant les termes d'ordre 2 en  $|\mathcal{V}(\vec{K})|$  au plus. Montrer qu'elle peut s'écrire :

$$k = \sqrt{\frac{2m\varepsilon_F}{\hbar^2}} \left[ 1 + f(\theta) \frac{m|\mathcal{V}(\vec{K})|^2}{\hbar^2 K^2 \varepsilon_F^0} \right] \quad (30.5)$$

où  $f$  est une fonction sans dimension de la forme :

$$f(\theta) = \frac{1}{1 - C \cos \theta}, \quad C = 2 \frac{\sqrt{2m\varepsilon_F^0}}{\hbar K} < 1. \quad (30.6)$$

Décrire qualitativement les modifications par rapport à la sphère libre de Fermi.

4. Le niveau de Fermi,  $\varepsilon_F$ , s'obtient par l'équation :

$$2 \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon(\vec{k})) = \frac{N}{V}, \quad (30.7)$$

où  $\Theta(x)$  est la fonction échelon-unité. D'où vient le facteur 2 au premier membre ?

<sup>1</sup> $k$  désigne le module de  $\vec{k}$ , etc.



4. Le réseau direct étant CC, la maille conventionnelle contient 2 atomes : la densité  $\frac{N}{V}$  est donc égale à  $\frac{2}{a^3}$  : le vecteur d'onde de Fermi a pour longueur  $k_F^0 = (6\pi^2)^{1/3} \frac{1}{a}$ , qui est plus petite que  $\Gamma N/2$  puisque  $6 < 2^{3/2}\pi \simeq 8,9$  : la sphère de Fermi ne coupe donc pas le plan de Bragg de  $\vec{K}$  et est tout entière largement à l'intérieur de la maille de Wigner - Seitz (voir fig. 30.1).

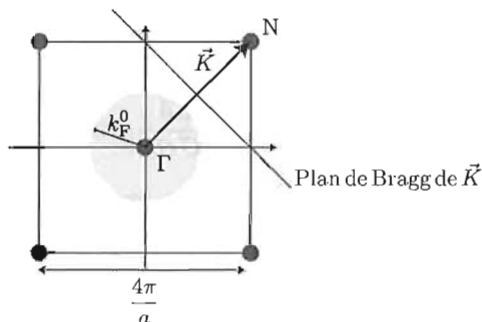


Figure 30.1: Représentation plane à l'intérieur la maille de Wigner - Seitz d'un alcalin. La sphère libre de Fermi a un rayon plus petit que la distance du centre de la maille à l'une de ses faces. La maille de Wigner - Seitz est en réalité un dodécaèdre régulier.

### Modification de la sphère libre

Au voisinage du seul plan de Bragg de  $\vec{K}$ , l'approximation des électrons presque libres donne les deux bandes écrites dans l'équation (30.2).

1. En raison des définitions rappelées, et en prenant l'axe Oz dirigé suivant  $\vec{K}$ , on a :

$$\Sigma(\vec{k}) = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{2m} [\vec{k}^2 + (\vec{K} - \vec{k})^2] = \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 + \frac{K^2}{2} - kK \cos \theta) ,$$

$$\Delta(\vec{k}) = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{2m} [\vec{k}^2 - (\vec{K} - \vec{k})^2] = \frac{\hbar^2}{2m} (-\frac{K^2}{2} + kK \cos \theta) .$$

2. La surface de Fermi modifiée par le petit potentiel périodique s'obtient en prenant évidemment le signe  $-$  dans l'expression (30.2). Dans la suite, on désigne simplement par  $\varepsilon(\vec{k})$  la branche ainsi retenue et on suppose que  $k < \frac{K}{2}$ .
3.  $\varepsilon(\vec{k})$  se développe suivant :

$$\frac{2m}{\hbar^2} \varepsilon(\vec{k}) = k^2 + \frac{K^2}{2} - kK \cos \theta - \sqrt{(kK \cos \theta - \frac{K^2}{2})^2 + (\frac{2m|\mathcal{V}(\vec{K})|}{\hbar^2})^2} =$$

$$k^2 + \frac{K^2}{2} - kK \cos \theta - |kK \cos \theta - \frac{K^2}{2}| \left[ 1 + \frac{1}{2} \frac{(2m|\mathcal{V}(\vec{K})|/\hbar^2)^2}{(kK \cos \theta - \frac{K^2}{2})^2} + \dots \right].$$

La quantité à l'intérieur de la valeur absolue en facteur étant négative puisque  $k < \frac{K}{2}$ , il reste :

$$\frac{2m}{\hbar^2} \varepsilon(\vec{k}) = k^2 - \frac{1}{2} \frac{(2m|\mathcal{V}(\vec{K})|/\hbar^2)^2}{\frac{K^2}{2} - kK \cos \theta} + \dots$$

La surface de Fermi est définie par l'égalité  $\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_F$ , soit :

$$k^2 - \frac{1}{2} \frac{(2m|\mathcal{V}(\vec{K})|/\hbar^2)^2}{\frac{K^2}{2} - kK \cos \theta} + \dots = \frac{2m}{\hbar^2} \varepsilon_F.$$

S'agissant de trouver la loi de dispersion à l'ordre le plus bas, on peut remplacer  $k$  au dénominateur par  $\sqrt{2m\varepsilon_F^0/\hbar^2}$ , d'où :

$$k^2 - \frac{1}{2} \frac{(2m|\mathcal{V}(\vec{K})|/\hbar^2)^2}{\frac{K^2}{2} - \sqrt{2m\varepsilon_F^0/\hbar^2} K \cos \theta} + \dots = \frac{2m}{\hbar^2} \varepsilon_F,$$

d'où l'on tire l'expression de  $k$ , que l'on peut mettre sous la forme :

$$k \simeq \sqrt{\frac{2m\varepsilon_F}{\hbar^2}} \left[ 1 + \frac{1}{1 - [2/(\hbar K)] \sqrt{2m\varepsilon_F^0} \cos \theta} \frac{2m|\mathcal{V}(\vec{K})|^2}{\hbar^2 K^2 \varepsilon_F^0} \right]^{1/2},$$

soit :

$$k \simeq k_F \left[ 1 + f(\theta) \frac{m|\mathcal{V}(\vec{K})|^2}{\hbar^2 K^2 \varepsilon_F^0} \right] \equiv k_F [1 + \Delta(\theta)]$$

avec :

$$k_F \stackrel{\text{déf}}{=} \sqrt{\frac{2m\varepsilon_F}{\hbar^2}}, \quad f(\theta) \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{1}{1 - C \cos \theta}, \quad C = 2 \frac{\sqrt{2m\varepsilon_F^0}}{\hbar K} \equiv \frac{k_F^0}{K/2} = \frac{6^{1/3}}{\pi^{1/3} \sqrt{2}} < 1.$$

L'écart à la sphère libre de Fermi  $k = k_F$  est décrit par le terme complémentaire de 1 dans le crochet et fait apparaître une déformation angulaire d'autant plus grande que l'angle  $\theta$  est petit, c'est-à-dire que  $\vec{k}$  est proche de  $\vec{K}$ , comme attendu (voir fig. 30.2) ; on retiendra l'image : le plan de Bragg "aspire" la sphère libre et provoque une boursoufflure de celle-ci. Noter que l'inégalité  $C < 1$  assure que la fonction  $f(\theta)$  n'a pas de singularité ( $\theta$  est réel).

4. Le niveau de Fermi,  $\varepsilon_F$ , est fixé par l'égalité  $2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon(\vec{k})) = \frac{N}{V}$  où  $\Theta(x)$  est la fonction échelon-unité ; le facteur 2 provient des deux possibilités de spin : chaque petit cube fixant  $\vec{k}$  à  $\frac{2\pi}{L}$  près, donc l'orbitale  $\phi_{\vec{k}}$ , on peut mettre deux électrons de spins opposés pour fabriquer la spin-orbitale  $|\psi_{\vec{k}}\rangle = \phi_{\vec{k}} \otimes |\pm\rangle$ .

5. L'égalité fixant le niveau de Fermi  $\varepsilon_F$  s'explicité comme suit :

$$\frac{1}{4\pi^3} \int_0^{+\infty} k^2 dk \int_0^\pi 2\pi \sin \theta d\theta \times \begin{cases} 1 & \text{si } k \leq k_{\max}(\theta) \\ 0 & \text{autrement} \end{cases} = \frac{N}{V},$$

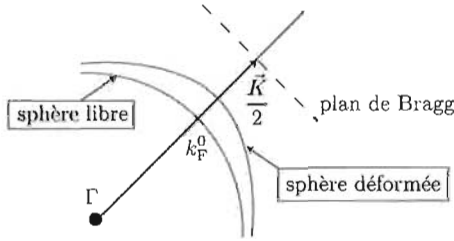


Figure 30.2: Déformation de la sphère libre quand  $\vec{k}$  est au voisinage de  $\frac{\vec{K}}{2}$ .

où  $k_{\max}(\theta) \stackrel{\text{déf}}{=} k_F[1 + \Delta(\theta)]$ . L'intégration sur  $k$  est immédiate et on obtient :

$$\frac{1}{6\pi^2} \int_0^\pi \sin \theta d\theta k_{\max}^3(\theta) = \frac{N}{V} .$$

En restant toujours au même ordre perturbatif vis-à-vis du (petit) potentiel périodique,  $[1 + \Delta(\theta)]^3 \simeq 1 + 3\Delta(\theta)$ , d'où :

$$\frac{1}{6\pi^2} \left( \frac{2m\varepsilon_F}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left[ 2 + 3 \frac{m|\mathcal{V}(\vec{K})|^2}{\hbar^2 K^2 \varepsilon_F^0} \int_0^\pi \frac{\sin \theta}{1 - C \cos \theta} d\theta \right] = \frac{N}{V} ,$$

le 2 dans le crochet venant de  $\int_0^\pi \sin \theta d\theta$ , ou encore :

$$\boxed{\frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m\varepsilon_F}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left[ 1 + \frac{3m|\mathcal{V}(\vec{K})|^2}{2\hbar^2 K^2 \varepsilon_F^0} I \right] = \frac{N}{V}}$$

où  $I \stackrel{\text{déf}}{=} \int_0^\pi \frac{\sin \theta}{1 - C \cos \theta} d\theta$ .

6. En l'absence de potentiel périodique (ordre zéro), on a  $\frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m\varepsilon_F^0}{\hbar^2} \right)^{3/2} = \frac{N}{V}$  ; faisant le rapport membre à membre, il vient :

$$\left( \frac{\varepsilon_F}{\varepsilon_F^0} \right)^{3/2} \left[ 1 + \frac{3}{2} \frac{m|\mathcal{V}(\vec{K})|^2}{\hbar^2 K^2 \varepsilon_F^0} I \right] = 1 ,$$

soit, toujours au plus bas ordre :

$$\boxed{\varepsilon_F = \left[ 1 - \frac{m|\mathcal{V}(\vec{K})|^2}{\hbar^2 K^2 \varepsilon_F^0} I \right] \varepsilon_F^0}$$

L'intégrale  $I$  vaut :

$$\int_0^\pi \frac{\sin \theta}{1 - C \cos \theta} d\theta = \frac{1}{C} \ln(1 - C \cos \theta) \Big|_0^\pi = \frac{1}{C} \ln \frac{1 + C}{1 - C} = \frac{K}{2k_F^0} \ln \frac{K + 2k_F^0}{K - 2k_F^0} ,$$

d'où la variation du niveau de Fermi tant qu'un seul plan de Bragg est en jeu :

$$\boxed{\varepsilon_F - \varepsilon_F^0 = - \frac{|\mathcal{V}(\vec{K})|^2}{4\varepsilon_F^0} \frac{k_F^0}{K} \ln \frac{K + 2k_F^0}{K - 2k_F^0}}$$

Le réseau réciproque  $\tilde{\mathcal{B}}$  est un CFC, où chaque nœud possède 12 voisins ; il y a donc, compte tenu de la symétrie cubique, 12 plans de Bragg délimitant la maille de Wigner - Seitz de  $\tilde{\mathcal{B}}$  (la première zone de Brillouin est un dodécaèdre régulier). Chacun de ces plans provoque le même déplacement du niveau de Fermi, de sorte qu'en définitive la variation totale est :

$$\varepsilon_F - \varepsilon_F^0 = -3 \frac{|\mathcal{V}(\vec{K})|^2}{\varepsilon_F^0} \frac{k_F^0}{K} \ln \frac{K + 2k_F^0}{K - 2k_F^0}$$

ou encore :

$$\frac{\Delta\varepsilon_F}{\varepsilon_F^0} = -\frac{3}{2} \frac{6^{1/3}}{\sqrt{2}\pi^{1/3}} \ln \frac{2^{1/2}\pi^{1/3} + 6^{1/3}}{2^{1/2}\pi^{1/3} - 6^{1/3}} \left( \frac{|\mathcal{V}(\vec{K})|}{\varepsilon_F^0} \right)^2 \simeq -3,590 \left( \frac{|\mathcal{V}(\vec{K})|}{\varepsilon_F^0} \right)^2$$

## 30.2 Modulation de l'énergie de site pour un réseau en liaisons fortes

On considère un réseau unidimensionnel de paramètre de maille  $a$ , traité en liaisons fortes, où l'énergie atomique varie d'un site à l'autre. Le Hamiltonien d'un électron se déplaçant sur le réseau est écrit sous la forme  $H = H_0 + V$  avec :

$$H_0 = -t \sum_n (|n+1\rangle\langle n| + |n\rangle\langle n+1|) \quad (t > 0), \quad V = \sum_n v_n |n\rangle\langle n|. \quad (30.12)$$

Les états  $\{|n\rangle\}_n$  sont des états atomiques se déduisant tous les uns des autres par translation ;  $|n\rangle$  est l'état localisé autour du site d'abscisse  $x = na$  ; les états  $\{|n\rangle\}_n$  sont supposés orthonormalisés ( $\langle n|n'\rangle = \delta_{nn'}$ ). Le cas échéant, on prendra en compte des conditions cycliques avec  $N$  sites.

La modulation de l'énergie de site est une onde plane d'amplitude  $v_0$  et de nombre d'onde  $\kappa$  :

$$v(x) = v_0 \cos \kappa x, \quad \kappa = \frac{2\pi}{va}. \quad (30.13)$$

où  $v$  et  $v_0$  sont des quantités positives.  $v_n$  désigne la valeur de  $v(x)$  au point  $x = na$ .

### États de Bloch

1. Quelle différence qualitative existe-t-il entre le cas  $v \in \mathbb{N}^*$  ou rationnel, et  $v$  irrationnel ?
2. Dans le cas où  $v = p \in \mathbb{N}^*$ , dessiner une maille élémentaire du réseau.
3. Dans cette question, on ne considère que  $H_0$  et on introduit les  $N$  états :

$$|\psi_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{inka} |n\rangle, \quad -\frac{\pi}{a} < k < +\frac{\pi}{a}. \quad (30.14)$$

- (a) Soit  $\mathcal{T}_m$  l'opérateur associé à la translation  $ma$ . Combien vaut  $\mathcal{T}_m|n\rangle$  ? Trouver  $\mathcal{T}_m|\psi_k\rangle$ .
- (b) En déduire que  $|\psi_k\rangle$  est propre de  $H_0$  et donner l'expression de la valeur propre correspondante,  $\varepsilon^{(0)}(k)$ .

### Cas particulier $p = 2$

Dans cette partie, on choisit  $p = 2$ .

1. Quelle est une maille primitive ?
2. On pose :

$$|\psi_{k,0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{inka} |n\rangle, \quad |\psi_{k,1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n (-1)^n e^{inka} |n\rangle \quad (30.15)$$

où  $k$  est dans l'intervalle  $[-\frac{\pi}{2a}, +\frac{\pi}{2a}]$ . Calculer  $\mathcal{T}_m|\psi_{k,r}\rangle$ . Qu'en déduit-on pour l'élément de matrice  $\langle\psi_{k,r}|H|\psi_{k',r'}\rangle$  quand  $k \neq k'$  ?

3. (a) Utiliser les résultats obtenus précédemment pour écrire  $H_0|\psi_{k,r}\rangle$  ( $r = 0, 1$ ).
- (b) Calculer  $V|\psi_{k,r}\rangle$  ( $r = 0, 1$ ).
4. En déduire la matrice  $2 \times 2$  représentant  $H$  dans le sous-espace  $|\psi_{k,r}\rangle$ ,  $r = 0, 1$ .
5. Trouver les valeurs propres de  $H$ ,  $\varepsilon_r(k)$ , avec  $\varepsilon_0(k) < \varepsilon_1(k)$ . En déduire les lois de dispersion dans l'intervalle  $[-\frac{\pi}{2a}, +\frac{\pi}{2a}]$  et les représenter graphiquement.
6. L'état propre associé à  $\varepsilon_0(k)$  est noté :

$$|\Phi_{k,0}\rangle = \cos \theta_k |\psi_{k,0}\rangle - \sin \theta_k |\psi_{k,1}\rangle. \quad (30.16)$$

Donner l'expression de  $\tan \theta_k$ .

7. En déduire l'expression de l'état propre  $|\Phi_{k,1}\rangle$  associé à  $\varepsilon_1(k)$ .

### Cas $p$ entier et $p \geq 3$

Dans la suite,  $p$  est un entier positif  $\geq 3$ . On définit les  $p$  vecteurs :

$$|\psi_{k,r}\rangle \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \alpha_r^n e^{inka} |n\rangle, \quad -\frac{\pi}{pa} < k < +\frac{\pi}{pa}, \quad (30.17)$$

où les  $\alpha_r$  sont les racines  $p^{\text{es}}$  de l'unité :

$$\alpha_r = e^{ir\frac{2\pi}{p}} \quad (r = 0, 1, 2, \dots, p-1). \quad (30.18)$$



## États de Bloch

1. Si  $\nu = p \in \mathbb{N}^*$ , la perturbation introduit une nouvelle (plus petite) période spatiale  $pa$ , mais ne ruine pas la symétrie de translation, de sorte que toutes les propriétés liées à cette symétrie persistent, avec cette nouvelle période, même en présence de  $V$ . La même périodicité subsiste si  $\nu$  est un rationnel  $\frac{p}{q}$ .  
En revanche, si  $\nu$  est irrationnel, toute symétrie de translation est brisée.
2. Quand  $\nu = p \in \mathbb{N}^*$ , une maille s'étend sur  $p$  sites du réseau non perturbé.

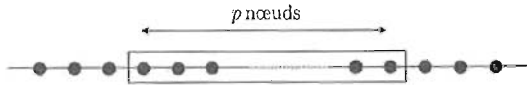


Figure 30.3: Maille élémentaire lorsque la perturbation a pour période spatiale  $pa$ .

3. Dans cette question, on ne considère que  $H_0$  et on introduit les  $N$  états de Bloch  $|\psi_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{in ka} |n\rangle$  ( $-\frac{\pi}{a} < k < +\frac{\pi}{a}$ ).

(a) Par définition, si  $\phi_n(x)$  est la représentation- $q$  du ket  $|n\rangle$ , on a :

$$\mathcal{T}_m \phi_n(x) = \phi_n(x - ma) \equiv \phi_0(x - (m+n)a) ,$$

le résultat de l'opérateur de translation étant une fonction décalée en bloc (sans déformation) de  $ma$ , d'où  $\mathcal{T}_m |n\rangle = |n+m\rangle$ . Avec la définition de  $|\psi_k\rangle$  :

$$\mathcal{T}_m |\psi_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{in ka} |n+m\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-imka} \sum_{n'} e^{in' ka} |n'\rangle \equiv e^{-imka} |\psi_k\rangle .$$

(b) Comme  $H_0$  commute avec tous les opérateurs de translation, on a :

$$\langle \psi_k | [H_0, \mathcal{T}_m] | \psi_{k'} \rangle = 0 \iff (e^{imk'a} - e^{imka}) \langle \psi_k | H_0 | \psi_{k'} \rangle = 0 ,$$

montrant que si  $k' \neq k$ , l'élément de matrice de  $H_0$  est nul. Comme il y a autant de vecteurs  $|\psi_k\rangle$  distincts que de vecteurs  $|n\rangle$ ,  $|\psi_k\rangle$  est propre de  $H_0$ . Ceci peut aussi se voir directement en calculant l'action de  $H_0$  sur un  $|\psi_k\rangle$  :

$$H_0 |\psi_k\rangle = -\frac{t}{\sqrt{N}} \sum_n \sum_{n'} (|n+1\rangle \langle n| + |n\rangle \langle n+1|) e^{in' ka} |n'\rangle ;$$

en vertu de l'orthogonalité des états localisés, il vient :

$$\begin{aligned} H_0 |\psi_k\rangle &= -\frac{t}{\sqrt{N}} \sum_n \sum_{n'} (|n+1\rangle \delta_{n'n} + |n\rangle \delta_{n'n+1}) e^{in' ka} = \\ &= -\frac{t}{\sqrt{N}} \sum_n (e^{in ka} |n+1\rangle + e^{i(n+1)ka} |n\rangle) ; \end{aligned}$$

l'indice  $n$  étant muet, le premier terme peut être remplacé par  $e^{i(n-1)ka}|n\rangle$ , donnant finalement :

$$H_0|\psi_k\rangle = -2t \cos ka|\psi_k\rangle \equiv \varepsilon^{(0)}(k)|\psi_k\rangle$$

### Cas particulier $p = 2$

Dans cette partie, on analyse une modulation sur deux sites.

1. Avec  $p = 2$ , une maille primitive contient deux sites du réseau non perturbé ; la maille primitive augmentant d'un facteur 2, la première zone de Brillouin est contractée dans la même proportion et s'étend entre  $\pm \frac{\pi}{2a}$ .

2. Avec les définitions :

$$|\psi_{k,0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{inka} |n\rangle, \quad |\psi_{k,1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n (-1)^n e^{inka} |n\rangle,$$

où  $k$  est dans l'intervalle  $[-\frac{\pi}{2a}, +\frac{\pi}{2a}]$ , on a :

$$\mathcal{T}_m |\psi_{k,0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{inka} |n+m\rangle = e^{-imka} |\psi_{k,0}\rangle,$$

$$\mathcal{T}_m |\psi_{k,1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{in\pi} e^{inka} |n+m\rangle = e^{-im(ka+\pi)} |\psi_{k,1}\rangle,$$

d'où  $\mathcal{T}_m |\psi_{k,r}\rangle = e^{-im(ka+r\pi)} |\psi_{k,r}\rangle$ . Quand  $k \neq k'$ ,  $|\psi_{k,r}\rangle$  et  $|\psi_{k',r'}\rangle$  sont propres de tous les opérateurs de translation avec deux valeurs propres distinctes : l'élément de matrice  $\langle \psi_{k,r} | H | \psi_{k',r'} \rangle$  est donc nul, quels que soient  $r$  et  $r'$ .

3. (a) L'action de  $H_0$  sur  $|\psi_{k,r}\rangle$  s'obtient immédiatement :

$$H_0 |\psi_{k,0}\rangle = -2t \cos ka |\psi_{k,0}\rangle,$$

$$H_0 |\psi_{k,1}\rangle = -2t \cos(ka + \pi) |\psi_{k,0}\rangle = +2t \cos ka |\psi_{k,0}\rangle.$$

(b) Avec  $\kappa = \frac{2\pi}{pa}$  et  $p = 2$ ,  $V = \sum_n v_0 \cos(na\frac{\pi}{a}) |n\rangle\langle n| = v_0 \sum_n (-1)^n |n\rangle\langle n|$  :

$$V |\psi_{k,0}\rangle = \frac{v_0}{\sqrt{N}} \sum_n (-1)^n \sum_{n'} e^{in'ka} |n'\rangle\langle n'|n\rangle = v_0 |\psi_{k,1}\rangle,$$

et de même,  $V |\psi_{k,1}\rangle = v_0 |\psi_{k,0}\rangle$ .

4. La matrice  $2 \times 2$  représentant  $H$  dans le sous-espace  $|\psi_{k,r}\rangle$ ,  $r = 0, 1$  est donc :

$$H \rightarrow \begin{bmatrix} -2t \cos ka & v_0 \\ v_0 & +2t \cos ka \end{bmatrix}$$

5. Les deux valeurs propres sont les solutions de :

$$\begin{vmatrix} -2t \cos ka - \varepsilon & v_0 \\ v_0 & +2t \cos ka - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \iff \varepsilon = \pm \sqrt{4t^2 \cos^2 ka + v_0^2} ,$$

soit, avec les notations introduites :

$$\boxed{\varepsilon_0(k) = -\sqrt{4t^2 \cos^2 ka + v_0^2} \quad \varepsilon_1(k) = +\sqrt{4t^2 \cos^2 ka + v_0^2}}$$

Les deux lois de dispersion sont représentées sur la figure 30.4 avec  $\frac{v_0}{2t} = 0,5$ . Comme attendu, des *gaps* sont ouverts pour les valeurs de  $k$  donnant un croisement de niveaux à l'ordre zéro.

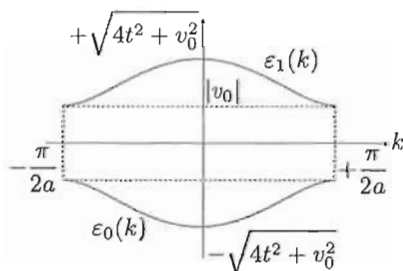


Figure 30.4: Lois de dispersion pour une modulation sur deux atomes ( $p = 2$ ).

6. Notant  $|\Phi_{k,0}\rangle = \cos \theta_k |\psi_{k,0}\rangle - \sin \theta_k |\psi_{k,1}\rangle$  l'état propre associé à  $\varepsilon_0(k)$ , on a :

$$\cos \theta_k \left( -2t \cos ka + \sqrt{4t^2 \cos^2 ka + v_0^2} \right) - \sin \theta_k v_0 = 0 ,$$

d'où :

$$\tan \theta_k = \frac{1}{v_0} \left( -2t \cos ka + \sqrt{4t^2 \cos^2 ka + v_0^2} \right) = \frac{v_0}{2t \cos ka + \sqrt{4t^2 \cos^2 ka + v_0^2}} .$$

7. L'état propre  $|\Phi_{k,1}\rangle$  est orthogonal à  $|\Phi_{k,0}\rangle$  ; à une phase près, il est :

$$|\Phi_{k,1}\rangle = \sin \theta_k |\psi_{k,0}\rangle + \cos \theta_k |\psi_{k,1}\rangle .$$

### Cas $p$ entier et $p \geq 3$

1. Dans les notations introduites dans l'énoncé, on a :

$$H_0 |\psi_{k,r}\rangle = -\frac{t}{\sqrt{N}} \sum_n \alpha_r^n e^{in\kappa a} (|n+1\rangle + |n-1\rangle) =$$

$$-\frac{t}{\sqrt{N}} \sum_n \left( \frac{1}{\alpha_r} e^{-ika} e^{in ka} |n\rangle + \alpha_r e^{-ika} e^{in ka} |n\rangle \right) = -2t \cos \left( ka + r \frac{2\pi}{p} \right) |\psi_{kr}\rangle .$$

Les lois de dispersion de  $H_0$  sont donc :

$$\varepsilon_r^{(0)}(k) = -2t \cos \left( ka + r \frac{2\pi}{p} \right) \quad (r = 0, 1, 2, \dots, p-1)$$

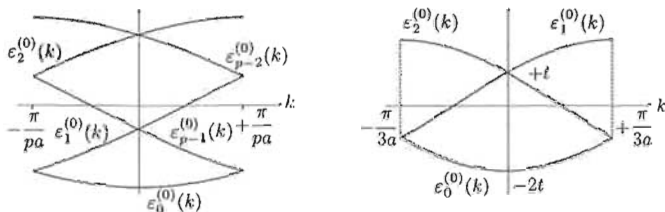


Figure 30.5: À gauche : lois de dispersion  $\varepsilon_r^{(0)}(k)$  représentées dans la première zone de Brillouin pour le réseau de maille  $pa$  entre  $\pm \frac{\pi}{pa}$ . À droite, le cas  $p = 3$ , repris ci-dessous.

2. Par ailleurs :

$$V = v_0 \sum_n \cos \left( \frac{2\pi}{pa} na \right) |n\rangle \langle n| = \frac{v_0}{2} \sum_n (\alpha_1^n + \alpha_1^{*n}) |n\rangle \langle n| ,$$

d'où :

$$V |\psi_{k,r}\rangle = \frac{v_0}{2\sqrt{N}} \sum_n (\alpha_1^n + \alpha_1^{*n}) \alpha_r^n e^{in ka} |n\rangle = \frac{v_0}{2\sqrt{N}} \sum_n (\alpha_{r+1}^n + \alpha_{r-1}^n) e^{in ka} |n\rangle ,$$

soit  $V |\psi_{k,r}\rangle = \frac{v_0}{2} (|\psi_{k,r+1}\rangle + |\psi_{k,r-1}\rangle)$ , égalité montrant que le sous-espace engendré par les  $p$  vecteurs  $|\psi_{k,r}\rangle$  est stable par  $V$ , donc par  $H$  :

$$H |\psi_{k,r}\rangle = -2t \cos \left( ka + r \frac{2\pi}{p} \right) |\psi_{kr}\rangle + \frac{v_0}{2} (|\psi_{k,r+1}\rangle + |\psi_{k,r-1}\rangle)$$

3. Il y a  $p$  valeurs propres  $\varepsilon_r(k)$ , que l'on peut trouver en diagonalisant numériquement la matrice de  $H$  ; les lois de dispersion sont principalement modifiées au droit des croisements de niveaux, c'est-à-dire pour  $k = 0$  et  $k = \pm \frac{\pi}{pa}$ .

4. Par exemple, pour  $p = 3$ , la matrice de  $H$  est :

$$H \rightarrow \begin{bmatrix} -2t \cos ka & v_0/2 & 0 \\ v_0/2 & -2t \cos(ka + \frac{2\pi}{3}) & v_0/2 \\ 0 & v_0/2 & -2t \cos(ka + \frac{4\pi}{3}) \end{bmatrix} .$$

L'équation caractéristique a trois racines réelles aux expressions rébarbatives ; leur variation en fonction de  $k$  est représentée sur la figure 30.6.

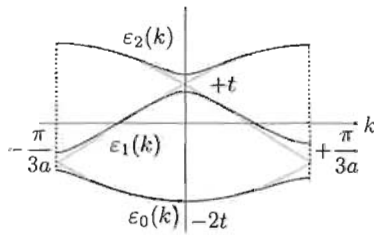


Figure 30.6: Lois de dispersion  $\varepsilon_r(k)$  représentées dans la première zone de Brillouin pour le réseau de maille  $3a$  et avec  $\frac{v_0}{2t} = 0,4$  ; les courbes en trait fin sont les valeurs propres à l'ordre zéro ( $v_0 = 0$ ).

### Remplissage fractionnaire particulier

En insérant dans le solide des ions positifs compensateurs, on peut faire varier le nombre d'électrons disponibles pour remplir les différentes bandes.

1. Chaque bande peut accueillir  $2N$  électrons ; comme seuls  $\frac{2N}{3}$  électrons sont à caser, la bande unique du cristal non modulé est remplie au tiers de sa capacité : le taux de remplissage vaut  $\frac{1}{3}$ , le cristal (non modulé) est conducteur.
2. Une fois la modulation sur trois sites installée, chacune des trois bandes  $\varepsilon_r(k)$  peut accueillir  $\frac{2N}{3}$  électrons ; maintenant la bande inférieure  $\varepsilon_0(k)$  est pleine, les deux autres sont vides : le solide est isolant.
3. La propriété de conduction du solide est inversée si on réduit le dopage en ions compensateurs, de sorte que le taux de remplissage soit supérieur à  $\frac{1}{3}$  (ou à  $\frac{2}{3}$ ).

## 30.3 Règle de sélection pour un cristal parfait

Il s'agit d'établir la règle de sélection impliquant le vecteur d'onde  $\vec{k}$  caractérisant les états propres électroniques d'un cristal supposé sans vibrations, et d'en donner une interprétation physique. Dans toute la suite,  $\vec{k}$  est choisi dans la première zone de Brillouin.

### Définition du modèle

1. Les seuls états excités considérés dans la suite sont des états de Bloch  $|\psi_{\vec{k}}\rangle$  ; écrire la relation entre  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$  et  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ .
2. L'état fondamental du cristal, noté  $|\psi_{\mathbf{g}}\rangle$ , non-dégénéré, est invariant dans toute translation  $T(\vec{R})$  du réseau de Bravais  $\mathcal{B}$  :

$$\psi_{\mathbf{g}}(\vec{r} + \vec{R}) = \psi_{\mathbf{g}}(\vec{r}) .$$

Sachant que cet état, lui aussi, satisfait le théorème de Bloch, quelle est la valeur du vecteur d'onde de cet état ?

## Perturbation du cristal par un champ électromagnétique

Le cristal est soumis à une onde plane monochromatique de vecteur d'onde  $\vec{q}$ , traitée semi-classiquement. Dans ces conditions, l'amplitude de transition  $A_{g \rightarrow \vec{k}}$  de l'état fondamental à l'état excité  $|\psi_{\vec{k}}\rangle$  est (au premier ordre) proportionnelle à une intégrale (temporelle) contenant l'élément de matrice  $\langle \psi_{\vec{k}} | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} | \psi_g \rangle$ .

1. Pour un cristal tridimensionnel, on a :

$$\langle \psi_{\vec{k}} | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} | \psi_g \rangle = \int \psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \psi_g(\vec{r}) d^3r . \quad (30.19)$$

En effectuant le changement de variable  $\vec{r} = \vec{r}' + \vec{R}$ , établir la relation entre les deux intégrales  $\int d^3r' \dots$  et  $\int d^3r \dots$

2. À quelle condition l'amplitude de transition est-elle forcément nulle à cet ordre ?
3. *A contrario*, exprimer d'une phrase impliquant le réseau réciproque  $\tilde{\mathcal{B}}$  la condition sur  $\vec{k} - \vec{q}$  pour que la transition soit possible<sup>2</sup>. En donner une interprétation physique.
4. Quelle autre condition le résultat évoque-t-il ?
5. On suppose que la différence d'énergie entre  $|\psi_g\rangle$  et les  $|\psi_{\vec{k}}\rangle$  est de l'ordre de 2 eV. Quel est, pour une onde résonnante, l'ordre de grandeur de la longueur d'onde  $\lambda$  et du module du vecteur d'onde  $\vec{q}$  ?
6. Justifier l'appellation de *transition verticale* pour une transition dont le vecteur  $\vec{K} \in \tilde{\mathcal{B}}$  apparaissant dans la condition 3 est égal à zéro (transition dite *normale*).
7. Pour une transition verticale à partir de l'état fondamental, quelle est la valeur de la quasi-impulsion de l'état excité accessible ?
8. Sans calcul, mais en donnant une explication claire et précise, écrire et interpréter la condition exprimant que la transition *normale* intrabande  $|\psi_{\vec{k}}\rangle \rightarrow |\psi_{\vec{k}'}\rangle$  est permise (l'illustrer par un petit dessin à la Feynman).

## Extension au cas d'un cristal bi- ou uni-dimensionnel

1. Pour un réseau bi-dimensionnel  $\mathbb{Z}^2$ , de vecteurs primitifs  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$ , quelle est la forme du vecteur  $\vec{R}$  ?

<sup>2</sup>En pareil cas, on dira simplement dans la suite que la transition est *permise*.

- On introduit transitoirement un vecteur  $\vec{a}_3$  perpendiculaire aux deux vecteurs  $\vec{a}_i$  de  $\mathbb{Z}^2$ . On désigne par  $\vec{B}$  le réseau réciproque construit sur trois vecteurs primitifs  $\vec{b}_j$  ( $i = j, 2, 3$ ) formés en partant des relations usuelles entre les  $\vec{b}_j$  et les  $\vec{a}_i$ . Rappelez ces relations.
- On note  $\theta$  l'angle entre  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$ . Calculer les modules des  $\vec{b}_j$ .
- Pour engendrer de fait un réseau bidimensionnel, on fait tendre le module de  $\vec{a}_3$  vers l'infini. Que valent les modules des  $\vec{b}_j$  à la limite ?
- Suivant ce procédé, quelle est la dimension du réseau réciproque du réseau bidimensionnel ?
- Quelle que soit la dimensionnalité du cristal, on a trouvé précédemment la condition :

$$e^{i(\vec{q}-\vec{k})\vec{R}} = 1 ,$$

exprimant que la transition  $|\psi_{\vec{g}}\rangle \rightarrow |\psi_{\vec{k}}\rangle$  est permise. En déduire la forme précise de  $\vec{k} - \vec{q}$  pour que cette transition soit permise pour un réseau bidimensionnel. Illustrer par un schéma.

- En se bornant aux transitions *normales*, quelle peut être la quasi-impulsion  $\vec{k}$  des états excités accessibles par perturbation du champ électromagnétique ?
- Expliquer brièvement comment ces résultats se transforment dans le cas d'un réseau uni-dimensionnel.

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

### Définition du modèle

- Pour tout état de Bloch  $|\psi_{\vec{k}}\rangle$ , on a  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ .
- L'état fondamental du cristal,  $|\psi_{\vec{g}}\rangle$ , est invariant dans toute translation  $T(\vec{R})$ ,  $\psi_{\vec{g}}(\vec{r} + \vec{R}) = \psi_{\vec{g}}(\vec{r})$  : son vecteur d'onde de Bloch est donc nul.

### Perturbation du cristal par un champ électromagnétique

Dans le traitement précisé, l'amplitude de transition  $A_{\vec{g} \rightarrow \vec{k}}$  de l'état fondamental à l'état excité  $|\psi_{\vec{k}}\rangle$  est (au premier ordre) proportionnelle à  $\langle \psi_{\vec{k}} | e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} | \psi_{\vec{g}} \rangle$ .

- Le changement de variable  $\vec{r} = \vec{r}' + \vec{R}$  donne :

$$\int \psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}' + \vec{R}) e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}'+\vec{R})} \psi_{\vec{g}}(\vec{r}' + \vec{R}) d^3r' = e^{i(\vec{q}-\vec{k})\cdot\vec{R}} \int \psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}') e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}'} \psi_{\vec{g}}(\vec{r}') d^3r' ,$$

d'où la relation entre les deux intégrales :

$$\int \psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \psi_{\vec{g}}(\vec{r}) d^3r = e^{i(\vec{q}-\vec{k})\cdot\vec{R}} \int \psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}') e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}'} \psi_{\vec{g}}(\vec{r}') d^3r' ;$$

la variable d'intégration  $\vec{r}'$  étant muette, les deux intégrales ci-dessus sont égales entre elles.

2. Revenant à l'écriture avec les éléments de matrice, il vient :

$$\langle \psi_{\vec{k}} | e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} | \psi_{\vec{g}} \rangle = e^{i(\vec{q}-\vec{k})\cdot\vec{R}} \langle \psi_{\vec{k}} | e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} | \psi_{\vec{g}} \rangle \iff (1 - e^{i(\vec{q}-\vec{k})\cdot\vec{R}}) A_{g \rightarrow \vec{k}} = 0 .$$

On en déduit que si  $e^{i(\vec{q}-\vec{k})\cdot\vec{R}} \neq 1$ , l'amplitude de transition est à cet ordre.

3. La condition sur  $\vec{k} - \vec{q}$  pour que la transition soit possible est donc que la différence  $\vec{k} - \vec{q}$  coïncide avec un vecteur du réseau réciproque :

$$\boxed{\exists \vec{K} \in \tilde{\mathcal{B}}, \vec{k} = \vec{q} + \vec{K}}$$

4. Ce résultat évoque manifestement une loi de conservation de l'impulsion ; toutefois, comme le vecteur  $\vec{k}$  au centre du théorème de Bloch est seulement une *pseudo-impulsion*, cette loi de conservation s'écrit *modulo* un vecteur quelconque du réseau réciproque  $\tilde{\mathcal{B}}$ .

5. Si la différence d'énergie entre  $|\psi_{\vec{g}}\rangle$  et les  $|\psi_{\vec{k}}\rangle$  est de l'ordre de 2 eV, la longueur d'onde d'une lumière résonnante est de l'ordre de  $\frac{6,6 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{2 \times 1,6 \times 10^{-19}} \times 10^{10} \text{ \AA}$ , soit  $\lambda \simeq 6200 \text{ \AA}$ , correspondant à  $q = \frac{2\pi}{\lambda} \simeq 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ .

6. Une maille du cristal a pour dimension linéaire  $\sim \frac{2\pi}{a}$  ; avec  $a \sim 5 \text{ \AA}$ , la dimension linéaire de la première zone de Brillouin est de l'ordre de  $1 \text{ \AA}^{-1}$ . À cette échelle, la transition possible avec  $\vec{K} = 0$  est pratiquement verticale puisque  $q \lll 1 \text{ \AA}^{-1}$ .

7. Pour une transition normale à partir de l'état fondamental, la valeur de la quasi-impulsion de l'état excité accessible est donc pratiquement nulle.

8. Pour une transition en absorption,  $|\vec{k}\rangle \rightarrow |\vec{k}'\rangle$ , la conservation de l'impulsion se traduit par  $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$  ; il faut également satisfaire la conservation de l'énergie : à l'intérieur d'une bande dont la loi de dispersion est  $\varepsilon(\vec{k}) = \hbar\omega(\vec{k})$ , on doit avoir  $\hbar\omega(\vec{k}') = \hbar\omega(\vec{k}) + \hbar\omega$ , avec  $\omega = kc$  s'il s'agit d'une transition induite par le champ électromagnétique.

Ce processus élémentaire peut être illustré par un diagramme de Feynman (voir fig. 30.7 à droite)

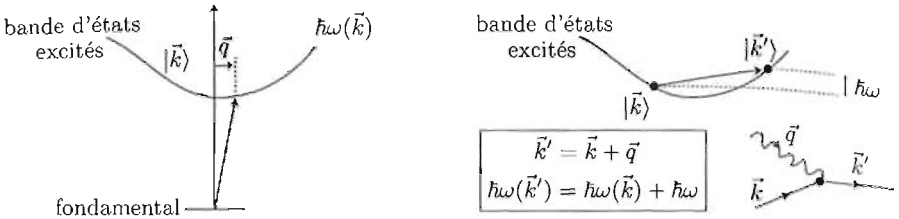


Figure 30.7: À gauche : illustration schématique de l'excitation du cristal, à partir du fondamental, par une onde de vecteur d'onde  $\vec{q}$ . Pour une transition dans l'optique, le vecteur  $\vec{q}$  est minuscule à l'échelle de la première zone de Brillouin : la transition (normale,  $\vec{K} = 0$ ) est quasi verticale. À droite : transition intrabande, rappel des lois de conservation pour une transition réelle et diagramme de Feynman.

### Extension au cas d'un cristal bi- ou uni-dimensionnel

1. Pour un réseau bi-dimensionnel  $\mathbb{Z}^2$ , tout vecteur  $\vec{R} \in \mathcal{B}$  est de la forme :

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2, \quad n_i \in \mathbb{Z}$$

2. Un jeu de vecteurs primitifs du réseau réciproque s'obtient par  $\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)}$  et permutations circulaires. Par construction,  $\vec{b}_3$  est perpendiculaire au plan  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2)$ .
3. Si  $\theta$  est l'angle entre  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$ , on a :

$$\|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2\| = a_1 a_2 \sin \theta, \quad \|\vec{a}_2 \times \vec{a}_3\| = a_2 a_3, \quad \|\vec{a}_3 \times \vec{a}_1\| = a_3 a_1;$$

quant au produit mixte au dénominateur, il vaut  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3) = a_1 a_2 \sin \theta \times a_3$  ; on en déduit :

$$\|\vec{b}_1\| = \frac{2\pi}{a_1 \sin \theta}, \quad \|\vec{b}_2\| = \frac{2\pi}{a_2 \sin \theta}, \quad \|\vec{b}_3\| = \frac{2\pi}{a_3 \sin \theta}.$$

4. Quand on fait tendre le module de  $\vec{a}_3$  vers l'infini pour engendrer de fait le réseau bidimensionnel, les modules de  $\vec{b}_1$  et  $\vec{b}_2$  sont constants, celui de  $\vec{b}_3$  tend vers zéro.
5. Suivant ce procédé, le réseau réciproque  $\vec{\mathcal{B}}$  du réseau bidimensionnel  $\mathcal{B}_2$  est un réseau de droites parallèles coupant le plan  $(\vec{b}_1, \vec{b}_2)$  suivant un réseau  $\mathbb{Z}^2$  de points, formé des intersections de ces droites avec le plan ; ces intersections forment le réseau réciproque  $\vec{\mathcal{B}}_2$  ordinairement considéré.
6. La condition  $e^{i(\vec{q}-\vec{k})\vec{R}} = 1$  exprime toujours que la transition  $|\psi_{\vec{g}}\rangle \rightarrow |\psi_{\vec{k}}\rangle$  est permise : il faut donc que  $\vec{q} - \vec{k}$  coïncide avec un vecteur  $\vec{K} \in \vec{\mathcal{B}}$ .  $\vec{K}$  est ici un vecteur qui se décompose en la somme d'un vecteur  $\vec{K}^{(2)}$  du réseau  $\vec{\mathcal{B}}_2$  et d'un vecteur  $\vec{k}_\perp$  perpendiculaire à ce réseau plan : maintenant la loi de conservation n'est quantifiée que suivant le plan, la longueur du vecteur  $\vec{k}_\perp$  est quelconque (voir fig. 30.8).

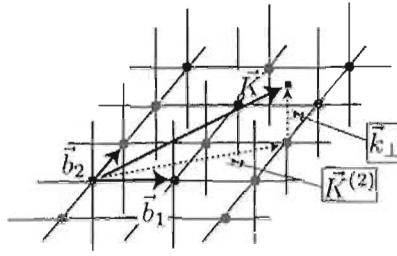


Figure 30.8: Le réseau réciproque d'un réseau bidimensionnel est un réseau de droites parallèles coupant le plan perpendiculairement suivant le réseau réciproque bidimensionnel  $\tilde{\mathcal{B}}_2$  habituellement considéré.

7. En se bornant aux transitions *normales*, la quasi-impulsion  $\vec{k}$  des états excités accessibles par absorption d'un photon d'impulsion  $\hbar\vec{q}$  est donc de la forme  $\vec{q} + \vec{k}_\perp$  : comme elle n'est plus quantifiée dans la direction perpendiculaire, un état matériel est couplé à un *continuum* de photons, avec toutes les conséquences physiques, notamment l'ouverture d'un canal radiatif (état discret couplé à un *continuum*) entrant en compétition avec les autres canaux de déclin, par exemple la dégradation par les phonons du réseau, ou tout autre processus permettant une conversion interne (voir Tome II, Remarques pp. 1179 et 1344).
8. Dans le cas d'un réseau unidimensionnel de paramètre  $a$ , on considère ordinairement un réseau réciproque unidimensionnel,  $\tilde{\mathcal{B}}_1$ , de maille  $\frac{2\pi}{a}$  ; en réalité, le vrai réseau réciproque est un réseau de *plans* parallèles coupant la ligne supportant  $\tilde{\mathcal{B}}_1$  aux nœuds de ce dernier. À nouveau, une excitation matérielle accessible par absorption d'un photon  $\hbar\vec{q}$  a une impulsion  $\vec{k}$  de la forme  $\vec{q} + \vec{k}_\perp$ , où  $\vec{k}_\perp \perp \tilde{\mathcal{B}}_1$ . Le canal de déclin radiatif existe *a fortiori*.

## 30.4 Un modèle pour le graphite

La variété graphite du carbone est constituée d'un empilement de plans parallèles contenant chacun un réseau en nid d'abeille. La relativement grande distance entre deux plans consécutifs<sup>3</sup> justifie que l'on puisse, pour certaines propriétés, considérer cette structure comme un empilement de plans sans interaction mutuelle d'aucune sorte. Cette hypothèse étant admise, l'étude du graphite se réduit à la considération d'un seul plan, l'objectif étant ici d'analyser la conductivité bidimensionnelle.

Dans tout le problème, on considère donc un réseau plan en nid d'abeille,  $\mathcal{R}$ , construit sur des hexagones de côté  $l$  dont chaque sommet est occupé par un atome de carbone. Le cas échéant, on rapportera le plan  $\mathbb{R}^2$  à un repère orthonormé  $(\vec{i}, \vec{j})$  (voir fig. 30.9).

<sup>3</sup>La distance entre deux plans consécutifs est environ 2,4 fois supérieure à la distance entre deux atomes voisins d'un même plan.

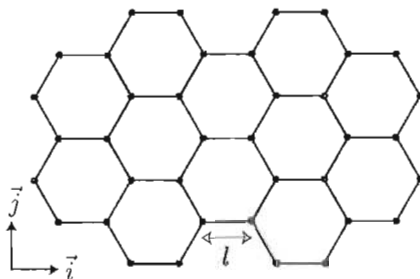


Figure 30.9: Fragment du réseau plan en nid d'abeille

## 1. Étude de la structure cristalline

- Le réseau nid d'abeille est-il un réseau de Bravais ?
- Préciser un réseau de Bravais  $\mathcal{B}$  et son motif (base) permettant d'engendrer le réseau  $\mathcal{R}$ .
- Soit  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  deux vecteurs primitifs de  $\mathcal{B}$  formant un angle aigu,  $\vec{a}_1$  étant choisi le long de  $\vec{i}$ . Exprimer leur longueur  $a$  en fonction de  $l$ . Quelles sont les composantes de  $\vec{a}_2$  ?
- Quel est le "volume" d'une maille primitive de  $\mathcal{B}$  ?
- Trouver les deux vecteurs primitifs  $\vec{b}_1, \vec{b}_2$  du réseau réciproque associés à  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  (les exprimer sur la base  $(\vec{i}, \vec{j})$ ). Quel est le "volume" d'une maille primitive de  $\mathcal{B}$  ?
- Indépendamment du motif, à quelle condition sur le transfert de moment  $\vec{k}_f - \vec{k}_i$  observe-t-on une tache de diffraction ?
- Soit  $F(\vec{q})$  le facteur de structure géométrique associé au motif. En désignant par  $\vec{R}$  et  $\vec{R} + \vec{d}$  les rayons-vecteurs de deux éléments du motif, écrire l'expression de  $F(\vec{q})$ .
- Trouver la(es) condition(s) d'extinction des raies compte tenu du motif.

## 2. Structure électronique dans l'approximation des liaisons fortes

Dans toute la suite, on définit une fonction atomique de type<sup>4</sup>  $2p_0$  sur chaque site de  $\mathcal{R}$  ; la fonction centrée sur le site en  $\vec{R}$  est notée  $\phi_{\vec{R}}$ , celle centrée sur  $\vec{R} + \vec{d}$  est notée de même  $\phi_{\vec{R} + \vec{d}}$ . On négligera tous les produits scalaires entre deux fonctions atomiques localisées sur deux sites différents. Le cas échéant, on invoquera des conditions cycliques de Born - von Kármán définies sur  $N$  mailles primitives de  $\mathcal{B}$ .

Soit  $H_0$  le Hamiltonien d'un électron du motif isolé localisé en  $\vec{R}$ . On pose :

$$\langle \phi_{\vec{R}} | H_0 | \phi_{\vec{R}} \rangle = \langle \phi_{\vec{R} + \vec{d}} | H_0 | \phi_{\vec{R} + \vec{d}} \rangle = \varepsilon_0, \quad \langle \phi_{\vec{R}} | H_0 | \phi_{\vec{R} + \vec{d}} \rangle = v \quad (30.20)$$

- Pourquoi les éléments de matrice (30.20) sont-ils indépendants<sup>5</sup> de  $\vec{R}$  ?

<sup>4</sup>Cette notation désigne une fonction construite avec l'harmonique sphérique  $Y_{l=1, m=0}$ .

<sup>5</sup>Ceci étant, on pourra considérer dans la suite que  $H_0$  est relatif au motif situé en  $\vec{R} = \vec{0}$ .

- (b)  $v$  est réel : pourquoi ? Dans la suite, on suppose les phases choisies de sorte que  $v$  soit positif.
- (c) Quelles sont les valeurs propres  $E_{\pm}$  ( $E_+ > E_-$ ) de  $H_0$  ? Écrire les vecteurs propres correspondants  $|\phi_{\vec{R}\pm}\rangle$ .
- (d) Utiliser la base des  $|\phi_{\vec{R}\pm}\rangle$  pour former deux vecteurs  $|\psi_{\vec{k}\pm}\rangle$  satisfaisant le théorème de Bloch.
- (e) Tracer la première zone de Brillouin.
- (f) Normaliser les  $|\psi_{\vec{k}\pm}\rangle$ .
- (g) Soit  $H$  le Hamiltonien d'un électron sur le réseau ; combien vaut l'élément de matrice  $\langle\psi_{\vec{k}\eta}|H|\psi_{\vec{k}'\eta'}\rangle$ ,  $\forall\eta, \eta' = \pm$ , si  $\vec{k} \neq \vec{k}'$  ? Expliquer pourquoi il en est ainsi.
- (h) Montrer que :

$$\langle\psi_{\vec{k}\eta}|H|\psi_{\vec{k}'\eta'}\rangle = \sum_{\vec{R} \in \mathcal{B}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \langle\phi_{\vec{0}\eta}|H|\phi_{\vec{R}\eta'}\rangle . \quad (30.21)$$

- (i) On écrit  $H = H_0 + \Delta V$  où  $\Delta V$  est l'énergie potentielle due aux atomes autres que ceux du motif en  $\vec{R} = 0$ . En se limitant aux termes venant des atomes seconds voisins au plus, on pose :

$$\langle\phi_{\vec{0}}|\Delta V|\phi_{\vec{a}_i}\rangle = w \quad (w > 0) . \quad (30.22)$$

Avec ces notations, montrer que la matrice de  $H$  sur la base  $|\psi_{\vec{k}+}\rangle, |\psi_{\vec{k}-}\rangle$  est donnée par<sup>6</sup> :

$$H = \begin{bmatrix} v(1+f) + 2wg & ivh \\ -ivh & -v(1+f) + 2wg \end{bmatrix} ; \quad (30.23)$$

où  $f, g$  et  $h$  sont des fonctions, symétriques et à valeurs réelles, des deux produits scalaires  $\vec{k}\cdot\vec{a}_1$  et  $\vec{k}\cdot\vec{a}_2$  ; montrer qu'elles satisfont la relation :

$$(1+f)^2 + h^2 = 3 + 2g .$$

Trouver l'expression des deux valeurs propres  $\varepsilon_{\pm}(\vec{k})$  en fonction de  $v, w$  et de la seule fonction  $g$ .

### 3. Discussion

- (a) Pour  $N$  mailles primitives de  $\mathcal{B}$ , combien existe-t-il d'états  $\vec{k}$  distincts pour une bande d'énergie donnée ?
- (b) Sachant que chaque atome de carbone apporte un électron, combien y a-t-il d'électron(s) par maille élémentaire ?
- (c) Dans l'hypothèse où les deux bandes  $\varepsilon_{\pm}$  sont disjointes, un plan de graphite est-il conducteur ou isolant à température nulle ?

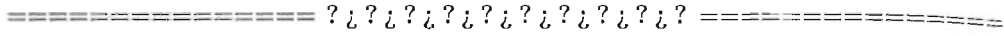
<sup>6</sup>à la constante additive  $\varepsilon_0 \mathbf{1}$  près.

(d) Montrer que la fonction  $g$  introduite ci-dessus, dont l'expression est :

$$g(\vec{k}) = \cos \vec{k} \cdot \vec{a}_1 + \cos \vec{k} \cdot \vec{a}_2 + \cos \vec{k} \cdot (\vec{a}_1 - \vec{a}_2) \tag{30.24}$$

satisfait  $-\frac{3}{2} \leq g(\vec{k}) \leq 3 \forall \vec{k} \in \text{BZ1}$  ; la valeur minimale de  $g$  est atteinte aux sommets de BZ1, points notés  $\Gamma_i$ . Quelle est la relation entre les  $\varepsilon_{\pm}(\vec{k})$  aux points  $\Gamma_i$  ?

- (e) Si  $w = 0$ , y a-t-il *recouvrement* entre les deux bandes  $\varepsilon_{\pm}(\vec{k})$  ?
- (f) Qu'en concluez-vous pour la conductivité d'un plan de graphite quand  $w = 0$  ?
- (g) Les deux valeurs propres  $\varepsilon_{\pm}$  sont égales respectivement à deux fonctions  $\alpha_{\pm}(g)$ . Tracer sommairement le graphe de celles-ci en fonction de  $g$ .
- (h) On désigne par  $g_0$  la valeur de  $g$  telle que  $\varepsilon_{-}(g_0) = \varepsilon_{+}(-3/2)$ . À quelle condition sur  $g_0$  la bande  $\varepsilon_{+}(\vec{k})$  est-elle partiellement remplie ? Montrer que ceci se produit si le rapport  $\frac{w}{v}$  est supérieur à une certaine valeur  $\lambda_0$ . Combien vaut  $\lambda_0$  ?
- (i) En déduire que si  $w/v > \lambda_0$ , le présent modèle prévoit que le graphite est un semi-métal.



On représente la variété graphite du carbone comme un empilement de plans parallèles contenant chacun un réseau en nid d'abeille, modèle justifié par la relativement grande distance entre deux plans consécutifs<sup>7</sup>, l'étude du graphite se réduisant alors à la considération d'un seul plan.

L'objectif est ici d'analyser la conductivité bidimensionnelle dans un schéma de liaison fortes, et de mettre en avant une subtilité liée à la densité d'états, montrant que le contact entre deux bandes, l'une pleine, l'autre vide, est une condition nécessaire mais pas suffisante pour donner une conductivité non-nulle : encore faut-il qu'en ce(s) point(s) la densité d'états soit non-nulle. La conclusion majeure est que le graphite est un semi-métal, que l'on ne peut convenablement décrire, qualitativement, qu'en introduisant effectivement un couplage entre sites *seconds* voisins.

<sup>7</sup>La distance entre deux plans consécutifs est environ 2,4 fois supérieure à la distance entre deux atomes voisins d'un même plan, et se souvenir que les intégrales de saut entre états localisés ont une dépendance exponentielle par rapport à la distance.

Expérimentalement, la conductivité est, sans surprise, fortement anisotrope ; à l'ambiante, elle est environ 2000 fois plus faible que celle du cuivre.

La considération d'un seul plan de graphite n'est pas seulement d'intérêt en tant que modélisation du graphite. En effet, on a réussi depuis quelques années à étudier une feuille *unique* de carbone "cristallisé", dont les propriétés se sont révélées très intéressantes ; ce système porte le nom de *graphène*, dont une représentation artistique est donnée dans la figure 30.10. On notera l'absence de planéité : la feuille de graphène n'est pas plane mais présente des ondulations, en conformité avec le théorème de Mermin - Wagner sur l'inexistence d'un cristal strictement bidimensionnel [53]. Prévu par Landau et Peierls, et confirmé par Mermin, ce théorème établit que, en dimension  $D = 2$ , la divergence des fluctuations thermiques conduit à des déplacements atomiques du même ordre de grandeur que la distance interatomique, interdisant la permanence d'un ordre à longue distance, pré-requis pour l'existence d'un cristal.

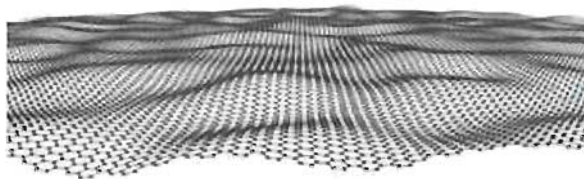


Figure 30.10: Représentation d'artiste de la vraie structure du graphène. Noter les vagues, écartant la contradiction du théorème de Mermin - Wagner, et permettant de considérer le graphène plutôt comme une *membrane*.

Dans la suite, on considère donc exclusivement un réseau plan en nid d'abeille,  $\mathcal{R}$ , construit sur des hexagones de côté  $l$  dont chaque sommet est occupé par un atome de carbone. Le cas échéant, on rapportera ce plan  $\mathbb{R}^2$  à un repère orthonormé  $(\vec{i}, \vec{j})$  (voir fig. 30.9).

### 1. Étude de la structure cristalline

- Le réseau nid d'abeille n'est pas un réseau de Bravais ; si l'on peut être tenté de définir deux vecteurs primitifs  $\vec{a}'_1$  et  $\vec{a}'_2$  le long des deux côtés d'un hexagone partant du même sommet (voir fig. 30.11, à gauche), on voit de suite que leur somme donne un nœud situé au centre de l'hexagone, qui n'appartient pas à  $\mathcal{R}$ .
- On peut engendrer le réseau  $\mathcal{R}$  en partant d'un réseau triangulaire formé de triangles équilatéraux et en munissant chaque nœud de ce réseau (qui est de Bravais) avec un motif à deux atomes A et A' à la géométrie dûment choisie (voir fig. 30.11, à droite).

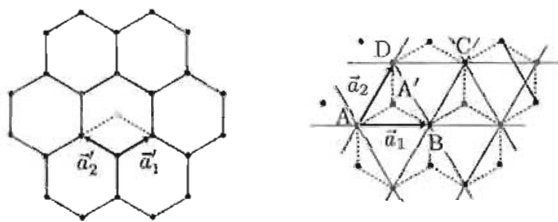


Figure 30.11: Réseau en nid d'abeille,  $\mathcal{R}$ . À gauche, illustration du fait que  $\mathcal{R}$  n'est pas un réseau de Bravais : l'étoile centrale n'est pas dans  $\mathcal{R}$ . À droite, construction de  $\mathcal{R}$  par un réseau de Bravais triangulaire  $\mathcal{B}$  avec une base diatomique AA' ; le losange ABCD est une maille primitive de  $\mathcal{B}$ .

- On introduit deux vecteurs primitifs de  $\mathcal{B}$ ,  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2)$ , formant un angle de  $\frac{\pi}{3}$ ,  $\vec{a}_1$  étant choisi le long de  $\vec{i}$  (voir fig. 30.11 à droite). Si  $l$  est la longueur d'un

côté d'hexagone, on a  $\frac{a}{2} = \frac{\sqrt{3}}{2} l$ , d'où  $a = \sqrt{3} l$ . Sur la base  $(\vec{i}, \vec{j})$ , on a :

$$\vec{a}_1 = a \vec{i} \quad \vec{a}_2 = a \left( \frac{1}{2} \vec{i} + \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{j} \right)$$

- (d) Le "volume"  $v$  est la surface égale au module du produit vectoriel  $\vec{a}_1 \times \vec{a}_2$ , soit  $a^2 \sin \frac{\pi}{3}$  :

$$v = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 = \frac{3\sqrt{3}}{2} l^2$$

- (e) On introduit provisoirement  $\vec{k} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{i} \times \vec{j}$  et  $\vec{a}_3 \stackrel{\text{def}}{=} a' \vec{k}$ . Des vecteurs primitifs du réseau réciproque sont les trois  $\vec{b}_i$  :

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)} ;$$

en particulier,  $\vec{b}_1 = 2\pi \frac{1}{\sqrt{3} a a'} a a' \left( \frac{1}{2} \vec{i} + \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{j} \right) \times \vec{k} = \frac{2\pi}{a} \left( \vec{i} - \frac{1}{\sqrt{3}} \vec{j} \right)$ . De même,  $\vec{b}_2 = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \vec{j}$ , et  $\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \vec{k}$ . Dans la suite, on s'en tient à la convention habituelle où le réseau réciproque est le réseau bidimensionnel de points dont  $(\vec{b}_1, \vec{b}_2)$  forme une base primitive (en toute rigueur, le réseau réciproque est un réseau de droites, obtenu en prenant la limite  $a' \rightarrow +\infty$  - voir Tome II, p. 1344) :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left( \vec{i} - \frac{1}{\sqrt{3}} \vec{j} \right) \quad \vec{b}_2 = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \vec{j} \quad \|\vec{b}_i\| = \frac{4\pi}{\sqrt{3} a}$$

Le "volume" d'une maille primitive de  $\tilde{\mathcal{B}}$  est le module de  $\vec{b}_1 \times \vec{b}_2$ , soit :

$$\tilde{v} = \frac{8\pi^2}{\sqrt{3} a^2}$$

On a  $v\tilde{v} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 \frac{8\pi^2}{\sqrt{3} a^2} = (2\pi)^2$ , comme il se doit.

- (f) Indépendamment du motif diatomique, la condition sur le transfert de moment  $\vec{q} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{k}_f - \vec{k}_i$  pour avoir une tache de diffraction est  $\vec{q} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2$ ,  $m_i \in \mathbb{Z}$ .
- (g) Le facteur<sup>8</sup>  $\tilde{F}(\vec{q})$  est le même pour les deux atomes du motif ; le facteur de structure géométrique du motif,  $F(\vec{q})$ , est  $F(\vec{q}) = \tilde{F}(\vec{q}) (1 + e^{i\vec{q} \cdot \vec{d}})$ , avec  $\vec{d} \stackrel{\text{def}}{=} \overrightarrow{AA'}$  =  $\frac{1}{3}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$ , d'où :

$$F(\vec{q}) \propto 1 + e^{i(m_1 + m_2) \frac{2\pi}{3}}$$

- (h) L'exponentielle est l'une des racines cubiques de +1, de sorte que le second membre de l'égalité ci-dessus n'est jamais nul : le motif du réseau triangulaire n'est donc la source d'aucune extinction de raie.

<sup>8</sup>Sa définition est donnée dans l'équation (II-29.70)).

## 2. Structure électronique dans l'approximation des liaisons fortes

Dans toute la suite, on définit une fonction atomique de type<sup>9</sup>  $2p_0$  sur chaque site de  $\mathcal{R}$  ; la fonction centrée sur le site en  $\vec{R}$  est notée  $\phi_{\vec{R}}$ , celle centrée sur  $\vec{R} + \vec{d}$  est notée de même  $\phi_{\vec{R}+\vec{d}}$ , tous les produits scalaires entre deux fonctions atomiques localisées sur deux sites différents étant négligés ; les conditions cycliques de Born - von Kármán implicites sont relatives à  $N$  mailles primitives de  $\mathcal{B}$ .

Pour le Hamiltonien  $H_0$  d'un électron du motif isolé localisé en  $\vec{R}$ , on définit ses éléments de matrice conformément à (30.20).

- (a) Les éléments de matrice (30.20) sont indépendants<sup>10</sup> de  $\vec{R}$  en conséquence de la symétrie de translation du réseau.
- (b)  $v$  est réel puisqu'il implique deux fonctions du type  $R_{21}Y_{10}$  : la fonction radiale est toujours réelle, et l'harmonique sphérique contient  $e^{im\phi}|_{m=0} = 1$ . On peut toujours choisir les phases de chaque orbitale de sorte que  $v$  soit positif.
- (c)  $H_{\vec{R}}$  étant le Hamiltonien pour un électron d'un motif (celui dont le point A est en  $\vec{R}$ ), la matrice de  $H_{\vec{R}}$  est  $\begin{bmatrix} \varepsilon_0 & v \\ v & \varepsilon_0 \end{bmatrix}$  ; les valeurs propres sont  $E_{\pm} = \varepsilon_0 \pm v$ , avec  $E_- < E_+$ . Le vecteur propre associé à  $E_+$  est  $|\phi_{\vec{R},+}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\phi_{\vec{R}}\rangle + |\phi_{\vec{R}+\vec{d}}\rangle)$ , celui associé à  $E_-$  est  $|\phi_{\vec{R},-}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\phi_{\vec{R}}\rangle - |\phi_{\vec{R}+\vec{d}}\rangle)$ . Dans toute la suite, on délaisse le décalage  $\varepsilon_0$ , ce qui revient à prendre l'origine des énergies à cette valeur.
- (d) Avec les deux vecteurs  $|\phi_{\vec{R},\pm}\rangle$ , on peut former comme d'habitude deux familles de vecteurs de Bloch :

$$|\psi_{\vec{k},\pm}\rangle = C \sum_{\vec{R} \in \mathcal{B}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} |\phi_{\vec{R},\pm}\rangle$$

$C$  étant une constante de normalisation à fixer en temps utile.

- (e) La première zone de Brillouin (BZ1) se trace comme d'habitude, en prenant les médiatrices des segments joignant un site de référence à ses voisins ; il s'agit d'un hexagone (voir fig. 30.12). On a  $O\Gamma_1 \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{1}{2} \|\vec{b}_1\|$ , soit  $O\Gamma_i = \frac{4\pi}{3a}$  - c'est aussi la longueur d'un côté de BZ1.
- (f) En prenant des conditions cycliques sur  $N$  mailles primitives du réseau triangulaire, on a  $C = \frac{1}{\sqrt{N}}$ , d'où les vecteurs de Bloch normalisés ( $\eta = \pm$ ) :

$$|\psi_{\vec{k},\eta}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R} \in \mathcal{B}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} |\phi_{\vec{R},\pm}\rangle$$

<sup>9</sup>Cette notation désigne une fonction construite avec l'harmonique sphérique  $Y_{l=1 m=0}$ .

<sup>10</sup>Dans la suite, on considère que  $H_0$  est relatif au motif situé en  $\vec{R} = \vec{0}$ .

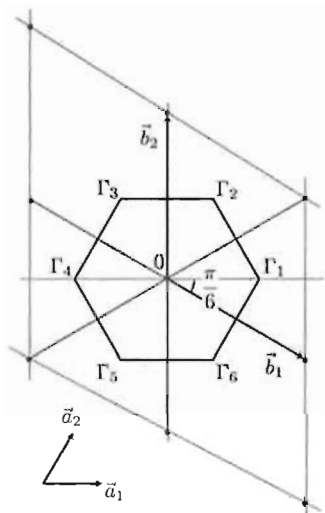


Figure 30.12: Première zone de Brillouin du réseau réciproque du réseau triangulaire.

(g) Chaque vecteur de Bloch est propre des opérateurs de translation  $\mathcal{T}(\vec{R})$  :

$$\mathcal{T}(\vec{R})|\psi_{\vec{k}, \eta}\rangle = e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} |\psi_{\vec{k}, \eta}\rangle \quad \forall \vec{R} \in \mathcal{B} ;$$

deux vecteurs  $|\psi_{\vec{k}, \eta}\rangle$  et  $|\psi_{\vec{k}', \eta'}\rangle$  avec  $\vec{k} \neq \vec{k}'$  correspondent donc à deux valeurs propres distinctes des opérateurs de translation.  $H$  étant le Hamiltonien d'un électron sur le réseau,  $H$  commute avec tous les opérateurs de translation de  $\mathcal{B}$  : l'élément de matrice  $\langle \psi_{\vec{k}, \eta} | H | \psi_{\vec{k}', \eta'} \rangle$  est donc nul si  $\vec{k} \neq \vec{k}'$ , et ce quels que soient  $\eta, \eta'$ .

(h) On a :

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\vec{k}, \eta} | H | \psi_{\vec{k}', \eta'} \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R} \in \mathcal{B}} \sum_{\vec{R}' \in \mathcal{B}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}' - \vec{R})} \langle \phi_{\vec{R}, \eta} | H | \phi_{\vec{R}', \eta'} \rangle = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R} \in \mathcal{B}} \sum_{\vec{R}'' \in \mathcal{B}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}''} \langle \phi_{\vec{R}, \eta} | H | \phi_{\vec{R} + \vec{R}'', \eta'} \rangle , \end{aligned}$$

la deuxième égalité résultant du changement de variable  $\vec{R}' = \vec{R}'' + \vec{R}$ . La quantité sommée ne dépend pas de  $\vec{R}$  : la sommation sur  $\vec{R}$  redonne donc  $N$  fois le même terme, égal à ce qui vient de n'importe quel motif, en particulier de celui qui est en  $\vec{R} = \vec{0}$ , d'où :

$$\boxed{\langle \psi_{\vec{k}, \eta} | H | \psi_{\vec{k}', \eta'} \rangle = \sum_{\vec{R}'' \in \mathcal{B}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}''} \langle \phi_{\vec{0}, \eta} | H | \phi_{\vec{R}'', \eta'} \rangle} \quad (30.25)$$

- (i) Il s'agit maintenant de trouver les valeurs propres de  $H$  dans l'approximation des liaisons fortes en retenant les interactions en seconds voisins au plus, et en posant  $\langle \phi_{\vec{0}} | \Delta V | \phi_{\vec{a}_i} \rangle = w$ , ( $w > 0$ ). On écrit  $H = H_0 + \Delta V$  où  $\Delta V$  est l'énergie potentielle due aux atomes autres que ceux du motif en  $\vec{R} = 0$ . On commence par calculer les éléments de matrice sur les états localisés, pour pouvoir appliquer l'égalité (30.25) afin d'en déduire ceux de  $H$ .

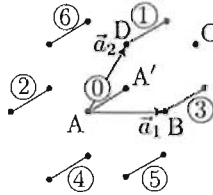


Figure 30.13: Couplages entre le motif 0 (couple d'atomes A et A') et ses six premiers voisins.

Pour trouver les éléments de matrice de  $H$  entre états localisés, il convient de bien faire l'inventaire des couplages entre atomes, en repérant ceux donnant  $v$  (correspondant à la longueur  $AA' = l$ ) et ceux donnant  $w$  (longueur  $AB$ , égale à  $a = \sqrt{3}l$ ). Selon l'hypothèse des couplages aux seconds voisins au plus, le motif dont le point A est à l'origine  $\vec{R} = 0$  est couplé à six autres motifs (voir fig. 30.13). Par exemple, pour le couple de motifs (0, 3), on a :

$$\langle \phi_{\vec{0}, \eta} | \Delta V | \phi_{\vec{a}_1, \eta'} \rangle = \frac{1}{2} \langle \phi_{\vec{0}} + \eta \phi_{\vec{d}} | \Delta V | \phi_{\vec{a}_1} + \eta' \phi_{\vec{a}_1 + \vec{d}} \rangle = \frac{1}{2} (w + \eta' \times 0 + \eta \times v + \eta \eta' \times w) ,$$

soit :

$$\langle \phi_{\vec{0}, \eta} | \Delta V | \phi_{\vec{a}_1, \eta'} \rangle = \frac{1}{2} (1 + \eta \eta') w + \frac{1}{2} \eta v .$$

On a de même, pour le couplage (0, 2) :

$$\langle \phi_{\vec{0}, \eta} | \Delta V | \phi_{-\vec{a}_1, \eta'} \rangle = \langle \phi_{-\vec{a}_1, \eta'} | \Delta V | \phi_{\vec{0}, \eta} \rangle = \frac{1}{2} (1 + \eta' \eta) w + \frac{1}{2} \eta v .$$

Ces termes doivent être insérés dans la sommation selon (30.25) afin de donner les contributions correspondantes à l'élément de matrice de  $H$  ; il n'y a en fait que deux termes dans la sommation, traduisant les couplages (0, 3) et (0, 2) :

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} \left( \frac{1}{2} (1 + \eta \eta') w + \frac{1}{2} \eta v \right) + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} \left( \frac{1}{2} (1 + \eta' \eta) w + \frac{1}{2} \eta v \right) = \\ (1 + \eta \eta') w \cos \vec{k} \cdot \vec{a}_1 + \frac{v}{2} (\eta e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + \eta' e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_1}) .$$

Les mêmes types de résultat sont obtenus si on remplace  $\vec{a}_1$  par  $\vec{a}_2$  (couplages entre le motif 0 et les motifs 1 et 4).

On en déduit les contributions à la matrice de  $H$  venant du couplage entre le motif 0 et les quatre motifs 1 à 4 :

- éléments diagonaux,  $\eta = \eta' = \pm 1$  :

$$2w(\cos \vec{k} \cdot \vec{a}_1 + \cos \vec{k} \cdot \vec{a}_2) + \eta v(\cos \vec{k} \cdot \vec{a}_1 + \cos \vec{k} \cdot \vec{a}_2) ;$$

- élément non-diagonal,  $\eta = \pm 1, \eta' = \mp 1$  :

$$iv(\sin \vec{k} \cdot \vec{a}_1 + \sin \vec{k} \cdot \vec{a}_2) .$$

On en déduit une première contribution de  $\Delta V$  à la matrice de  $H$ , venant des couplages de 0 avec les quatre motifs 1 à 4 :

$$\left[ \begin{array}{cc} (2w + v)(\cos \vec{k} \cdot \vec{a}_1 + \cos \vec{k} \cdot \vec{a}_2) & iv(\sin \vec{k} \cdot \vec{a}_1 + \sin \vec{k} \cdot \vec{a}_2) \\ -iv(\sin \vec{k} \cdot \vec{a}_1 + \sin \vec{k} \cdot \vec{a}_2) & (2w - v)(\cos \vec{k} \cdot \vec{a}_1 + \cos \vec{k} \cdot \vec{a}_2) \end{array} \right]$$

Le motif 6 est centré en  $\vec{a}_2 - \vec{a}_1$  ; on a :

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\vec{0}, \eta} | \Delta V | \phi_{\vec{a}_2 - \vec{a}_1, \eta'} \rangle &= \frac{1}{2} \langle \phi_{\vec{0}} + \eta \phi_{\vec{d}} | \Delta V | \phi_{\vec{a}_2 - \vec{a}_1} + \eta' \phi_{\vec{a}_2 - \vec{a}_1 + \vec{d}} \rangle = \\ &= \frac{1}{2} (w + \eta' \times 0 + \eta \times 0 + \eta \eta' w) = \frac{1}{2} (1 + \eta \eta') w . \end{aligned}$$

Le même résultat est obtenu avec le motif 5, centré en  $\vec{a}_1 - \vec{a}_2$ . La sommation pour reconstruire selon (30.25) l'élément de matrice de  $H$  se réduit à ces deux seuls termes donne donc :

$$\frac{w}{2} (1 + \eta \eta') w (e^{i\vec{k} \cdot (\vec{a}_2 - \vec{a}_1)} + e^{i\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 - \vec{a}_2)}) = w(1 + \eta \eta') \cos \vec{k} \cdot (\vec{a}_2 - \vec{a}_1) ,$$

et ne contribue donc qu'aux deux éléments diagonaux, par l'unique quantité  $2w \cos \vec{k} \cdot (\vec{a}_2 - \vec{a}_1)$ .

Au total, la matrice associée à  $\Delta V$  est :

$$\left[ \begin{array}{cc} 2wg(\vec{k}) + vf(\vec{k}) & ivh(\vec{k}) \\ -ivh(\vec{k}) & 2wg(\vec{k}) - vf(\vec{k}) \end{array} \right] ,$$

avec les définitions  $f(\vec{k}) \stackrel{\text{déf}}{=} \cos \vec{k} \cdot \vec{a}_1 + \cos \vec{k} \cdot \vec{a}_2$  et :

$$g(\vec{k}) \stackrel{\text{déf}}{=} \cos \vec{k} \cdot \vec{a}_1 + \cos \vec{k} \cdot \vec{a}_2 + \cos \vec{k} \cdot (\vec{a}_2 - \vec{a}_1) , \quad h(\vec{k}) \stackrel{\text{déf}}{=} \sin \vec{k} \cdot \vec{a}_1 + \sin \vec{k} \cdot \vec{a}_2 .$$

Comme la matrice de  $H_0$  est simplement  $\begin{bmatrix} +v & 0 \\ 0 & -v \end{bmatrix}$ , on en déduit celle de  $H$ , qui est bien égale à :

$$\boxed{H \rightarrow 2wg(\vec{k})\mathbf{1}_2 + v \begin{bmatrix} 1 + f(\vec{k}) & ih(\vec{k}) \\ -ih(\vec{k}) & -1 - f(\vec{k}) \end{bmatrix}} \quad (30.26)$$

Pour montrer que les fonctions  $f, g$  et  $h$  satisfont la relation demandée, soit  $(1 + f)^2 + h^2 = 3 + 2g$ , posons pour simplifier les notations  $\alpha_i = \vec{k} \cdot \vec{a}_i$ . Il vient :

$$f^2 + h^2 = (\cos \alpha_1 + \cos \alpha_2)^2 + (\sin \alpha_1 + \sin \alpha_2)^2 = 2 + 2 \cos(\alpha_1 - \alpha_2) ,$$

d'où  $(1+f)^2 + h^2 = 3 + 2 \cos(\alpha_1 - \alpha_2) + 2(\cos \alpha_1 + \cos \alpha_2)$ , qui est bien  $3 + 2g$ . Les valeurs propres de la matrice (30.23) sont  $\varepsilon_{\pm} = 2wg \pm v\sqrt{(1+f)^2 + h^2}$  soit, en vertu de la relation qui vient d'être établie :

$$\varepsilon_{\pm}(\vec{k}) = 2wg(\vec{k}) \pm v\sqrt{3 + 2g(\vec{k})}$$

### 3. Discussion

- (a) S'il y a  $N$  mailles primitives dans  $\mathcal{B}$ , le vecteur  $\vec{k}$  peut rendre  $N$  valeurs distinctes : chaque bande d'énergie définit donc  $N$  états orbitaux différents, et peut ainsi accueillir  $2N$  électrons.
- (b) Chaque atome de carbone apporte un électron, il y a deux atomes par maille, donc deux électrons par maille élémentaire.
- (c) Si les deux bandes  $\varepsilon_{\pm}$  sont disjointes (pas de recouvrement et existence d'un *gap*), la bande inférieure est pleine avec ses  $2N$  électrons, la bande supérieure est vide : un plan de graphite est donc isolant à température nulle.
- (d) La fonction  $g(\vec{k})$  introduite ci-dessus s'écrit aussi  $g(\vec{k}) = f(\vec{k}) + \cos \vec{k} \cdot (\vec{a}_1 - \vec{a}_2)$ . Si on écrit  $\vec{k} = \kappa_1 \vec{b}_1 + \kappa_2 \vec{b}_2$ , le confinement de  $\vec{k}$  à BZ1 entraîne que  $|\kappa_i| \leq \frac{2}{3}$  ; par exemple, si  $\vec{k}$  est en  $\Gamma_1$ , on a  $\vec{k} = \frac{2}{3}\vec{b}_1 + \frac{1}{3}\vec{b}_2$ . Avec  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ , on en déduit que  $\vec{k} \cdot \vec{a}_i = 2\pi\kappa_i$ , de sorte que  $|\vec{k} \cdot \vec{a}_i| \leq \frac{4\pi}{3}$  quand  $\vec{k} \in \text{BZ1}$ . En  $\Gamma_1$ , on a précisément  $\vec{k} \cdot \vec{a}_1 = \frac{4\pi}{3}$ ,  $\vec{k} \cdot \vec{a}_2 = \frac{2\pi}{3}$  donnant  $f(\Gamma_1) = -1$  et  $\cos \vec{k} \cdot (\vec{a}_1 - \vec{a}_2) = \frac{2\pi}{3}$ , d'où  $g(\Gamma_1) = -\frac{3}{2}$ . Par ailleurs,  $g \leq 3$ , valeur atteinte pour  $\vec{k} = 0$ . La fonction  $g$  satisfait bien<sup>11</sup>  $-\frac{3}{2} \leq g(\vec{k}) \leq 3 \forall \vec{k} \in \text{BZ1}$  ; la valeur minimale de  $g$  est atteinte aux sommets de BZ1, points notés  $\Gamma_i$ , et en ces points, les deux valeurs propres  $\varepsilon_{\pm}(\vec{k})$  sont *égales* entre elles.
- (e) Si  $w = 0$ , les deux bandes  $\varepsilon_{\pm}(\vec{k})$  sont distinctes, sauf aux points  $\Gamma_i$  où  $\varepsilon_- = \varepsilon_+$  : il n'y a donc pas de *recouvrement* entre les deux bandes.
- (f) Il en résulte que si  $w = 0$ , le graphite est un isolant (à température nulle). En effet, s'il y a bien contact entre la bande pleine  $\varepsilon_-(\vec{k})$  et la bande vide  $\varepsilon_+(\vec{k})$ , celui-ci ne se produit qu'aux six points  $\Gamma_i$ , lesquels constituent en fait la "surface" de Fermi lorsque  $w = 0$  (voir fig. 30.14). Cet ensemble est de mesure nulle, et le graphite est isolant.

D'ailleurs, on sait que la conductivité est proportionnelle à la densité d'états au niveau de Fermi  $\varepsilon_F$ , défini par l'égalité  $\varepsilon_-(\vec{k}) = \varepsilon_F$  ; comme la bande est pleine, le niveau de Fermi correspond au maximum de  $\varepsilon_-(\vec{k})$ , soit aux points où  $g(\vec{k}) = -\frac{3}{2}$ , égalité qui définit justement les 6 points  $\Gamma_i$ . La densité d'états en énergie de la bande inférieure est :

$$\mathcal{D}(E) = 2\left(\frac{L}{2\pi}\right) \int d^2k \delta(\varepsilon_-(\vec{k}) - E) = \frac{L^2}{2\pi^2} \int_{L\mathcal{E}} \frac{1}{\|\vec{\nabla}_{\varepsilon_-(\vec{k})}\|} d^2k, \quad (30.27)$$

<sup>11</sup>Heureusement ! Dans le cas contraire, la racine carrée donnant les valeurs propres  $\varepsilon(\vec{k})$  serait complexe...

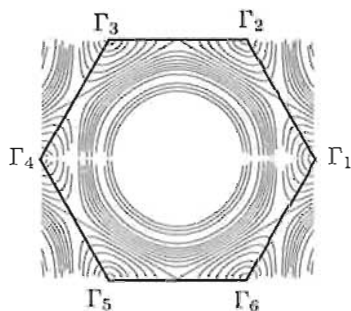


Figure 30.14: Lignes d'iso-énergie pour la bande  $\varepsilon_-(\vec{k})$  quand  $w = 0$ . L'énergie  $E$  croît quand on s'éloigne du centre de la zone ; quand  $E$  se rapproche de  $\varepsilon_F$ , les lignes forment des poches de plus en plus petites convergeant vers les sommets de l'hexagone. À la limite  $E = \varepsilon_F$ , ces poches sont réduites à 6 points (les sommets de l'hexagone), constituant la surface de Fermi quand  $w = 0$ .

où  $L_E$  est l'ensemble des points satisfaisant  $\varepsilon_-(\vec{k}) = E$ . Avec  $E < \varepsilon_F$ , c'est une certaine ligne du plan, si  $E = \varepsilon_F$ , cet ensemble se réduit aux six sommets  $\Gamma_i$ , formant un ensemble de mesure nulle. De surcroît, on a :

$$\vec{\nabla}\varepsilon_-(\vec{k}) = \left[ 2w - \frac{v}{\sqrt{3 + 2g(\vec{k})}} \right] \vec{\nabla}g(\vec{k}) ;$$

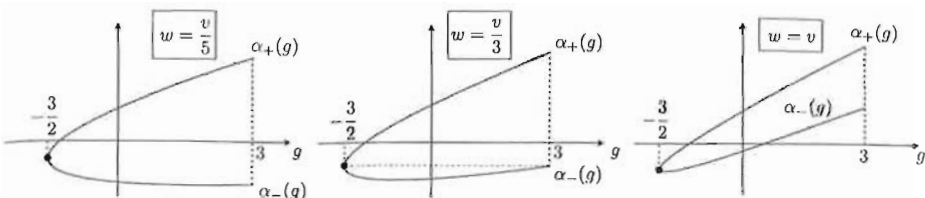
le crochet diverge comme  $\|\vec{k} - \vec{O}\Gamma_i\|^{-1/2}$  quand  $\vec{k}$  s'approche d'un  $\Gamma_i$ , alors que  $\|\vec{\nabla}g(\vec{k})\|$  s'annule comme  $\|\vec{k} - \vec{O}\Gamma_i\|$ , de sorte que l'intégrand diverge mais est localement sommable. Au total, l'intégrale sur un ensemble de mesure nulle est nulle, donnant  $\mathcal{D}(\varepsilon_F) = 0$ , et la conclusion :

$$w = 0 \implies \text{le graphite est isolant à température nulle}$$

- (g) Ces résultats montrent que l'on doit effectivement inclure  $w$  pour rendre compte de la conductivité bidimensionnelle, ce qui exige d'analyser en détail l'éventuel recouvrement en énergie des deux bandes  $\varepsilon_{\pm}(\vec{k})$ . Pour cela, on les étudie en les prenant comme deux fonctions de  $g$ ,  $\alpha_{\pm}(g) \stackrel{\text{déf}}{=} \varepsilon_{\pm}(\vec{k})$ , étant entendu que, physiquement, la variable  $g$  est confinée dans l'intervalle  $[-\frac{3}{2}, 3]$ .

Les graphes des fonctions  $\alpha_{\pm}(g)$  se tracent aisément (voir fig. 30.15). Ils forment deux branches se rejoignant en  $g = -\frac{3}{2}$ , où  $\alpha_-(-\frac{3}{2}) = \alpha_+(-\frac{3}{2}) = -3w$  ; l'ensemble a une vague allure de parabole dont l'axe, horizontal quand  $w = 0$ , se redresse vers la verticale quand  $w$  augmente. Noter que la valeur commune en  $g = -\frac{3}{2}$  est aussi le *minimum* de  $\alpha_+(g)$ .

- (h) Les graphes de la fig. 30.15 permettent aisément de voir dans quelles conditions le maximum de  $\varepsilon_-(\vec{k})$ , survenant en  $g = -\frac{3}{2}$  pour  $w = 0$ , peut se produire

Figure 30.15: Graphes des deux fonctions  $\alpha_{\pm}(g)$ .

ailleurs subitement quand  $w$  augmente. Il est clair que ce basculement se produit quand  $w$  dépasse une certaine valeur - seuil fixée par la condition  $\varepsilon_-(3) = \varepsilon_-(-3/2)$ , c'est-à-dire si :

$$6w - v\sqrt{9} = -3w \iff \boxed{\lambda \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{w}{v} \geq \lambda_0 = \frac{1}{3}}$$

Dès que  $w$  dépasse la valeur  $\frac{v}{3}$ , la valeur maximum de  $\alpha_-(g)$  n'est plus en  $g = -\frac{3}{2}$  et devient supérieure au minimum de  $\alpha_+(g)$  : dans ces conditions, les deux bandes se *recouvrent* en énergie. Le domaine  $\mathcal{D}$  de BZ1 où ceci se produit est fixé par la condition  $g_0 \leq g(\vec{k})$ , l'expression de  $g_0$  s'obtenant en écrivant  $\alpha_-(g_0) = -3w$ , d'où  $g_0 = \frac{1}{2}[(\frac{v}{w})^2 - 3]$ .  $\mathcal{D}$  est donc le domaine où :

$$\cos \vec{k} \cdot \vec{a}_1 + \cos \vec{k} \cdot \vec{a}_2 + \cos \vec{k} \cdot (\vec{a}_2 - \vec{a}_1) \geq \frac{1}{2}[(\frac{v}{w})^2 - 3] .$$

Repérant BZ1 avec la base orthonormée  $(\vec{i}, \vec{j})$ , on a  $\vec{a}_1 = a\vec{i}$ ,  $\vec{a}_2 = a(\frac{1}{2}\vec{i} + \frac{\sqrt{3}}{2}\vec{j})$  ; posant alors  $\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(x\vec{i} + y\vec{j})$ , il vient  $\vec{k} \cdot \vec{a}_1 = 2\pi x$ ,  $\vec{k} \cdot \vec{a}_2 = \pi(x + \sqrt{3}y)$  et :

$$g(\vec{k}) = \cos 2\pi x + 2 \cos \pi x \cos \pi\sqrt{3}y ,$$

de sorte que la frontière de  $\mathcal{D}$  est la ligne définie par :

$$\boxed{\cos 2\pi x + 2 \cos \pi(x + \sqrt{3}y) \cos \pi(x - \sqrt{3}y) = g_0}$$

Ce domaine évolue comme suit quand  $\lambda$  varie. Pour  $\lambda$  compris entre  $\frac{1}{3}$  et  $\frac{1}{2}$ , la frontière est vaguement elliptique autour du centre de BZ1 ; au-delà de  $\frac{1}{2}$ , les "ellipses" continuent à se déformer cependant que des poches apparaissent dans les quatre directions  $\pm\vec{b}_1 \pm \vec{b}_2$ . Pour  $\lambda = 1$ , la frontière est constituée de segments joignant les milieux des côtés de l'hexagone. Enfin, pour  $\lambda > 1$ , de nouvelles lignes émergent à partir des six points  $\Gamma_i$ .

- (i) Les résultats ci-dessus, et l'analyse qu'ils autorisent, permettent de conclure que si  $w > \frac{v}{3}$ , les deux bandes se recouvrent dans un certain domaine de BZ1, de sorte que, à température nulle, il existe deux bandes partiellement remplies, situation typique d'un *semi-métal* et donnant une conductivité finie.

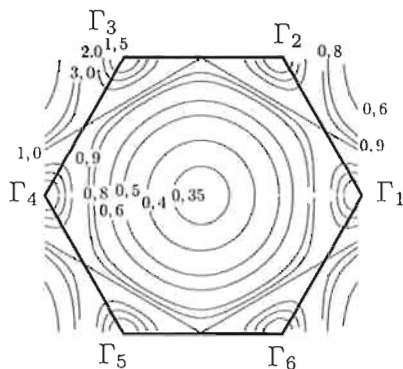


Figure 30.16: Lignes délimitant le domaine  $\mathcal{D}$  pour différentes valeurs de  $\lambda = \frac{w}{v}$  ; chaque ligne est indiquée par la valeur de  $\lambda$ .

On retiendra l'importance du "détail" consistant à ne pas se borner à des couplages limités aux premiers voisins d'un site, et à inclure explicitement des termes allant au moins jusqu'aux seconds voisins : clairement, des finesses que l'on aurait tendance à négliger presque par habitude peuvent jouer un rôle qualitatif de tout premier plan pourvu que la géométrie de la maille cristalline soit un peu complexe. D'autres aspects de cette problématique peuvent être trouvés dans l'article de Wallace [54].

### 30.5 États d'un électron presque libre sur un réseau hexagonal bidimensionnel

On considère un réseau de Bravais monoatomique hexagonal  $\mathcal{B}$  dont deux vecteurs primitifs sont  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$ , de même longueur  $a$  et faisant entre eux un angle de  $2\pi/3$ . On désigne par  $V(\vec{r})$  le potentiel périodique du réseau et par  $v$  le "volume" de la maille primitive de  $\mathcal{B}$ .  $\vec{k}$  désigne le pseudo-moment de l'électron dans le cristal.

1. (a) Décrire le mode de construction de la maille de Wigner - Seitz et la dessiner.
- (b) Soit l'exponentielle  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$  où  $\vec{R} \in \mathcal{B}$  ; combien vaut-elle si  $\vec{k} \in \vec{\mathcal{B}}$ , où  $\vec{\mathcal{B}}$  est le réseau réciproque plan ?
- (c) Soit  $\vec{b}_1$  et  $\vec{b}_2$  les deux vecteurs primitifs de  $\vec{\mathcal{B}}$  construits avec  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  et n'importe quel autre vecteur  $\vec{a}_\perp$  orthogonal aux  $\vec{a}_i$ . Expliquer rapidement pourquoi  $\vec{b}_1$  est donné par :

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_\perp}{(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_\perp)} . \tag{30.28}$$

- (d) i. Calculer la longueur des vecteurs  $\vec{b}_i$ .

ii. Dessiner la maille primitive de  $\vec{B}$  construite sur ces vecteurs, ainsi que la première zone de Brillouin (BZ1).

$\Delta_1$  et  $\Delta_2$  étant les "plans bissecteurs" des deux vecteurs  $\vec{b}_1$  et  $\vec{b}_2$ , on désigne dans la suite par  $M_i$  le point d'intersection de  $\vec{b}_i$  avec  $\Delta_i$ , par P le point d'intersection de  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$ , et par O le centre de BZ1.

- (e) Soit  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  un état de Bloch ; rappeler la relation entre  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  et  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$ , quel que soit  $\vec{R} \in \mathcal{B}$ .
- (f) Pourquoi la moyenne spatiale du potentiel de réseau peut-elle être prise égale à zéro ?
2. (a) On désigne par  $\varepsilon^{(0)}(\vec{k})$  la relation de dispersion d'un électron libre, et on définit les trois fonctions :

$$\varepsilon_0^{(0)}(\vec{k}) \stackrel{\text{def}}{=} \varepsilon^{(0)}(\vec{k}) , \quad \varepsilon_i^{(0)}(\vec{k}) \stackrel{\text{def}}{=} \varepsilon^{(0)}(\vec{k} - \vec{b}_i) \quad (i = 1, 2) . \quad (30.29)$$

Afin d'analyser la dépendance en  $\vec{k}$  lorsque  $\vec{k} \parallel \vec{b}_1$ , on pose :

$$\vec{k} = \lambda \vec{b}_1 \quad (\lambda \in \mathbb{R}) . \quad (30.30)$$

i. Combien vaut  $\lambda$  en bord de zone ?

ii. Tracer les graphes des deux énergies  $\varepsilon_0^{(0)}(\vec{k})$  et  $\varepsilon_1^{(0)}(\vec{k})$  quand le vecteur  $\vec{k}$  varie de la sorte, tout en restant confiné dans BZ1.

iii. Quelle est la relation entre  $\varepsilon_0^{(0)}$  et  $\varepsilon_1^{(0)}$  pour  $\vec{k} = \vec{b}_1/2$  ?

- (b) S'agissant de trouver les états propres approchés de l'électron en présence du potentiel  $V(\vec{r})$  pour  $\vec{k} \simeq \vec{b}_1/2$ , rappeler pourquoi on peut se borner à considérer les deux types d'états d'ordre zéro associés aux valeurs propres  $\varepsilon_0^{(0)}$  et  $\varepsilon_1^{(0)}$ .
- (c) Soit les trois ondes planes :

$$\psi_0(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{v}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} , \quad \psi_i(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{v}} e^{i(\vec{k} - \vec{b}_i) \cdot \vec{r}} \quad (i = 1, 2) . \quad (30.31)$$

Montrer que ces fonctions satisfont le théorème de Bloch.

- (d) Lorsque  $\vec{k}$  est au voisinage de  $M_1$ , on traite le problème par perturbation, en ne considérant que les deux états  $\psi_0$  et  $\psi_1$ . Soit  $V_{01}$  l'élément de matrice :

$$V_{01} = \langle \psi_0 | V | \psi_1 \rangle . \quad (30.32)$$

Exprimer  $V_{01}$  en fonction de la transformée de Fourier  $\mathcal{V}(\vec{q})$  définie comme :

$$\mathcal{V}(\vec{q}) = \frac{1}{v} \int_v e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} V(\vec{r}) d^2r . \quad (30.33)$$

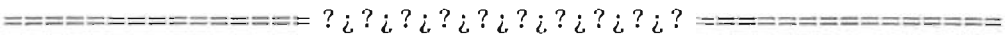
$\mathcal{V}(\vec{q})$  est réel : pourquoi ?

- (e) Écrire la matrice représentant le Hamiltonien (effectif) d'un électron dans le sous-espace engendré par  $\psi_0$  et  $\psi_1$  en fonction de  $\vec{k}$ ,  $\vec{b}_1$  et  $V_{01}$ .

- (f) i. En déduire les deux valeurs propres approchées  $\varepsilon_{\pm}(\vec{k})$ .
- ii. Représenter leur variation en fonction de  $\vec{k}$  donné par (30.30).
- iii. Exprimer le *gap* en bord de zone,  $E_g$ , en fonction de  $V_{01}$ .
- iv. Soit  $v_g$  la vitesse de groupe d'un électron.
  - A. Quelle est son expression en fonction des  $\varepsilon_{\pm}(\vec{k})$  ?
  - B. Combien vaut-elle en bord de zone ?

3. Dans cette partie, on examine ce qui se passe quand l'extrémité de  $\vec{k}$  est au *voisinage* du point P, le long de la direction  $\vec{b}_1 + \vec{b}_2$ .

- (a) Quelle est la relation entre les  $\varepsilon_i^{(0)}$  ( $i = 0, 1, 2$ ) lorsque l'extrémité de  $\vec{k}$  est en P ?
- (b) Les nouvelles valeurs propres  $\varepsilon(\vec{k})$  sont-elles extrémales en P le long de la direction de  $\vec{b}_1 + \vec{b}_2$  ?
- (c) Décrire la méthode de résolution à utiliser lorsque l'extrémité de  $\vec{k}$  est proche du point P.
- (d) Exprimer les éléments de matrice  $V_{01}, V_{02}, V_{12}$  à l'aide de  $\mathcal{V}(\vec{q})$ .
- (e) En déduire l'allure précise de la matrice à diagonaliser pour décrire convenablement le voisinage du point P ?
- (f) En formant des combinaisons linéaires simples des fonctions de base, montrer que le système  $3 \times 3$  se factorise en deux blocs  $1 \times 1$  et  $2 \times 2$ .
- (g) En déduire les valeurs propres ; retrouver le comportement prévu en examinant le voisinage du point P.



Le réseau de Bravais hexagonal bidimensionnel se distingue du réseau en nid d'abeille par la présence d'un nœud au centre de chaque hexagone. On note  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  deux vecteurs primitifs de même longueur  $a$  et faisant entre eux un angle de  $\frac{2\pi}{3}$ .  $V(\vec{r})$  est le potentiel périodique du réseau et  $v$  désigne le "volume" de la maille primitive de  $\mathcal{B}$ .

- 1. (a) La maille de Wigner - Seitz s'obtient en choisissant un nœud arbitraire de  $\mathcal{B}$ , et en traçant les médiatrices des segments joignant ce nœud à ses voisins (ici, seuls les *premiers* voisins interviennent). La maille WS est l'intérieur du polygone ainsi défini ; par construction, tout point à l'intérieur de cette maille est plus proche du nœud de référence que de tout autre nœud. De toute évidence, cette maille possède la même symétrie ponctuelle que  $\mathcal{B}$ , et c'est ce qui en fait tout l'intérêt, par rapport aux autres mailles primitives.
- (b) Par définition du réseau réciproque  $\tilde{\mathcal{B}}$ , l'exponentielle  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$  est égale à 1 quel que soit  $\vec{R} \in \mathcal{B}$  si  $\vec{k}$  est dans  $\tilde{\mathcal{B}}$ .

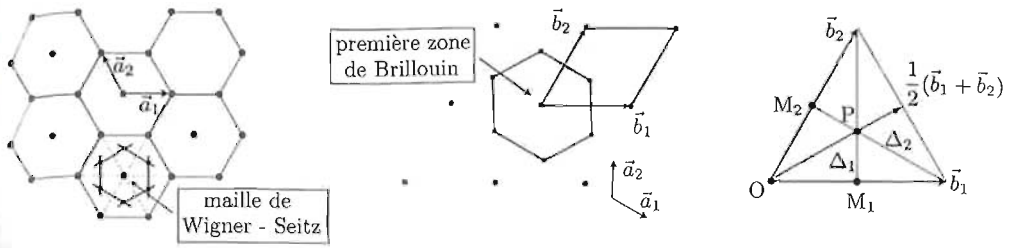


Figure 30.17: Réseau hexagonal bidimensionnel. À gauche : vecteurs primitifs et maille de Wigner - Seitz. Au centre : réseau réciproque  $\vec{B}$ , dont une maille primitive est le losange dessiné en haut à droite ; la première zone de Brillouin est l'intérieur de l'hexagone défini par les médiatrices des segments joignant un nœud de référence de  $\vec{B}$  à ses voisins. À droite : notations géométriques utilisées dans la suite du problème.

- (c) Les deux vecteurs  $\vec{b}_i$  construits comme indiqué sont linéairement indépendants et permettent de représenter tout vecteur  $\vec{k}$  de l'espace réciproque :

$$\vec{k} = \kappa_1 \vec{b}_1 + \kappa_2 \vec{b}_2 ;$$

pour tout  $\vec{R} \in \mathcal{B}$ , on a  $\vec{k} \cdot \vec{R} = \sum_{ij} m_i \kappa_j \vec{a}_i \cdot \vec{b}_j$ , où les  $m_i$  sont des entiers ; par construction des  $\vec{b}_i$ , on a  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$ , de sorte que  $\vec{k} \cdot \vec{R} = 2\pi \sum_i m_i \kappa_i$  ; dès lors, si on prend  $\vec{k} \in \vec{B}$ , c'est-à-dire si les deux nombres  $\kappa_i$  sont des entiers, le produit scalaire est de la forme entier  $\times 2\pi$  et l'exponentielle vaut 1, quel que soit  $\vec{R} \in \mathcal{B}$ . Ceci montre, par définition d'un réseau de Bravais, que les  $\vec{b}_j$  sont bien des primitifs de  $\vec{B}$ .

- (d) i. Les vecteurs  $\vec{b}_i$  ont visiblement même norme ; pour  $\vec{b}_1$  :

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_1}{(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_1} = 2\pi \frac{a a_\perp}{a^2 \frac{\sqrt{3}}{2}} \frac{\vec{a}_1}{a_1} \implies \boxed{\|\vec{b}_i\| = \frac{4\pi}{\sqrt{3}} \stackrel{\text{cst}}{=} b}$$

Si un vecteur de l'espace réciproque est décomposé suivant cette base,  $\vec{k} = \kappa_1 \vec{b}_1 + \kappa_2 \vec{b}_2$ , on a  $k^2 = (\kappa_1^2 + \kappa_2^2) b^2 + 2\kappa_1 \kappa_2 b^2 \times \frac{1}{2}$ , soit :

$$\boxed{\|\vec{k}\|^2 = (\kappa_1^2 + \kappa_2^2 + \kappa_1 \kappa_2) b^2}$$

- ii. La maille primitive de  $\vec{B}$  construite sur ces vecteurs est tracée sur la fig. 30.17, ainsi que la première zone de Brillouin (BZ1).

$\Delta_1$  et  $\Delta_2$  étant les "plans bissecteurs" des deux vecteurs  $\vec{b}_1$  et  $\vec{b}_2$ , on désigne dans la suite par  $M_i$  le point d'intersection de  $\vec{b}_i$  avec  $\Delta_i$ , par P le point d'intersection de  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$ , et par O le centre de BZ1.

- (e) Pour un état de Bloch  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ , on a  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ ,  $\forall \vec{R} \in \mathcal{B}$ .
- (f) L'énergie potentielle est toujours définie à une constante additive près ; on peut donc toujours (sauf dans le cas exceptionnel de puits ou de barrières de

Dirac, voir problème 17.6 p. 414) ajuster cette constante de sorte que :

$$\int_{\text{maille élémentaire}} V(\vec{r}) d^3r = 0 .$$

2. (a) Notant  $\varepsilon^{(0)}(\vec{k})$  la relation de dispersion d'un électron libre, on définit les trois fonctions :

$$\varepsilon_0^{(0)}(\vec{k}) \stackrel{\text{d'éf}}{=} \varepsilon^{(0)}(\vec{k}) , \quad \varepsilon_i^{(0)}(\vec{k}) \stackrel{\text{d'éf}}{=} \varepsilon^{(0)}(\vec{k} - \vec{b}_i) \quad (i = 1, 2) ,$$

et, pour analyser la dépendance en  $\vec{k}$  lorsque  $\vec{k} \parallel \vec{b}_1$ , on pose  $\vec{k} = \lambda \vec{b}_1$  ( $\lambda \in \mathbb{R}$ ).

- i. Le long de la direction de  $\vec{b}_1$ , le bord de zone est le pied de la médiatrice, soit  $\lambda = \frac{1}{2}$ .
- ii. Le graphe de l'énergie  $\varepsilon_0^{(0)}(\vec{k})$  est une parabole centrée en  $\vec{k} = 0$ , celui de  $\varepsilon_1^{(0)}(\vec{k})$  s'obtient par une translation en bloc du précédent de  $\vec{b}_1$  : les trois graphes de  $\varepsilon^{(0)}(\vec{k})$  et  $\varepsilon^{(0)}(\vec{k} \pm \vec{b}_1)$  sont donnés dans la figure 30.18.

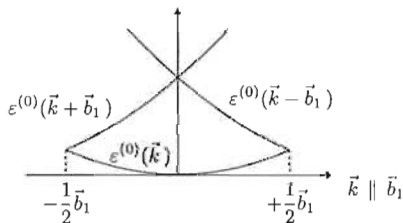


Figure 30.18: Schéma en zones réduites le long de  $\vec{b}_1$  pour les trois lois de dispersion d'ordre zéro  $\varepsilon^{(0)}(\vec{k})$  et  $\varepsilon^{(0)}(\vec{k} \pm \vec{b}_1)$ .

iii. Si  $\vec{k} = \frac{1}{2}\vec{b}_1$ ,  $\varepsilon_0^{(0)} = \varepsilon_1^{(0)}$ , puisque  $\varepsilon^{(0)}(\vec{k})$  ne dépend que du module de  $\vec{k}$  et que  $\|\vec{k}\|_{\vec{k}=\vec{b}_1/2} = \|\vec{k} - \vec{b}_1\|_{\vec{k}=\vec{b}_1/2}$ .

(b) Pour  $\vec{k} \sim \frac{1}{2}\vec{b}_1$ , les deux énergies d'ordre zéro  $\varepsilon_0^{(0)}$  et  $\varepsilon_1^{(0)}$  sont quasi dégénérées et doivent être considérées simultanément dans un traitement perturbatif du potentiel de réseau. Au même ordre de perturbation, tous les autres états propres d'ordre zéro peuvent être omis (voir Tome II, sous-section 30.4.1).

(c) On a  $\psi_0(\vec{r} + \vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{v}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} = \frac{1}{\sqrt{v}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \equiv e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_0(\vec{r})$ . De même :

$$\psi_i(\vec{r} + \vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{v}} e^{i(\vec{k} - \vec{b}_i) \cdot (\vec{r} + \vec{R})} = \frac{1}{\sqrt{v}} e^{i(\vec{k} - \vec{b}_i) \cdot \vec{R}} e^{i(\vec{k} - \vec{b}_i) \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_i(\vec{r}) ,$$

la dernière égalité résultant de  $e^{i\vec{b}_i \cdot \vec{R}} = 1$  quel que soit  $\vec{R}$ . Les trois fonctions satisfaisant le théorème de Bloch, elles forment bien une base de représentation adaptée à la symétrie intrinsèque du problème, toute combinaison linéaire possédant la même propriété.

- (d) Le traitement par perturbation au premier ordre, lorsque  $\vec{k}$  est au voisinage de  $M_1$ , consiste à diagonaliser la matrice de  $V$  dans l'espace effectif engendré par les deux vecteurs  $\psi_0$  et  $\psi_1$ . Soit  $V_{01}$  l'élément de matrice  $V_{01} \stackrel{\text{def}}{=} \langle \psi_0 | V | \psi_1 \rangle$  ; il s'exprime comme suit :

$$V_{01} = \int_{\mathcal{V}} d^3r \frac{1}{\sqrt{v}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} V(\vec{r}) \frac{1}{\sqrt{v}} e^{i(\vec{k}-\vec{b}_1)\cdot\vec{r}} \equiv \mathcal{V}(\vec{b}_1) ;$$

$\mathcal{V}(\vec{q})$  est réel puisque  $V(-\vec{r}) = V(\vec{r})$  (tout réseau de Bravais *monatomique* est symétrique dans l'inversion d'espace).

- (e) On en déduit la matrice à diagonaliser :  $H_{\text{eff}} \rightarrow \begin{bmatrix} \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} & V_{01} \\ V_{01} & \frac{\hbar^2 (\vec{k}-\vec{b}_1)^2}{2m} \end{bmatrix}$ .
- (f) i. Les deux valeurs propres approchées  $\epsilon_{\pm}(\vec{k})$  sont :

$$\epsilon_{\pm}(\vec{k}) = \frac{1}{2} \left[ \epsilon_0^{(0)}(\vec{k}) + \epsilon_1^{(0)}(\vec{k}) \pm \sqrt{[\epsilon_0^{(0)}(\vec{k}) - \epsilon_1^{(0)}(\vec{k})]^2 + 4|\mathcal{V}(\vec{b}_1)|^2} \right]$$

- ii. Avec  $\vec{k} = \lambda \vec{b}_1$ , on a  $\epsilon_0^{(0)}(\vec{k}) = 4\lambda^2 \epsilon_0$ ,  $\epsilon_1^{(0)}(\vec{k}) = 4(\lambda-1)^2 \epsilon_0$ ,  $\epsilon_0 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{2\pi^2 \hbar^2}{3ma^2}$  ; il vient :

$$\epsilon_{\pm}(\vec{k}) = 2 \left[ 2\lambda^2 - 2\lambda + 1 \pm \sqrt{(2\lambda-1)^2 + g^2} \right] \epsilon_0, \quad g^2 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{|\mathcal{V}(\vec{b}_1)|^2}{\epsilon_0^2}.$$

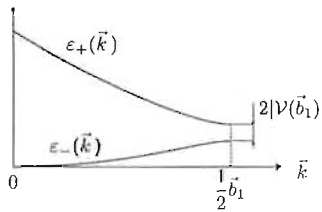


Figure 30.19: Lois de dispersion  $\epsilon_{\pm}(\vec{k})$  quand  $\vec{k}$  varie dans la direction  $\vec{b}_1$ .

- iii. Le *gap* en bord de zone est l'écart entre les deux bandes pour  $\vec{k} = \frac{1}{2}\vec{b}_1$ , soit :

$$E_g = 2|\mathcal{V}(\vec{b}_1)|$$

- iv. Si  $v_g$  désigne la vitesse moyenne d'un électron, on a (voir éq. (II-30.67)) :

A.  $v_{g\pm} = \hbar^{-1} \vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{\pm}(\vec{k})$  ;

- B. en bord de zone dans la direction  $\vec{b}_1$ , les bandes sont extrémales, d'où  $v_{g\pm}(\vec{b}_1/2) = 0$ .

3. Dans cette partie, on examine ce qui se passe quand l'extrémité de  $\vec{k}$  est au *voisinage* du point P, intersection de deux plans de Bragg et exigeant donc la considération simultanée d'un plus grand nombre d'énergies non perturbées.

- (a) Au point P, on a  $\|\vec{k}\| = \|\vec{k} - \vec{b}_1\| = \|\vec{k} - \vec{b}_2\|$  : les trois bandes d'énergie  $\varepsilon_0^{(0)}$  et  $\varepsilon_i^{(0)}$  sont strictement dégénérées. Dans la direction  $\vec{b}_1 + \vec{b}_2$ ,  $\|\vec{k} - \vec{b}_1\| = \|\vec{k} - \vec{b}_2\|$ , de sorte que  $\varepsilon_1^{(0)}(\vec{k}) = \varepsilon_2^{(0)}(\vec{k})$ .
- (b) Avec l'invariance par renversement du temps,  $\varepsilon(-\vec{k}) = \varepsilon(\vec{k})$ , et la périodicité dans  $\vec{B}$ ,  $\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon(\vec{k} - \vec{K})$ , et si  $\vec{\nabla}\varepsilon$  est une fonction continue,  $\vec{\nabla}\varepsilon$  s'annule pour  $\vec{k} = \frac{1}{2}\vec{K}$  : dans ces conditions, les lois de dispersion sont stationnaires quand  $\vec{k}$  s'approche perpendiculairement d'un plan de Bragg. Ici, le point P est l'intersection de deux plans (lignes) de Bragg, et correspond à  $\frac{1}{3}(\vec{b}_1 + \vec{b}_2)$  ; l'argument précédent, valide lorsqu'un seul plan est en jeu, ne tient plus ici et rien ne contraint les énergies à être extrémales (ce qui peut néanmoins se produire dans des cas très particuliers, voir ci-dessous). On verra par la suite que, en général, elles s'approchent *linéairement*<sup>12</sup> de leur valeur commune en P.
- (c) Lorsque l'extrémité de  $\vec{k}$  est proche du point P, il convient d'appliquer la méthode de perturbation pour un niveau trois fois dégénéré, soit diagonaliser la matrice :

$$H_{\text{eff}} \rightarrow \begin{bmatrix} \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} & V_{01} & V_{02} \\ V_{10} & \frac{\hbar^2 (\vec{k} - \vec{b}_1)^2}{2m} & V_{12} \\ V_{20} & V_{21} & \frac{\hbar^2 (\vec{k} - \vec{b}_2)^2}{2m} \end{bmatrix} .$$

- (d) Les éléments de matrice  $V_{01}$ ,  $V_{02}$ ,  $V_{12}$  s'expriment comme suit<sup>13</sup> à l'aide de la transformée de Fourier  $\mathcal{V}(\vec{q})$  :

$$V_{01} = \mathcal{V}(\vec{b}_1) \stackrel{\text{déf}}{=} v , \quad V_{02} = \mathcal{V}(\vec{b}_2) = v , \quad V_{12} = \mathcal{V}(\vec{b}_2 - \vec{b}_1) \stackrel{\text{déf}}{=} v' ,$$

tous étant réels. Comme  $\|\vec{b}_i\| = \|\vec{b}_1 - \vec{b}_2\|$ , et sauf particularité directionnelle des puits atomiques, on attend  $v \sim v'$ . Si les puits sont à symétrie cylindrique autour d'un axe perpendiculaire à  $\mathcal{B}$ ,  $v = v'$ .

- (e) La matrice à diagonaliser pour décrire convenablement le voisinage du point P le long de  $\vec{b}_1 + \vec{b}_2$  est donc :

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_0^{(0)}(\vec{k}) & v & v \\ v & \varepsilon_1^{(0)}(\vec{k}) & v' \\ v & v' & \varepsilon_1^{(0)}(\vec{k}) \end{bmatrix} .$$

- (f) On a  $V_{\text{eff}}|\psi_0\rangle = v(|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle)$ ,  $V_{\text{eff}}(|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle) = 2v|\psi_0\rangle + v'(|\psi_2\rangle + |\psi_1\rangle)$ , égalités qui montrent que le sous espace  $\{|\psi_0\rangle, |\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle\}$  est *stable* par  $V_{\text{eff}}$ . On a aussi  $V_{\text{eff}}(-|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle) = -v'(-|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle)$  ; dès lors, si on introduit la base orthonormalisée :

$$|\psi_0\rangle , \quad |\psi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle) , \quad |\psi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(-|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle) ,$$

<sup>12</sup>C'est pourquoi certains traitements théoriques [55], [56] reposent *formellement* sur l'équation de Dirac pour décrire la dynamique quantique d'un électron au voisinage de ces points, puisque cette équation introduit fondamentalement un Hamiltonien  $H_D$  qui est *linéaire* par rapport à l'impulsion (voir Tome II, section 20.5) ; par référence avec la relation de dispersion  $E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$ , on parle alors de fermions sans masse (*massless fermions*).

<sup>13</sup>Ne pas confondre l'élément de matrice  $v$  avec le volume  $v$  de la maille élémentaire de  $\mathcal{B}$  !

la matrice à diagonaliser prend la forme :

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_0^{(0)} & \sqrt{2}v & 0 \\ \sqrt{2}v & \varepsilon_1^{(0)} + v' & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_1^{(0)} - v' \end{bmatrix}.$$

(g) Le système étant factorisé en deux blocs  $1 \times 1$  et  $2 \times 2$ , les valeurs propres s'obtiennent sans effort. L'une est évidente,  $\varepsilon_-(\vec{k}) = \varepsilon_1^{(0)}(\vec{k}) - v'$ , les autres sont les racines de :

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_0^{(0)} - \varepsilon & \sqrt{2}v \\ \sqrt{2}v & \varepsilon_1^{(0)} + v' - \varepsilon \end{vmatrix} = 0,$$

soit :

$$\varepsilon_{s\pm} = \frac{1}{2}(\varepsilon_0^{(0)} + \varepsilon_1^{(0)} + v') \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\varepsilon_1^{(0)} + v' - \varepsilon_0^{(0)})^2 + 8v^2}$$

Le long de  $\vec{b}_1 + \vec{b}_2$ , on peut poser  $\vec{k} = \mu(\vec{b}_1 + \vec{b}_2)$  ; alors :

$$\vec{k} - \vec{b}_1 = (\mu - 1)\vec{b}_1 + \mu\vec{b}_2, \quad \|\vec{k} - \vec{b}_i\|^2 = (3\mu^2 - 3\mu + 1)b^2,$$

$$\varepsilon_0^{(0)} = \frac{\hbar^2 b^2}{2m} 3\mu^2, \quad \varepsilon_1^{(0)} = \varepsilon_2^{(0)} = \frac{\hbar^2 b^2}{2m} (3\mu^2 - 3\mu + 1),$$

d'où, posant  $\alpha \stackrel{\text{def}}{=} \frac{mv}{\hbar^2 b^2}$ ,  $\alpha' \stackrel{\text{def}}{=} \frac{mv'}{\hbar^2 b^2}$  :

$$\varepsilon_- = \frac{\hbar^2 b^2}{2m} (3\mu^2 - 3\mu + 1 - 2\alpha'),$$

$$\varepsilon_{s\pm} = \frac{\hbar^2 b^2}{2m} \left[ 3\mu^2 - \frac{3\mu}{2} + \frac{1}{2} + \alpha' \pm \sqrt{\frac{1}{4}(1 - 3\mu + 2\alpha')^2 + 2\alpha^2} \right].$$

Sauf valeurs particulières<sup>14</sup> du rapport  $\frac{\alpha'}{\alpha}$ , toutes les énergies s'approchent *linéairement* de leur valeur au point P, où  $\mu = \frac{1}{3}$ , et où  $\vec{k} = \frac{1}{3}(\vec{b}_1 + \vec{b}_2)$  :

$$\varepsilon_- \simeq \left[ \left( \frac{1}{3} - 2\alpha' \right) + \left( \frac{1}{3} - \mu \right) \right] \frac{\hbar^2 b^2}{2m},$$

$$\varepsilon_{s\pm} \simeq \left[ \frac{1}{3} + \alpha' \pm \sqrt{2\alpha^2 + \alpha'^2} + \left( \frac{1}{2} \mp \frac{3\alpha'}{2\sqrt{2\alpha^2 + \alpha'^2}} \right) \left( \mu - \frac{1}{3} \right) \right] \frac{\hbar^2 b^2}{2m}.$$

Ces valeurs propres sont tracées sur la figure 30.20. Pour  $v' \ll v$ , les deux bandes  $\varepsilon_-(\vec{k})$  et  $\varepsilon_{s+}(\vec{k})$  sont très voisines l'une de l'autre et nettement séparées de  $\varepsilon_{s-}(\vec{k})$  ; si chaque atome apporte deux électrons, le solide est isolant à température nulle. Au contraire, quand  $v' \lesssim v$ , les deux bandes  $\varepsilon_-(\vec{k})$  et  $\varepsilon_{s-}(\vec{k})$  se croisent à l'intérieur de BZ1, et le solide est un semi-métal. On retrouve encore, dans un cas d'école, l'importance de certaines finesse spécifiant le potentiel périodique pour les propriétés de conduction du solide.

<sup>14</sup>Dans le cas particulier où  $\alpha' = \frac{\alpha}{2}$ ,  $\varepsilon_{s-}$  est stationnaire en P.

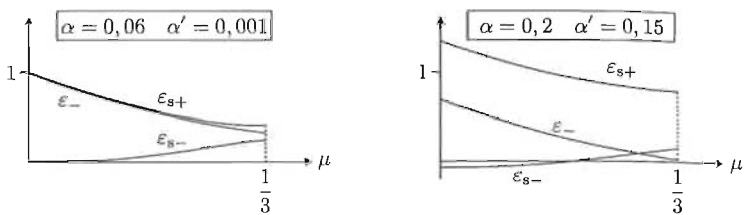


Figure 30.20: Lois de dispersion  $\varepsilon_-(\vec{k})$  et  $\varepsilon_{s\pm}(\vec{k})$  quand  $\vec{k}$  varie dans la direction  $\vec{b}_1 + \vec{b}_2$ . Les énergies sont comptées en unités  $\frac{\hbar^2 b^2}{2m}$ .

## 30.6 États localisés dus à une impureté

On considère un réseau de Bravais  $\mathcal{B} \equiv \{\vec{R}\}$ . Sur chaque site est défini un état électronique bien localisé noté  $|\vec{R}\rangle$ , tous ces états étant orthonormalisés :  $\langle \vec{R} | \vec{R}' \rangle = \delta_{\vec{R} \vec{R}'}$ . Le cas échéant, on supposera adoptées des conditions cycliques,  $N$  désignant le nombre de nœuds du réseau.

1. Former les états  $|\vec{k}\rangle$  satisfaisant le théorème de Bloch et les normaliser ; les énergies propres correspondantes sont notées  $\varepsilon(\vec{k})$ . Que peut-on dire de la densité électronique des états  $|\vec{k}\rangle$ , comparée à celle des états  $|\vec{R}\rangle$  ?
2. On dope le réseau en introduisant une impureté au site  $\vec{R}_0$ .  $H_0$  désignant le Hamiltonien du réseau non dopé, on a maintenant  $H = H_0 + V$ , avec  $V = v|\vec{R}_0\rangle\langle\vec{R}_0|$  ( $v \in \mathbb{R}$ ). Interpréter physiquement la perturbation due à l'impureté.
3. On introduit les opérateurs (résolvantes)  $G(z)$  et  $G_0(z)$  définis comme :

$$G(z) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{z\mathbf{1} - H} \quad , \quad G_0(z) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{z\mathbf{1} - H_0} \quad . \quad (30.34)$$

Démontrer la relation suivante (équation de Dyson) :

$$G(z) = G_0(z) + G_0(z)V G(z) \quad . \quad (30.35)$$

4. Quelle est l'expression de l'opérateur  $G_0$  quand on le développe sur la base  $\{|\vec{k}\rangle\}$  ?
5. La résolvante est une sorte de transformée de Fourier de l'opérateur avancé  $U_+(t)$  défini en (II-23.130). Validez sommairement cette affirmation en considérant l'intégrale  $\int_{\mathcal{C}_+} e^{\frac{1}{\hbar} zt} G(z) dz$ , où  $\mathcal{C}_+$  est la droite parallèle à l'axe réel, située juste au-dessus de ce dernier. En définitive, les énergies propres, zéros de  $\text{Det}(z\mathbf{1} - H)$ , ne sont rien d'autre que les pôles de la résolvante et donnent les fréquences de Bohr du système.
6. On pose :

$$g_0(z) = \langle \vec{R}_0 | G_0 | \vec{R}_0 \rangle \quad , \quad g(z) = \langle \vec{R}_0 | G | \vec{R}_0 \rangle \quad . \quad (30.36)$$

Utiliser l'équation de Dyson pour trouver l'expression de  $g(z)$  en fonction de  $g_0(z)$  et  $v$ .



2. On modélise le dopage ponctuel par  $V \stackrel{\text{déf}}{=} v|\vec{R}_0\rangle\langle\vec{R}_0|$  : ceci traduit le fait que le puits atomique en  $\vec{R}_0$  est distinct de tous les autres (puits de profondeur ou barrière de hauteur différentes).
3. Partant de la relation à démontrer,  $G(z) = G_0(z) + G_0(z)VG(z)$ , on la multiplie à droite par  $G^{-1}$ , puis l'égalité obtenue à gauche par  $G_0^{-1}$  :

$$\mathbf{1} = G_0G^{-1} + G_0V, \quad G_0^{-1} = G^{-1} + V,$$

soit  $z\mathbf{1} - H_0 = (H_0 + V) - V$ , égalité qui est trivialement vraie.

4. L'expression de l'opérateur  $G_0$  sur la base orthonormée  $\{|\vec{k}\rangle\}$ , propre de  $H_0$ , est :

$$G_0(z) = \sum_{\vec{k}} |\vec{k}\rangle \frac{1}{z - \varepsilon(\vec{k})} \langle\vec{k}|$$

5. L'intégrale introduite dans l'énoncé a pour expression :

$$I \stackrel{\text{déf}}{=} \int_{C_+} e^{\frac{1}{i\hbar}zt} \frac{1}{z\mathbf{1} - H} dz.$$

Si on décompose<sup>15</sup>  $G(z)$  sur la base propre de  $H$ , et supposant le lemme de Jordan applicable, le théorème des résidus, pour  $t > 0$ , donne  $I = 2i\pi \sum_r e^{\frac{1}{i\hbar}E_r t} |\psi_r\rangle\langle\psi_r|$  où  $(E_r, |\psi_r\rangle)$  sont les modes propres de  $H$ . Pour  $t < 0$ , le même théorème donne  $I = 0$  :  $I$  reproduit bien le propagateur avancé  $U_+(t)$  (voir Tome I, section 14.2).

6. Prenant l'élément de matrice diagonal membre à membre de l'équation de Dyson, il vient :

$$\langle\vec{R}_0|G(z)|\vec{R}_0\rangle = \langle\vec{R}_0|G_0(z)|\vec{R}_0\rangle + \langle\vec{R}_0|G_0(z)VG(z)|\vec{R}_0\rangle,$$

soit  $g(z) = g_0(z) + \langle\vec{R}_0|G_0(z)VG(z)|\vec{R}_0\rangle$  ; substituant  $V = v|\vec{R}_0\rangle\langle\vec{R}_0|$  :

$$g(z) = g_0(z) + v\langle\vec{R}_0|G_0(z)|\vec{R}_0\rangle\langle\vec{R}_0|G(z)|\vec{R}_0\rangle = g_0(z) + vg_0(z)g(z),$$

d'où :

$$g(z) = \frac{g_0(z)}{1 - vg_0(z)}$$

7. L'équation formelle donnant les énergies propres du réseau avec l'impureté est  $\frac{1}{g(z)} = 0$ , puisque si on prépare l'état  $|\Psi(t=0)\rangle \stackrel{\text{déf}}{=} |\vec{R}_0\rangle$ , le développement en temps de  $|\Psi(t>0)\rangle$  sur les états propres de  $H$  fait apparaître toutes les fréquences

<sup>15</sup>L'argument est délibérément schématique. Notamment, la question de la nature du spectre joue un rôle crucial. Si celui-ci est discret, les singularités de la résolvante sont isolées, et on peut effectivement parler de *pôles*. Dans le cas contraire, les éventuelles coupures exigent une précaution de langage. Il n'empêche que, le plus souvent, c'est le prolongement analytique de  $G(z)$  dans les autres feuillettes de Riemann qui possède des pôles, à partie imaginaire négative, conduisant tout naturellement à la notion de *résonance* (voir par exemple Tome II, p.1164).

propres de  $H$ . Compte tenu de l'expression de  $g(z)$  obtenue plus haut, les valeurs propres de  $H$  ressortiront ainsi de l'équation<sup>16</sup> :

$$1 - v g_0(z) = 0 \iff g_0(z) = \frac{1}{v}$$

8. En partant du développement obtenu en 4, prenant l'élément de matrice diagonal et utilisant l'expression des  $\{|\vec{k}\rangle\}$ , il vient :

$$g_0(z) = \sum_{\vec{k}} \langle \vec{R}_0 | \vec{k} \rangle \frac{1}{z - \varepsilon(\vec{k})} \langle \vec{k} | \vec{R}_0 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_0} \frac{1}{z - \varepsilon(\vec{k})} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_0} ,$$

$$\text{d'où } g_0(z) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{1}{z - \varepsilon(\vec{k})} .$$

9. L'équation donnant les valeurs propres de  $H$  est ainsi :

$$\frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{1}{z - \varepsilon(\vec{k})} = \frac{1}{v} \quad (30.38)$$

La forme de cette équation est assez universelle, et se retrouve dans de multiples contextes (voir par exemple éq. (II-32.70) à propos des paires de Cooper, ou le problème 17.6, p. 414, question 5).

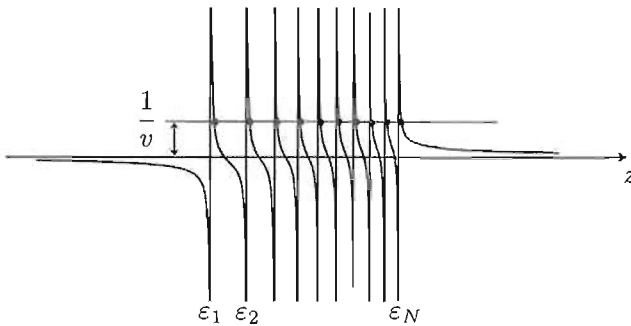


Figure 30.21: Illustration graphique de l'équation aux valeurs propres (30.38) dans le cas  $v > 0$ .

10. La discussion graphique de l'équation (30.38) procède comme suit (voir fig. 30.21).

- (a) Le premier membre de (30.38) diverge pour chacune des valeurs propres  $\varepsilon(\vec{k})$ , et tend vers zéro comme  $z^{-1}$  en  $z = \pm\infty$  ; il y a ainsi  $N$  divergences. Les valeurs propres sont données par les abscisses des intersections du graphe du

<sup>16</sup>On suppose que  $H_0$  et  $H$  n'ont aucune valeur propre en coïncidence, ce qui est physiquement plausible.

premier membre avec la droite horizontale de cote  $\frac{1}{v}$  : il y a manifestement  $N$  intersections, donc  $N$  racines pour l'équation (30.38).

Visiblement, l'une des racines se distingue nettement des autres par le fait qu'elle est en dehors de l'intervalle  $[\varepsilon_{\min}, \varepsilon_{\max}]$  où sont confinées toutes les valeurs propres de  $H_0$ .

- (b) Avec  $v = 0$ , on retombe bien sur les valeurs propres de  $H_0$  : quand  $v$  devient de plus en plus petit, la droite horizontale s'élève, et les abscisses des intersections tendent vers les énergies propres du réseau en l'absence d'impureté.
  - (c) La racine singulière est supérieure à  $\varepsilon_{\max}$  si  $v > 0$ , soit quand l'impureté constitue une barrière de diffusion. Au contraire, elle est inférieure à  $\varepsilon_{\min}$  si  $v < 0$ , c'est-à-dire quand l'impureté est un puits.
  - (d) Quand  $N \gg 1$ , les autres racines sont infiniment proches des valeurs non perturbées, traduisant le fait que la concentration en impureté est infinitésimale.
  - (e) Quand  $v$  est négatif, et grand en module par rapport à toutes les autres énergies, l'impureté constitue un piège profond ; dans ces conditions, la racine singulière est très loin à gauche de  $\varepsilon_1$ , la fonction propre  $\psi_{\text{sing}}$  associée étant essentiellement un état *localisé*, très proche de l'état localisé d'ordre zéro.
  - (f) Le caractère localisé persiste mais est de moins en moins marqué au fur et à mesure que  $v$  devient grand.
11. En présence de plusieurs bandes d'énergie, l'effet du dopage est d'introduire des états dans la *gap* d'énergie séparant deux bandes. Ainsi, une bande pleine d'énergie supérieure peut se dépeupler partiellement ; ne l'étant plus, la conductivité, nulle en l'absence de dopage, devient finie : le dopage peut donc transformer un isolant (à température nulle) en un conducteur.
12. Un semi-conducteur pur n'est pas conducteur à température nulle, puisqu'il existe un *gap* fini entre la plus haute bande pleine et la première bande vide. Le dopage agit par compensation et dépeuple la dernière bande pleine pour faire basculer dans l'état conducteur.

◆ *Remarque*

L'aspect *localisé* de l'état induit par l'impureté peut exiger de bien prendre en compte la répulsion entre électrons. Dans certains cas, ceci peut conduire à la création d'états doués de magnétisme (voir le modèle d'Anderson, détaillé dans le problème 30.8 ci-dessous p. 1008). ◆



## 30.8 Magnétisme localisé : le modèle d'Anderson

Le modèle analysé ici a été proposé par Anderson [57] pour démontrer la possibilité de formation de moments magnétiques *localisés* résultant de la corrélation électronique quand on dissout une impureté dans un métal.

En schématisant à l'extrême, le métal est représenté par une seule bande d'énergie  $E(\vec{k})$  associées aux états  $|\vec{k}\rangle$  :

$$H_m = \sum_{\vec{k}, s} E(\vec{k}) c_{\vec{k}, s}^\dagger c_{\vec{k}, s} \quad (s = \pm 1/2) . \quad (30.39)$$

La densité d'états  $\rho(E)$  est supposée non nulle au-dessus d'une certaine valeur  $E_{\min}$  et, à part cela, est quelconque ; on note  $\varepsilon_F$  le niveau de Fermi,  $\varepsilon_F > E_{\min}$ .

L'impureté apporte un seul état non dégénéré,  $|i\rangle$ , d'énergie  $E_i$ , pouvant recevoir un ou deux électrons de spin quelconque ; compte tenu du caractère localisé de cette orbitale, il importe de tenir compte de la répulsion entre électrons, ce que l'on fait à la manière de Hubbard en posant le Hamiltonien de l'impureté sous la forme :

$$H_i = \sum_s E_i c_{i, s}^\dagger c_{i, s} + \frac{U}{2} \sum_s n_s n_{-s} , \quad n_s \stackrel{\text{déf}}{=} c_{i, s}^\dagger c_{i, s} . \quad (30.40)$$

Le paramètre  $U > 0$  mesure la répulsion de deux électrons de spins contraires.

Il reste à traduire la possibilité pour un électron de passer de la bande d'états étendus à l'état localisé, ou inversement, ce que l'on fait en modélisant comme suit :

$$V = \sum_{\vec{k}, s} V(\vec{k}) c_{\vec{k}, s}^\dagger c_{i, s} + V^*(\vec{k}) c_{i, s}^\dagger c_{\vec{k}, s} . \quad (30.41)$$

Le cas intéressant est celui où le niveau de Fermi est un peu au-dessus de l'énergie de l'impureté ; dans toute la suite on suppose donc  $\varepsilon_F \gtrsim E_i$ .

### Calcul de la résolvante approchée

Ne sachant pas trouver les états propres exacts de  $H \stackrel{\text{déf}}{=} H_m + H_i + V$ , on adopte désormais une approximation de champ moyen consistant à remplacer  $n_s n_{-s}$  par  $\langle n_s \rangle n_{-s} + n_s \langle n_{-s} \rangle$ ,  $\langle n_s \rangle$  désignant une valeur moyenne à calculer en temps utile par une équation auto-cohérente. Une fois effectuée cette *linéarisation*, on obtient un nouvel Hamiltonien  $H_{\text{mf}}$ .

1. Écrire le système pour les éléments de matrice de la résolvante  $G(z) \stackrel{\text{déf}}{=} (z\mathbf{1} - H_{\text{mf}})^{-1}$  sur la base  $(|i, s\rangle, |\vec{k}, s\rangle)$ .

2. En déduire que l'élément diagonal  $G_{i,s}(z) \stackrel{\text{def}}{=} \langle i, s | G(z) | i, s \rangle$  est donné par :

$$G_{i,s}(z) = \frac{1}{z - E_s - \sum_{\vec{k}} \frac{|V(\vec{k})|^2}{z - E(\vec{k})}} . \quad (30.42)$$

où on a posé  $E_s \stackrel{\text{def}}{=} E_i + U \langle n_{-s} \rangle$ .

3. En effectuant la substitution habituelle  $\sum_{\vec{k}} \rightarrow \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int d^3k$ , exprimer  $G_{i,s}(z)$  en fonction de la quantité  $\Delta(E)$  définie comme :

$$\Delta(E) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int |V(\vec{k})|^2 \delta(E - E(\vec{k})) d^3k . \quad (30.43)$$

En déduire la contribution  $\rho_{i,s}(E)$  de l'état localisé à la densité d'états totale. Dans la suite, on néglige le déplacement (la *renormalisation*) de l'énergie de l'état localisé.

## Équations auto-cohérentes

Le nombre moyen d'électrons dans l'état localisé est :

$$\langle n_s \rangle = \int_{E_{\min}}^{E_F} \rho_{i,s}(E) dE \simeq \int_{-\infty}^{E_F} \rho_{i,s}(E) dE . \quad (30.44)$$

1. On suppose que la fonction  $\Delta(E)$  est à variation lente, ce qui autorise à l'extraire de l'intégrale, en la remplaçant par sa valeur  $\Delta(E_s) \stackrel{\text{def}}{=} \Delta$ . Montrer alors que la valeur moyenne  $\langle n_s \rangle$  a pour expression :

$$\langle n_s \rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \text{Arctan} \frac{2(\varepsilon_F - E_s)}{\hbar\Delta} . \quad (30.45)$$

2. On pose  $\delta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\varepsilon_F - E_i}{U}$ ,  $\gamma \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar\Delta}{2U}$ . Écrire les deux équations couplées auto-cohérentes pour  $\langle n_{\uparrow} \rangle$  et  $\langle n_{\downarrow} \rangle$ .
3. Construire graphiquement dans le plan  $(\langle n_{\uparrow} \rangle, \langle n_{\downarrow} \rangle)$  le lieu des solutions de ce système dans l'hypothèse  $\delta \sim 1/2$ , pour les deux cas  $\gamma \gg 1$  et  $\gamma \ll 1$ .
4. Discuter la stabilité des différentes solutions.

## Discussion détaillée

1. Déterminer dans le plan  $(\gamma, \delta)$ , une représentation paramétrique de la ligne de séparation entre la phase magnétique et la phase non-magnétique.
2. Donner l'équation approchée de cette courbe pour  $\gamma \rightarrow 0$  et pour  $\gamma \rightarrow \frac{1}{\pi}$ .



opposé coûte  $E_i + U$  ; si  $\varepsilon_F \gg E_i$ ,  $E_i + U$  ( $\delta \gg 1$ ), l'énergie  $2E_i + U$  est très au dessous de la surface de la mer de Fermi, et les deux électrons peuvent aisément se retrouver dans l'état localisé ; cette situation, caractérisée par  $n_{i,\uparrow} = n_{i,\downarrow}$ , donne une magnétisation locale nulle (voir fig. 30.22, à gauche).

Au contraire, si  $\varepsilon_F$  se trouve entre  $E_i$  et  $E_i + U$  ( $\delta \lesssim 1$ ), l'état avec un seul électron localisé est énergétiquement favorisé, et l'on attend  $\frac{n_{i,\uparrow}}{n_{i,\downarrow}} \gg 1$  (ou l'inverse) : un moment magnétique localisé apparaît (fig. 30.22, au centre).

En réalité, les choses sont un peu plus complexes, eu égard au fait que la présence du *continuum* donne à chaque niveau localisé une certaine largeur  $\Delta$ , tout comme un *continuum* de photons donne une largeur (dite *naturelle*) à tout état atomique excité ; dans ces conditions, la situation énergétique entre le niveau de Fermi et l'état localisé s'apprécie plus précisément par  $\sim (1 - \delta)U - \Delta$ , la phase magnétique correspondant à  $(1 - \delta)U \gtrsim \Delta$  si  $\delta > \frac{1}{2}$ , et  $\delta U \gtrsim \Delta$  si  $\delta < \frac{1}{2}$ . On prévoit donc l'existence d'un diagramme de phase exhibant un domaine vaguement triangulaire dans le plan  $(\delta, \gamma \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar\Delta}{2U})$ , ayant l'allure schématisée sur la figure 30.22 à droite.

Le cas intéressant étant celui où le niveau de Fermi est un peu au-dessus de l'énergie de l'impureté, on suppose dans toute la suite  $\varepsilon_F \gtrsim E_i$ , soit  $\delta \sim \frac{1}{2}$ .

### Calcul de la résolvante approchée

Tout comme à propos du polyacétylène (voir problème 28.5 p.891), l'approximation de champ moyen consiste à remplacer  $n_s n_{-s}$  par  $\langle n_s \rangle n_{-s} + n_s \langle n_{-s} \rangle$ ,  $\langle n_s \rangle$  désignant une valeur moyenne à calculer en temps utile par une équation auto-cohérente ; après cette *linéarisation*, le nouvel Hamiltonien  $H_{mf}$  est :

$$H_{mf} = H_m \sum_s (E_i + U \langle n_{-s} \rangle) n_s + \sum_{\vec{k}, s} V(\vec{k}) c_{\vec{k}, s}^\dagger c_{i, s} + V^*(\vec{k}) c_{i, s}^\dagger c_{\vec{k}, s} .$$

1. On a immédiatement :

$$\langle i, s | H_{mf} | i, s' \rangle = (E_i + U \langle n_{-s'} \rangle) \delta_{ss'} \stackrel{\text{def}}{=} E_{s'} \delta_{ss'} , \quad \langle i, s | H_{mf} | \vec{k}, s' \rangle = V_{\vec{k}}^* \delta_{ss'} ,$$

$$\langle \vec{k}, s | H_{mf} | \vec{k}', s' \rangle = E(\vec{k}) \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{ss'} .$$

Par définition de la résolvante, on a  $(z\mathbf{1} - H_{mf})G(z) = \mathbf{1}$  ; prenant des éléments de matrice de cette identité, on peut notamment écrire :

$$(z - E_s) \langle i, s | G(z) | i, s \rangle - \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}}^* \langle \vec{k}, s | G(z) | i, s \rangle = 1 ,$$

$$(z - E(\vec{k})) \langle \vec{k}, s | G(z) | i, s \rangle - V_{\vec{k}} \langle i, s | G(z) | i, s \rangle = 0 .$$

Le même système peut s'obtenir en jouant avec l'équation de Dyson, comme fait dans le problème 30.6, p. 1002.

2. Éliminant  $\langle \vec{k}, s | G(z) | i, s \rangle$  entre ces deux équations, on obtient :

$$(z - E_s) \langle i, s | G(z) | i, s \rangle - \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}}^* \frac{V_{\vec{k}}}{z - E(\vec{k})} \langle i, s | G(z) | i, s \rangle = 1 ,$$

d'où l'élément diagonal  $G_{i,s}(z) \stackrel{\text{def}}{=} \langle i, s | G(z) | i, s \rangle$  :

$$G_{i,s}(z) = \frac{1}{z - E_s - \sum_{\vec{k}} \frac{|V(\vec{k})|^2}{z - E(\vec{k})}} \equiv \frac{1}{z - E_s - \Sigma(z)}$$

où  $\Sigma(z)$  a manifestement le rôle d'une *self energy*.

3. Avec la substitution habituelle  $\sum_{\vec{k}} \rightarrow \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int d^3k$ , la somme  $\Sigma(z)$  au dénominateur devient l'intégrale :

$$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int d^3k \frac{|V(\vec{k})|^2}{z - E(\vec{k})} = \int dE \int \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 d^3k \delta(E - E(\vec{k})) \frac{|V(\vec{k})|^2}{z - E} \equiv \frac{\hbar}{2\pi} \int \frac{\Delta(E')}{z - E'} dE' ,$$

d'après la définition de  $\Delta(E)$ .

La densité d'états s'obtient par la partie imaginaire de la résolvante le long de la coupure ; avec  $z = E + i\varepsilon$ , le dénominateur de  $G_{i,s}(z)$  est :

$$E + i\varepsilon - E_s - \frac{\hbar}{2\pi} \int_{E_{\min}}^{+\infty} \frac{\Delta(E')}{E + i\varepsilon - E'} dE' ;$$

dans la limite  $\varepsilon \rightarrow 0+$ , l'intégrale définit la distribution  $\mathcal{P} \frac{1}{E - E'} - i\pi\delta(E' - E)$ , d'où pour  $G_{i,s}^{(+)}(E) \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0+} G_{i,s}(E + i\varepsilon)$  :

$$G_{i,s}^{(+)}(E) = \frac{1}{E - E_s - \frac{\hbar}{2\pi} \mathcal{P} \int_{E_{\min}}^{+\infty} \frac{\Delta(E')}{E - E'} dE' + \frac{i}{2} \hbar \Delta(E)}$$

À l'ordre le plus bas en  $V$ , le dénominateur est :

$$E - E_s - \frac{\hbar}{2\pi} \mathcal{P} \int_{E_{\min}}^{+\infty} \frac{\Delta(E')}{E_s - E'} dE' + \frac{i}{2} \hbar \Delta(E_s) ,$$

expression qui montre clairement que l'intégrale représente un déplacement d'énergie  $\Delta E_s$  (du même type, techniquement parlant, que le *Lamb shift*), cependant le terme tout intégré, imaginaire pur, est responsable de l'élargissement du niveau de l'impureté.

La contribution  $\rho_{i,s}(E)$  de l'état localisé à la densité d'états totale est  $-\frac{1}{\pi} \Im G_{i,s}^{(+)}(E)$ , soit (négligeant le déplacement  $\Delta E_s$ , omis dans toute la suite) :

$$\rho_{i,s}(E) = \frac{1}{2\pi} \frac{\hbar \Delta(E)}{(E - E_s)^2 + \frac{\hbar^2}{4} \Delta^2(E)}$$

Si, profitant du caractère résonnant de cette expression, on s'autorise à remplacer  $\Delta(E) \simeq \Delta(E_s) \equiv \Delta$ , il vient :

$$\rho_{i,s}(E) \simeq \frac{1}{2\pi} \frac{\hbar\Delta}{(E - E_s)^2 + \frac{\hbar^2}{4}\Delta^2} ,$$

qui est une distribution lorentzienne de largeur en pulsation  $\Delta$ .

## Équations auto-cohérentes

Il s'agit maintenant d'établir une équation permettant de trouver les moyennes  $\langle n_s \rangle$  qui paramétrisent tout le traitement, notamment par leur implication dans les énergies  $E_s$ . Le nombre moyen d'électrons dans l'état localisé,  $\langle n_s \rangle$ , est :

$$\langle n_s \rangle = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \frac{1}{2\pi} \frac{\hbar\Delta(E)}{(E - E_s)^2 + \frac{\hbar^2}{4}\Delta^2(E)} dE .$$

1. En admettant que la fonction  $\Delta(E)$  est à variation lente, on la remplace par sa valeur  $\Delta$  en  $E_s$  ; dès lors, la valeur moyenne  $\langle n_s \rangle$  s'exprime comme suit :

$$\langle n_s \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \frac{\hbar\Delta}{(E - E_s)^2 + \frac{\hbar^2}{4}\Delta^2} dE = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\frac{2}{\hbar\Delta}(\varepsilon_F - E_s)} \frac{1}{x^2 + 1} dx ;$$

l'intégrale est maintenant élémentaire, et se décompose en deux :

$$\langle n_s \rangle = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^0 \frac{1}{x^2 + 1} dx + \frac{1}{\pi} \int_0^{\frac{2}{\hbar\Delta}(\varepsilon_F - E_s)} \frac{1}{x^2 + 1} dx ,$$

pour donner :

$$\langle n_s \rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \text{Arctan} \frac{2(\varepsilon_F - E_s)}{\hbar\Delta}$$

où  $-\frac{\pi}{2} \leq \text{Arctan} x \leq +\frac{\pi}{2}$ .

2. Le résultat précédent s'écrit :

$$\langle n_s \rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \text{Arctan} \frac{2(\varepsilon_F - E_i - U\langle n_{-s} \rangle)}{\hbar\Delta} \equiv \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \text{Arctan} \left[ \frac{1}{\gamma} (\delta - \langle n_{-s} \rangle) \right] ,$$

où  $\delta \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\varepsilon_F - E_i}{U}$ ,  $\gamma \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\hbar\Delta}{2U}$ , d'où l'on déduit les deux équations couplées auto-cohérentes pour  $\langle n_\uparrow \rangle$  et  $\langle n_\downarrow \rangle$  :

$$\langle n_\uparrow \rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \text{Arctan} \left[ \frac{1}{\gamma} (\delta - \langle n_\downarrow \rangle) \right] \quad \langle n_\downarrow \rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \text{Arctan} \left[ \frac{1}{\gamma} (\delta - \langle n_\uparrow \rangle) \right] \quad (30.46)$$

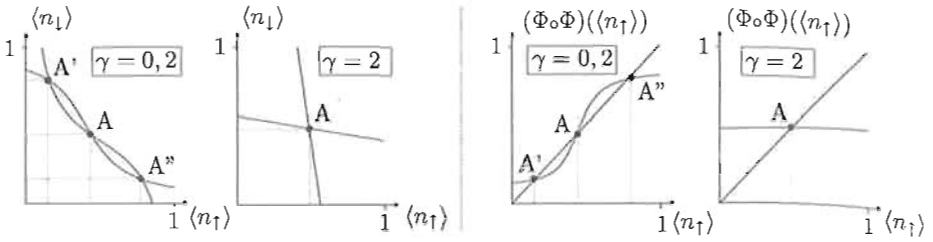


Figure 30.23: Illustrations des deux modes de construction des solutions auto-cohérentes ; à gauche, représentation dans le plan  $(\langle n_{\uparrow} \rangle, \langle n_{\downarrow} \rangle)$ . À droite, représentation des points fixes de l'application  $\Phi$  itérée une fois. Toutes les courbes sont tracées avec  $\delta = 0,4$ , correspondant à un niveau de Fermi un peu plus près de  $E_i$  que de  $E_i + U$ .

3. On voit que chaque  $\langle n_s \rangle$  est le(s) point(s) fixe(s) de l'application  $X \rightarrow \Phi(X)$  itérée deux fois ; par exemple :

$$\langle n_{\uparrow} \rangle = \Phi(\langle n_{\downarrow} \rangle) = \Phi(\Phi(\langle n_{\uparrow} \rangle)) \equiv (\Phi \circ \Phi)(\langle n_{\uparrow} \rangle)$$

où  $\Phi(X) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \text{Arctan}[\frac{1}{\gamma}(\delta - X)]$ . Les solutions s'obtiennent donc comme les intersections du graphe de  $\Phi \circ \Phi$  avec la première bissectrice (voir figs. 30.23 et 30.24 à droite). Une autre méthode consiste à tracer le graphe de  $\Phi(\langle n_{\uparrow} \rangle)$  qui donne l'ordonnée  $\langle n_{\downarrow} \rangle$  et à tracer le graphe symétrique par rapport à la première bissectrice : la(es) solution(s) est (sont) l'(les) intersection(s) de ces deux graphes (voir figs. 30.23 et 30.24 à gauche).

L'allure des courbes représentatives est fortement conditionnée par la valeur du paramètre  $\gamma$  ; s'il est petit ( $U$  grand), les lignes trigonométriques ont une pente très raide, et il existe trois solutions,  $n_{\uparrow} \lesssim 1$  et  $n_{\downarrow} \simeq 0$  (point  $A''$ ) ou le contraire (point  $A'$ ), et  $n_{\uparrow} \sim n_{\downarrow}$  (point  $A$ ). Au contraire, si la répulsion entre électrons sur l'impureté est faible, il n'y a qu'une seule solution,  $n_{\uparrow} \sim n_{\downarrow}$  (point  $A$ ). Dans tous les cas, on n'a l'égalité  $\langle n_{\downarrow} \rangle + \langle n_{\uparrow} \rangle = 1$  que si  $\delta = \frac{1}{2}$  (niveau de Fermi à mi-chemin entre  $E_i$  et  $E_i + U$ ).

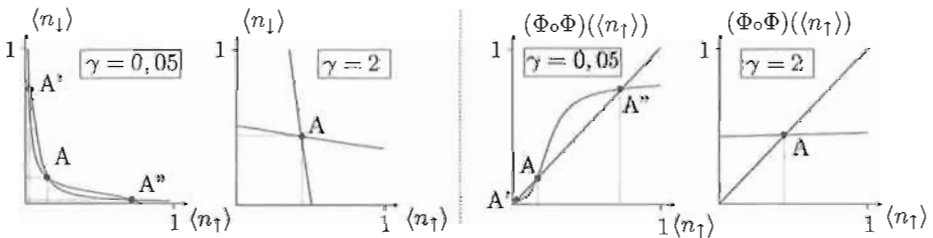


Figure 30.24: Identique à la figure 30.23 mais avec  $\delta = 0,07$ , correspondant à un niveau de Fermi très près de  $E_i$ .

4. La stabilité des différentes solutions peut s'appréhender physiquement : quand  $U$

est petit ( $\gamma$  grand), l'unique solution est  $\langle n_{\uparrow} \rangle = \langle n_{\downarrow} \rangle$ , et si  $U$  augmente encore, la répulsion grandissante favorise encore plus la situation d'égalité des nombres d'occupation. Au contraire, avec  $U$  très grand, minimiser la répulsion revient à accentuer l'écart entre les  $n_s$ , et donc à favoriser  $\frac{n_s}{n-s} \gg 1$ .

La stabilité s'obtient aussi immédiatement dans la représentation donnant les points fixes de l'application  $\Phi$  itérée (figs. 30.23 et 30.24, à droite) : la solution est stable si la pente<sup>19</sup> du graphe de  $\Phi \circ \Phi$  est plus petite que 1, instable dans le cas contraire (voir fig. 30.25). Ainsi, pour  $\gamma$  petit, la solution  $\langle n_{\uparrow} \rangle = \langle n_{\downarrow} \rangle$  (point A) est instable, alors que les deux solutions symétriques  $\langle n_{\uparrow} \rangle \neq \langle n_{\downarrow} \rangle$  (points A' et A'') sont stables ; pour  $\gamma$  grand, l'unique solution (point A) est stable.

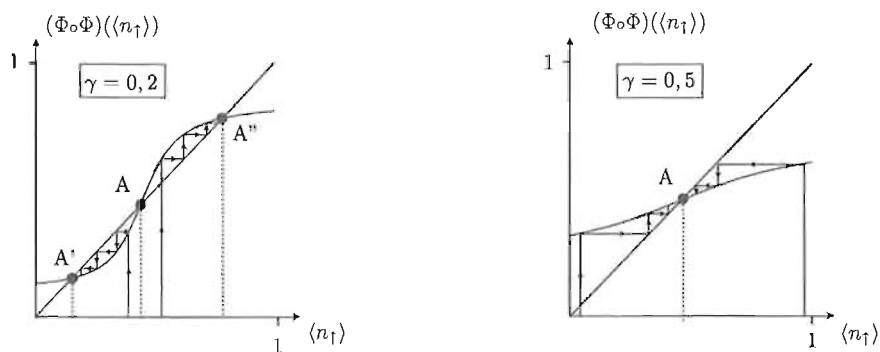


Figure 30.25: Construction habituelle des trajectoires permettant de mettre en évidence géométriquement le critère de stabilité des points fixes d'une application non-linéaire (ici  $\delta = 0, 4$ ).

## Discussion détaillée

1. Il y a visiblement, pour  $\delta$  donné, une valeur critique  $\gamma_{cr}(\delta)$  séparant les deux régimes où l'on a respectivement une ou trois solutions ; il existe donc une certaine ligne d'équation  $\Lambda(\delta, \gamma) = 0$  séparant des domaines où une phase est favorisée par rapport à l'autre. Pour trouver la relation précise entre  $\delta$  et  $\gamma$  définissant la frontière séparant ces phases, plusieurs méthodes sont possibles. L'une d'entre elles consiste à raisonner avec la représentation dans le plan  $(\langle n_{\uparrow} \rangle, \langle n_{\downarrow} \rangle)$  : au point de transition, les deux courbes sont visiblement tangentes l'une à l'autre au point A où elles se croisent et d'où vont émerger les deux points A' et A'', et leur tangente est perpendiculaire à la première bissectrice. La transition est donc déterminée par  $\frac{d\langle n_s \rangle}{d\langle n_{-s} \rangle} = -1$  au point A, ou encore  $d\langle n_{\uparrow} \rangle + d\langle n_{\downarrow} \rangle = 0$  en A.

Une autre façon de faire est d'écrire que, à la transition (bifurcation), le graphe de  $\Phi \circ \Phi$  est tangent à la première bissectrice au point de croisement ; au point

<sup>19</sup>On reconnaît au passage le critère habituel pour les systèmes dynamiques, permettant de trancher immédiatement la question de la stabilité d'un point fixe.

critique (l'un des paramètres étant fixé), on a simultanément les deux égalités :  $X = \Phi(\Phi(X))$ ,  $\frac{d}{dX}\Phi(\Phi(X)) = 1$  ; la fonction  $\Phi$  étant paramétrée par  $\gamma$  et  $\delta$ , la satisfaction conjointe de ces deux équations fournira la relation  $\Lambda(\gamma, \delta) = 0$ , sous une forme ou sous une autre. On a  $[\Phi(\Phi(X))]' = \Phi'(\Phi(X)) \times \Phi'(X)$ , mais comme  $X = \Phi(X)$  au point de croisement, on a aussi  $[\Phi(\Phi(X))]' = [\Phi'(X)]^2$ . Au total, on doit avoir simultanément  $X = \Phi(X)$  et  $[\Phi'(X)]^2 = 1$ , soit :

$$X = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \text{Arctan} \left[ \frac{1}{\gamma} (\delta - X) \right] , \quad \left[ -\frac{1}{\pi\gamma} \frac{1}{1 + \frac{1}{\gamma^2} (\delta - X)^2} \right]^2 = 1 .$$

La première équation donne  $\frac{1}{\gamma}(\delta - X) = -\cot \pi X$ , dont le report dans la seconde donne  $\gamma = \frac{1}{\pi} \sin^2 \pi X$ . Injectant ceci en retour dans la première égalité, il vient  $\delta = X - \frac{1}{2\pi} \sin 2\pi X$ , d'où une représentation paramétrique de la ligne de transition  $\Lambda(\gamma, \delta) = 0$  :

$\gamma = \frac{1}{\pi} \sin^2 \pi X$	$\delta = X - \frac{1}{2\pi} \sin 2\pi X$	( $0 \leq X \leq 1$ )
---------------------------------------	---	-----------------------

Dans le plan  $(\delta, \gamma)$ , ceci définit une ligne à deux branches symétriques par rapport à la droite verticale d'abscisse  $\frac{1}{2}$  ; en effet, si  $X \rightarrow 1 - X$ ,  $\gamma$  ne change pas et  $\delta$  devient  $1 - \delta$ . D'ailleurs, la ligne de transition est une courbe bien connue : c'est une cycloïde, le rayon de la roue de bicyclette étant égal à  $\frac{1}{2\pi}$ .

2. Pour  $X \ll 1$ ,  $\gamma \simeq \pi X^2$  et  $\delta \simeq \frac{2\pi^2}{3} X^3$ , d'où l'expression approchée des deux branches pour  $\gamma$  très petit :

$\delta \ll 1 : \gamma \simeq \left( \frac{3}{2\sqrt{\pi}} \delta \right)^{2/3}$	$\delta \lesssim 1 : \gamma \simeq \left[ \frac{3}{2\sqrt{\pi}} (1 - \delta) \right]^{2/3}$
--	---

Le long de la ligne de transition,  $\gamma$  est borné supérieurement par  $\frac{1}{\pi}$ , valeur atteinte pour  $X = \frac{1}{2}$ . Pour  $X \simeq \frac{1}{2}$ , on a  $\gamma \simeq \frac{1}{\pi} - \pi(\frac{1}{2} - X)^2$  et  $\delta \simeq \frac{1}{2} - 2(\frac{1}{2} - X)$ , d'où les deux branches près du point où elles se rejoignent :

$\delta \simeq \frac{1}{2} : \gamma \simeq \frac{1}{\pi} - \frac{\pi}{4} \left( \delta - \frac{1}{2} \right)^2$
---

3. Tous ces éléments permettent de dessiner à vue la ligne de transition, précisément tracée sur la fig. 30.26 ; le diagramme de phase ainsi obtenu est bien semblable à celui anticipé (voir fig. 30.22, à droite).

4. La densité  $\rho_{i,s}(\varepsilon_F)$  est :

$$\rho_{i,s}(\varepsilon_F) = \frac{1}{2\pi U^2} \frac{\hbar \Delta}{(\delta - \langle n_{-s} \rangle)^2 + \gamma^2} ,$$

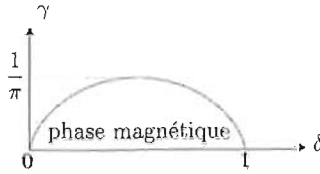


Figure 30.26: Diagramme de phase dans le plan  $(\delta, \gamma)$  (c'est une arche de cycloïde).

d'où :

$$\pi U \rho_{i,s}(\varepsilon_F) = \frac{\gamma}{(\delta - \langle n_{-s} \rangle)^2 + \gamma^2} ;$$

le dénominateur est  $(\frac{1}{2\pi} \sin 2\pi \langle n_{-s} \rangle)^2 + (\frac{1}{\pi} \sin^2 \pi \langle n_{-s} \rangle)^2 = \frac{1}{\pi^2} \sin^2 \pi \langle n_{-s} \rangle = \frac{\gamma}{\pi}$ .  
En termes des grandeurs physiques, la relation critique prend donc la forme remarquablement simple :

$$\boxed{U \rho_{i,s}(\varepsilon_F) = 1}$$

5. Dans la phase magnétique, à  $\delta$  donné,  $\gamma$  varie entre 0 et une certaine valeur  $\gamma_{cr}(\delta)$  ; dans cet intervalle, l'égalité  $\langle n_s \rangle = \Phi_0 \Phi(\langle n_s \rangle)$  définit une fonction  $\langle n_s \rangle(\gamma)$ .

Les équations autocohérentes (30.46) s'écrivent aussi :

$$\cot \pi \langle n_{\uparrow} \rangle = \frac{1}{\gamma} (\langle n_{\uparrow} \rangle - \delta) , \quad \cot \pi \langle n_{\downarrow} \rangle = \frac{1}{\gamma} (\langle n_{\downarrow} \rangle - \delta) , \quad (30.47)$$

et montrent que lorsque  $\gamma \rightarrow 0$ , on a soit  $\langle n_{\uparrow} \rangle \rightarrow 1$  et  $\langle n_{\downarrow} \rangle \rightarrow 0$  (solution représentée par la limite du point A''), ou le contraire (solution de type A'). Considérons le premier cas ; quand  $\gamma$  est très petit, il en va de même de  $\langle n_{\downarrow} \rangle$  et de  $1 - \langle n_{\uparrow} \rangle$ , de sorte que les équations ci-dessus s'approximent comme :

$$\frac{1}{\pi \langle n_{\uparrow} \rangle} \simeq \frac{1}{\gamma} (\langle n_{\uparrow} \rangle - \delta) , \quad -\frac{1}{\pi (1 - \langle n_{\uparrow} \rangle)} \simeq \frac{1}{\gamma} (\langle n_{\downarrow} \rangle - \delta) ,$$

d'où, pour  $\gamma \ll 1$ ,  $\langle n_{\uparrow} \rangle = 1 - \frac{\gamma}{\pi \delta} + \mathcal{O}(\gamma^2)$ ,  $\langle n_{\downarrow} \rangle = \frac{\gamma}{\pi(1-\delta)} + \mathcal{O}(\gamma^2)$ .

Quand  $\gamma$  s'approche de sa borne supérieure  $\gamma_{cr}(\delta)$ ,  $\langle n_{\uparrow} \rangle$  et  $\langle n_{\downarrow} \rangle$  tendent vers la même limite,  $n_0$ , et on a les relations (pour la valeur de  $\delta$  fixée) :

$$\gamma_{cr} = \frac{1}{\pi} \sin^2 \pi n_0 , \quad n_0 - \frac{1}{2\pi} \sin 2\pi n_0 = \delta . \quad (30.48)$$

Posons  $\langle n_{\uparrow} \rangle = n_0 + \alpha$ ,  $\langle n_{\downarrow} \rangle = n_0 - \beta$ , et  $\gamma = \gamma_{cr} - \varepsilon$  ( $\alpha > 0$ ,  $\beta > 0$ ) ; en écrivant le développement de Taylor du premier membre de la première équation (30.47), et utilisant (30.48), on a :

$$(\gamma_{cr} - \varepsilon) \left[ \cot \pi n_0 - \frac{1}{\gamma_{cr}} \alpha + \frac{1}{\gamma_{cr}} \pi \cot \pi n_0 \alpha^2 - \frac{\pi}{3\gamma_{cr}^2} (3 - 2\pi \gamma_{cr}) \alpha^3 + \dots \right] = \frac{1}{2\pi} \sin 2\pi n_0 - \beta ;$$

il est essentiel de pousser le développement de Taylor jusqu'au troisième ordre inclus en  $\alpha$  : sans cette précaution, les équations dégénèrent pour  $\delta = \frac{1}{2}$ . Les

termes d'ordre zéro disparaissent et il reste :

$$-\alpha + \pi \cot \pi n_0 \alpha^2 - \frac{\pi}{3\gamma_{cr}} (3 - 2\pi\gamma_{cr}) \alpha^3 - \varepsilon \cot \pi n_0 + \frac{1}{\gamma_{cr}} \alpha \varepsilon - \frac{\pi}{\gamma_{cr}} \cot \pi n_0 \alpha^2 \varepsilon + \dots = -\beta$$

En effectuant  $\alpha \leftrightarrow -\beta$ , on obtient l'équivalent pour la deuxième équation (30.47) :

$$\beta + \pi \cot \pi n_0 \beta^2 + \frac{\pi}{3\gamma_{cr}} (3 - 2\pi\gamma_{cr}) \beta^3 - \varepsilon \cot \pi n_0 - \frac{1}{\gamma_{cr}} \beta \varepsilon - \frac{\pi}{\gamma_{cr}} \cot \pi n_0 \beta^2 \varepsilon + \dots = \alpha$$

En faisant l'hypothèse de travail que  $\alpha$  et  $\beta$  tendent vers zéro avec le même exposant ( $\alpha, \beta \sim \varepsilon^\lambda$ ), chacune de ces équations montre que la différence  $\alpha - \beta$  varie comme  $\varepsilon$ , au plus bas ordre - plus précisément, on a  $\alpha - \beta = -\varepsilon \cot \pi n_0 [1 + \mathcal{O}(\varepsilon^\mu)]$ . Maintenant, la soustraction membre à membre suivie de la division par  $\alpha + \beta$  - qui ne peut être nul - donne :

$$-\pi \varepsilon \cot^2 \pi n_0 [1 + \mathcal{O}(\varepsilon^\mu)] - \frac{\pi}{3\gamma_{cr}} (3 - 2\pi\gamma_{cr}) (\alpha^2 + \alpha\beta + \beta^2) + \frac{1}{\gamma_{cr}} \varepsilon + \dots = 0 ;$$

d'après l'hypothèse de travail, le terme central (qui est essentiellement positif) se comporte comme  $\varepsilon^{2\lambda}$ , d'où  $2\lambda = 1$  par comparaison avec les autres termes. Posant alors  $\alpha^2 + \alpha\beta + \beta^2 = C^2 \varepsilon$ , il vient d'abord  $C^2 = \frac{3}{\pi} \frac{1}{3 - 2\pi\gamma_{cr}} (1 - \pi\gamma_{cr} \cot^2 \pi n_0)$  soit, compte tenu de (30.48),  $C^2 = \frac{\gamma_{cr}}{1 - \frac{2\pi}{3}\gamma_{cr}}$ , et finalement :

$$\gamma \lesssim \gamma_{cr} : n_{\uparrow} \simeq n_0 + \sqrt{\frac{\gamma_{cr}(\gamma_{cr} - \gamma)}{1 - \frac{2\pi}{3}\gamma_{cr}}} , \quad n_{\downarrow} \simeq n_0 - \sqrt{\frac{\gamma_{cr}(\gamma_{cr} - \gamma)}{1 - \frac{2\pi}{3}\gamma_{cr}}}$$

Dans cette expression,  $\gamma_{cr}$  est la fonction de  $\delta$  tracée sur la figure 30.26 ; dans le cas symétrique  $\delta = \frac{1}{2}$ , où  $n_0 = \frac{1}{2}$ ,  $\gamma_{cr} = \frac{1}{\pi}$ , on a simplement :

$$\gamma \lesssim \frac{1}{\pi} : n_{\uparrow, \downarrow} \simeq n_0 \pm \sqrt{\frac{3}{\pi}} (\gamma_{cr} - \gamma) .$$

Les deux courbes  $n_{\uparrow\downarrow}(\gamma)$  se raccordent donc l'une à l'autre avec une tangente verticale<sup>20</sup> quel que soit  $\delta$ .

Les éléments établis ci-dessus permettent de tracer les graphes reportés sur la figure 30.27, à gauche, pour  $\gamma \leq \gamma_{cr}$  (solution A").

Dans la phase non magnétique,  $\langle n_{\uparrow} \rangle = \langle n_{\downarrow} \rangle = n$ , solution de  $\cot \pi n = \frac{1}{\gamma} (n - \delta)$  ;  $n$  part de  $n_0$  en  $\gamma_{cr}$  et tend vers  $\frac{1}{2}$  quand  $\gamma \rightarrow +\infty$  ( $U \rightarrow 0$ ).

6. La magnétisation locale est  $\mathcal{M} = n_{\uparrow} - n_{\downarrow}$ . D'après les résultats ci dessus, on a :

$$\gamma \ll 1 : \mathcal{M} \simeq 1 - \frac{\gamma}{\pi \delta (1 - \delta)} \quad \gamma \lesssim \gamma_{cr} : \mathcal{M} \simeq C' \sqrt{\gamma_{cr} - \gamma}$$

<sup>20</sup>Les deux arcs de courbes donnant les  $\langle n_s \rangle$  dans la phase magnétique rappellent celles donnant les densités d'un gaz et d'un liquide en fonction de la température, qui se rejoignent verticalement à la température critique.

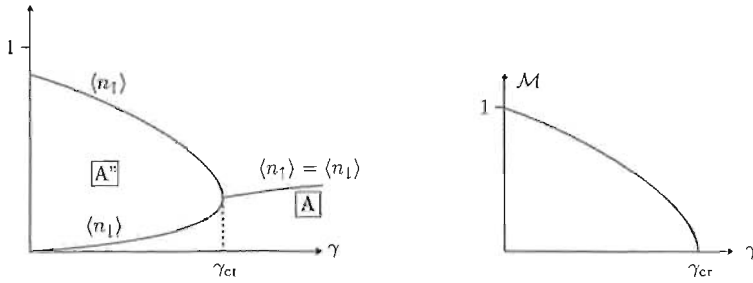


Figure 30.27: À gauche : variation des  $\langle n_s \rangle$  en fonction de  $\gamma$  dans la phase magnétique ( $A''$ ) et dans la phase non magnétique ( $A$ ). À droite : variation de la magnétisation en fonction de  $\gamma$ .

avec  $C' = 2\sqrt{\frac{\gamma_{cr}}{1 - \frac{2}{3}\gamma_{cr}}}$ , et bien sûr  $\mathcal{M} = 0$  si  $\gamma \geq \gamma_{cr}$  (voir figure 30.27 à droite) ; posant  $\mathcal{M} \sim (\gamma_{cr} - \gamma)^\beta$  près du point de transition, on trouve l'exposant critique  $\beta = \frac{1}{2}$ , typique d'une théorie de champ moyen.

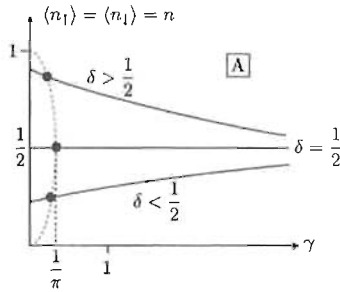


Figure 30.28: Pour différentes valeurs de  $\delta$ , variation de  $\langle n_{\uparrow} \rangle = \langle n_{\downarrow} \rangle = n$  en fonction de  $\gamma$  dans la phase non magnétique ( $A$ ) ; à la gauche de chaque point, c'est la phase magnétique qui est physiquement prévalente.  $\frac{1}{\pi}$  est la valeur de  $\gamma_{cr}$  pour  $\delta = \frac{1}{2}$  (voir fig. 30.26).

7. Pour  $\delta = 1/2$ , et dans la phase non-magnétique, on a  $n_{\uparrow} = n_{\downarrow} = n$ , solution de  $n - \frac{1}{2} = \frac{1}{\pi} \text{Arctg}\left[\frac{1}{\gamma}\left(\frac{1}{2} - n\right)\right]$ , donc la seule solution est  $n = \frac{1}{2}$ , quelque soit  $\gamma$ . D'une façon générale,  $n$  est l'intersection de la droite  $\frac{1}{\gamma}(n - \delta)$  avec le graphe de  $\cot \pi n$  ; on voit graphiquement que pour  $\gamma \ll 1$ ,  $n \simeq \delta$ , de sorte que l'équation autocohérente s'approxime en  $\frac{1}{\gamma}(n - \delta) \simeq \cot \pi \delta - \frac{\pi}{\sin^2 \pi \delta}(n - \delta)$ . À l'inverse, pour  $\gamma \gg 1$ , la droite est quasiment horizontale et l'intersection se produit pour  $n \simeq \frac{1}{2}$  ; on a ainsi  $\frac{1}{\gamma}(n - \delta) = \tan \pi\left(\frac{1}{2} - n\right) \simeq \pi\left(\frac{1}{2} - n\right)$ . Au total :

$$\boxed{\gamma \ll 1 : n \simeq \delta + \gamma \cot \pi \delta + \mathcal{O}(\gamma^2) \quad \gamma \gg 1 : n \simeq \frac{1}{2} + \frac{1}{1 + \pi \gamma} \left(\delta - \frac{1}{2}\right)}$$

d'où les courbes reportées sur la figure 30.28.

## 30.9 Tour d'horizon des propriétés magnétiques des solides

Il s'agit de rassembler et d'exploiter les idées fondamentales expliquant certaines propriétés magnétiques d'un solide, dont les objets constitutifs sont des atomes ou des ions à couches incomplètes. Tous les aspects diamagnétiques sont ignorés dans la suite.

La première partie est une analyse semi-quantitative montrant qu'une théorie à une particule ne peut décrire qu'un seul type de magnétisme (le paramagnétisme, sous une forme ou une autre), en contradiction avec l'expérience : la théorie des bandes est foncièrement inapte à expliquer le ferromagnétisme et sa caractéristique principale, l'existence d'une aimantation spontanée en champ magnétique nul au-dessous d'une certaine température  $T_c$ .

Dans la seconde partie, on rappelle comment la répulsion de Coulomb entre les électrons produit une forte dépendance de l'énergie d'un atome (ou d'un ion) par rapport au moment magnétique d'origine électronique. Puis, on introduit un Hamiltonien effectif reproduisant cette dépendance pour  $N = 2$  électrons, qui est généralisé au cas d'un solide contenant  $N \gg 1$  atomes ou ions (modèle de Heisenberg).

Dans la troisième partie, on traite le modèle de Heisenberg en champ moyen, ce qui permet de mettre en évidence simplement l'existence d'une température  $T_c$  au-dessous de laquelle il existe une magnétisation non nulle en champ nul (aimantation spontanée).

### Propriétés magnétiques prévues par la théorie des bandes

**Métaux** Pour un métal (un alcalin, par exemple), on considère exclusivement la plus haute bande partiellement occupée, d'énergie  $\varepsilon(\vec{k})$ , le niveau de Fermi  $\varepsilon_F$  se situant vers le milieu de la bande.  $m$  et  $e$  désignent la masse et la charge de l'électron,  $\vec{S}$  représente son spin ( $S = 1/2$ ),  $\hbar M_S$  la valeur propre de  $S_z$ .

1. A la limite d'un échantillon macroscopique, toutes les sommes sur  $\vec{k}$  peuvent être remplacées par des intégrales. Pour un intégrand ne dépendant que de l'énergie, on peut ainsi écrire :

$$\sum_{\vec{k}} \bullet = \int d\varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) \bullet ; \quad (30.49)$$

cette relation définit  $\mathcal{D}(\varepsilon)$ , densité d'états de la bande  $\varepsilon(\vec{k})$  *compte non tenu du spin* ; quelle est l'expression de  $\mathcal{D}(\varepsilon)$ ,  $\mathcal{D}^{(0)}(\varepsilon)$ , si l'on s'en tient à l'approximation  $\varepsilon(\vec{k}) \simeq \varepsilon^{(0)}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$  ? Exprimer  $\mathcal{D}^{(0)}(\varepsilon_F)$  à l'aide de  $k_F$  pour un gaz d'électrons libres.

2. En présence d'un champ magnétique  $\vec{B}$  dirigé le long de Oz, le couplage entre un électron et ce champ est  $-\mu_z B$ , où le moment magnétique  $\vec{\mu}$  est relié au spin par :

$$\vec{\mu} = g_e \frac{e}{2m} \vec{S} . \quad (30.50)$$

Quelle est l'énergie  $E_{M_S}(\vec{k})$  d'un électron ? Exprimer celle-ci notamment en fonction de  $M_S$  et du magnéton de Bohr  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \simeq -6 \times 10^{-5} \text{ eV/T}$ , en prenant  $g_e = 2$ .

3. Les électrons sont répartis conformément à la loi de Fermi - Dirac :

$$f(E) = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} \quad (\beta = (k_B T)^{-1}), \quad (30.51)$$

où  $\mu$  désigne le potentiel chimique. Le nombre moyen d'électrons de spin  $M_S$  est donc :

$$n_{M_S} = \int d^3k f(E_{M_S}). \quad (30.52)$$

Écrire  $n_{M_S}$  sous la forme d'une intégrale portant sur l'énergie.

4. Le potentiel chimique  $\mu$  dépend du champ magnétique. Lorsque<sup>21</sup>  $|\mu_B|B \ll \varepsilon_F$ , cette variation est du second ordre :

$$\mu(T, B) = \mu(T, 0) \left[ 1 + \mathcal{O}\left(\frac{\mu_B B}{\mu(T, 0)}\right)^2 \right]; \quad (30.53)$$

cette faible dépendance de  $\mu$  est négligée dans la suite.

Soit  $\mathcal{M}$  la magnétisation du métal (moment magnétique moyen de l'ensemble des électrons). Exprimer  $\mathcal{M}$  en fonction des  $n_{M_S}$  et de  $\mu_B$ , puis sous la forme d'une intégrale d'énergie contenant deux fonctions  $f$  décalées.

5. En utilisant le fait que  $|\mu_B|B \ll \varepsilon_F$ , effectuer un développement limité pour en déduire l'expression de  $\mathcal{M}$  à température nulle. Montrer que la susceptibilité magnétique est ici donnée par<sup>22</sup> :

$$\chi_{\text{Pauli}} = 2\mu_B^2 \mathcal{D}(\varepsilon_F). \quad (30.55)$$

6. À température finie et dans des conditions usuelles, on a toujours  $k_B T, |\mu_B|B \ll \varepsilon_F$ . À quelle condition sur  $\varepsilon(\vec{k})$  la variation de  $\chi_{\text{Pauli}}$  en température reste-t-elle très faible ?

**Isolants** Pour un isolant formé d'ions à couches incomplètes, on schématise la situation comme suit. D'une part la bande (pleine) la plus haute en énergie (peu dispersée), d'autre part des bandes *internes* sans dispersion, provenant d'états atomiques pratiquement inaltérés lors de la formation du solide.

1. L'observation fréquente d'un fort paramagnétisme s'explique par le fait que les ions, ayant une couche incomplète, peuvent posséder un moment magnétique moyen non-nul. Le couplage Zeeman entre l'ion et le champ est de la forme :

$$-\frac{e}{2m}(L_z + g_e S_z)B. \quad (30.56)$$

<sup>21</sup>cas usuel !

<sup>22</sup>Comme définition générale de la susceptibilité magnétique, on adoptera :

$$\chi = \left( \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial B} \right)_{B=0, T}. \quad (30.54)$$

Le résultat (30.55) décrit le paramagnétisme dit de Pauli.

On sait que,  $\vec{J}$  étant le moment cinétique total, il existe (dans un sous-espace  $\mathcal{E}_J$ ,  $J$  donné) une relation de proportionnalité entre les divers éléments de matrice, laquelle s'écrit précisément :

$$\langle L, S, J, M_J | L_z + g_e S_z | L, S, J, M'_J \rangle = g \langle L, S, J, M_J | J_z | L, S, J, M'_J \rangle, \quad (30.57)$$

où  $g$  est un nombre (facteur de Landé)<sup>23</sup>. Quelle est en présence du champ magnétique l'énergie  $E_{M_J}^{(\text{ion})}$  d'un ion dans l'état  $|L, S, J, M_J\rangle$  ?

2. En considérant exclusivement les niveaux d'un multiplet  $J$ , quelle est la probabilité  $P_{M_J}$  d'occupation de l'état  $|L, S, J, M_J\rangle$  à la température  $T$  ?
3. En déduire l'expression formelle de la magnétisation totale moyenne  $\mathcal{M}$  pour un échantillon contenant  $N$  ions. Montrer qu'elle est donnée par :

$$\mathcal{M} = N g \mu_B J B_J(X), \quad (30.58)$$

où  $B_J$  est une fonction de Brillouin (voir problème 11.1, corrigé p. 205) :

$$B_J(X) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} X\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J} X\right) \quad (30.59)$$

et où  $X = gJ\mu_B\beta\mathcal{B}$ .

4. Sachant que  $\coth x \simeq \frac{1}{x} + \frac{x}{3}$  quand  $x \ll 1$ , en déduire la susceptibilité magnétique<sup>24</sup>  $\chi_{\text{vV}}$  due aux couches incomplètes.
5. Illustrer par un schéma la variation de  $\chi_{\text{vV}}$  en température (loi de Curie).
6. En assimilant  $\mathcal{D}$  et  $\varepsilon_F$  à leurs expressions pour  $N$  électrons libres dans le volume  $V$ , comparer, à l'ambiante, les susceptibilités  $\chi_{\text{Pauli}}$  et  $\chi_{\text{vV}}$ .

## Hamiltonien effectif

**2 électrons** Soit un système à deux électrons de spins  $\vec{S}_1$  et  $\vec{S}_2$ , soumis chacun à un certain champ de forces purement électrostatique<sup>25</sup> et en interaction mutuelle par l'interaction de Coulomb  $V(r_{12})$ . Le Hamiltonien est de la forme :

$$H = H^{(1)}(1) + H^{(1)}(2) + V(r_{12}) \equiv H_0 + V, \quad (30.60)$$

où  $H_0$  est relatif au modèle à particules indépendantes.

1. On désigne par  $|\uparrow\uparrow\rangle$ ,  $|\uparrow\downarrow\rangle$ , ... les états propres de spin communs à  $S_{1z}$  et  $S_{2z}$ . Former les états propres de  $(\vec{S}^2, S_z)$ ,  $|S, M_S\rangle$ , où  $\vec{S}$  est le spin total  $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ .

<sup>23</sup> Avec  $g_e = 2$ , l'expression de  $g$  est  $g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$ .

<sup>24</sup> Cette forme de paramagnétisme est appelée paramagnétisme de van Vleck.

<sup>25</sup> On laisse de côté tout ce qui a trait à l'interaction spin-orbite.

2. Soit  $\{\phi_n\}$  un jeu d'orbitales propres de  $H^{(1)}$ . Quelles sont les fonctions d'onde d'espace acceptables construites sur deux orbitales *distinctes*  $\phi_n$  et  $\phi_{n'}$  ?
3. Deux telles orbitales étant fixées, on traite  $V$  par perturbation ; trouver la correction d'énergie au plus bas ordre pour les deux états possibles du spin total, en fonction des deux éléments de matrice :

$$\mathcal{J} = \langle \phi_n \phi_{n'} | V | \phi_n \phi_{n'} \rangle, \quad \mathcal{K} = \langle \phi_n \phi_{n'} | V | \phi_{n'} \phi_n \rangle. \quad (30.61)$$

Dans quelle gamme d'énergie se situe la valeur numérique de ces intégrales ?

4. Expliquer physiquement pourquoi l'énergie (perturbée) de l'état triplet est *inférieure* à celle de l'état singulet. Exprimer la différence  $E_S - E_T$  en fonction de  $\mathcal{K}$ .
5. Soit le Hamiltonien effectif :

$$H_{\text{eff}} = -\hbar^{-2} J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2. \quad (30.62)$$

Sur quelle base  $H_{\text{eff}}$  est-il diagonal ? Quelles sont ses valeurs propres ?

6. Relier  $J$  défini dans l'équation (30.62) à  $\mathcal{K}$  (équation (30.61)) de sorte que, à une constante additive près,  $H_{\text{eff}}$  et  $H_0 + V$  aient le même spectre.

**$N$  électrons sur  $N$  sites d'un réseau** On considère maintenant un réseau<sup>26</sup> de Bravais dont les nœuds sont repérés par  $\vec{R}$  ; en chaque nœud se trouve un atome de spin  $\vec{S}_{\vec{R}}$  ( $S = 1/2$ ). On admet que ce système – au moins pour les excitations (magnétiques) de basse énergie – peut être représenté par un Hamiltonien effectif généralisant le cas  $N = 2$ , appelé *Hamiltonien de Heisenberg*. En champ magnétique nul, on adopte ainsi dorénavant :

$$H_{\text{Heis}} = -\frac{1}{2\hbar^2} \sum_{\vec{R}} \sum_{\vec{R}' \neq \vec{R}} J(\vec{R} - \vec{R}') \vec{S}_{\vec{R}} \cdot \vec{S}_{\vec{R}'}, \quad (30.63)$$

où  $J(\vec{R}) > 0 \forall \vec{R}$  (version *ferromagnétique* du modèle de Heisenberg).

1. L'état fondamental est l'état où les spins sont tous parallèles entre eux (chaque spin est dans l'état  $|\uparrow\rangle$ ). Donner l'expression de l'énergie fondamentale  $E_0$ .
2. Décrire les *quanta* d'excitation élémentaires du réseau de Heisenberg, considéré comme une juxtaposition de ses  $N$  sites.
3. En pensant à l'approximation des liaisons fortes, contruire  $N$  états propres de  $H_{\text{Heis}}$  construits sur ces excitations de basse énergie.

<sup>26</sup>Comme toujours, on suppose que le système physique contient  $N$  sites dans un volume  $V$ , ( $N \gg 1$ ).

### Traitement en champ moyen du modèle de Heisenberg

Les excitations qui viennent d'être mises en évidence permettent de comprendre certaines propriétés à basse température. L'étude à température quelconque exige la connaissance de *toutes* les excitations élémentaires et est de ce fait hors de portée.

On adopte maintenant un point de vue complètement différent, en traitant le problème par une approximation de champ moyen. En se focalisant sur *un* spin donné (celui qui est en  $\vec{R}$ ), on pose :

$$H_{\text{Heis}} = \sum_{\vec{R}} H_{\vec{R}} , \quad H_{\vec{R}} = -\hbar^{-2} \vec{S}_{\vec{R}} \cdot \left( \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}'} J(\vec{R} - \vec{R}') \vec{S}_{\vec{R}'} \right) . \quad (30.64)$$

L'approximation de champ moyen consiste à remplacer dans (30.64)  $\vec{S}_{\vec{R}'}$  par sa valeur moyenne (thermique)  $\langle \vec{S}_{\vec{R}'} \rangle$ . Dès lors, le spin singularisé est en simple interaction avec un champ effectif  $\vec{B}_{\text{mf}}$  :

$$\vec{B}_{\text{mf}} = \frac{1}{2g_e \hbar \mu_B} \sum_{\vec{R}' \neq \vec{R}} J(\vec{R} - \vec{R}') \langle \vec{S}_{\vec{R}'} \rangle , \quad (30.65)$$

et l'on se retrouve formellement dans la situation rencontrée dans la partie traitant des isolants, p. 1021,  $\vec{B}_{\text{mf}}$  jouant ici le rôle que joue  $\vec{B}$  là-bas. Dans les notations présentes, la magnétisation est :

$$\mathcal{M} = N g_e \frac{\mu_B}{\hbar} \langle \vec{S}_{\vec{R}} \rangle , \quad (30.66)$$

notant que, pour un échantillon homogène, la moyenne thermique  $\langle \vec{S}_{\vec{R}} \rangle$  ne dépend pas de  $\vec{R}$ .

1. Écrire la relation satisfaite par  $\mathcal{M}$  en utilisant la fonction de Brillouin  $B_{J=1/2}$ .
2. Discuter graphiquement la(es) solution(s) de l'équation précédente. Montrer notamment qu'il existe une certaine température notée  $T_c$  en-dessous de laquelle la magnétisation en champ nul est non-nulle. Démontrer que  $T_c$  est donnée par :

$$T_c = \frac{1}{4k_B} \sum_{\vec{R}} J(\vec{R}) . \quad (30.67)$$

3. Préciser les conditions physiques dans lesquelles l'approximation de champ moyen est *a priori* raisonnable.

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

## Propriétés magnétiques prévues par la théorie des bandes

**Métaux** Pour un métal (un alcalin, par exemple), on considère exclusivement la plus haute bande partiellement occupée, d'énergie  $\varepsilon(\vec{k})$ , le niveau de Fermi  $\varepsilon_F$  se situant vers le milieu de la bande.  $m$  et  $e$  désignent la masse et la charge de l'électron,  $\vec{S}$  représente son spin ( $S = 1/2$ ),  $\hbar M_S$  la valeur propre de  $S_z$ .

1. Dans la limite  $L \rightarrow +\infty$ , et dans  $\mathbb{R}^D$ ,  $\sum_{\vec{k}} \bullet \rightarrow (\frac{L}{2\pi})^D \int d^D k \bullet$ . Si l'intégrand ne dépend que de l'énergie,  $\bullet \equiv A(\varepsilon)$ , et que celle-ci a une dépendance sphérique par rapport au vecteur  $\vec{k}$ ,  $\varepsilon \equiv \varepsilon(k)$ , on a  $d^D k = \Omega_D k^{D-1} dk$ , où  $\Omega_D = \frac{2\pi^{D/2}}{\Gamma(D/2)}$  est la surface de la sphère unité dans  $\mathbb{R}^D$  :

$$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^D \int d^D k A(\varepsilon) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^D \int_0^{+\infty} \Omega_D k^{D-1} dk A(\varepsilon) .$$

Si de surcroît on prend la loi de dispersion des électrons libres,  $\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ , le changement de variable  $k = \hbar^{-1} \sqrt{2m\varepsilon}$  donne l'intégrale :

$$\frac{1}{2} \left(\frac{L}{2\pi}\right)^D \Omega_D \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{D}{2}} \int_0^{+\infty} \varepsilon^{\frac{D}{2}-1} d\varepsilon A(\varepsilon) \equiv \int_0^{+\infty} \mathcal{D}_D(\varepsilon) d\varepsilon ,$$

d'où la densité d'états en énergie (compte non tenu du spin) dans  $\mathbb{R}^D$  :

$$\mathcal{D}_D(\varepsilon) = \frac{1}{2} \left(\frac{L}{2\pi}\right)^D \Omega_D \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{D}{2}} \varepsilon^{\frac{D}{2}-1}$$

autorisant d'utiliser l'égalité  $d^D k = \mathcal{D}_D(\varepsilon) d\varepsilon$  dès que la loi de dispersion  $\varepsilon(\vec{k})$  ne dépend en fait que de  $\|\vec{k}\|$ , et que l'intégrale manipulée n'implique que des fonctions de l'énergie  $\varepsilon$ .

Homogène à l'inverse d'une énergie, la densité d'états  $\mathcal{D}_D(\varepsilon)$  est constante à  $D = 2$ , et diverge à l'origine en dimension inférieure à 2. Dans  $\mathbb{R}^3$ , la densité (simplement notée  $\mathcal{D}(\varepsilon)$  dans la suite) est :

$$\mathcal{D}(\varepsilon) \stackrel{\text{def}}{=} \mathcal{D}_3(\varepsilon) = \frac{L^3}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon}$$

La densité s'annule à énergie nulle, en conséquence du fait que l'énergie  $\varepsilon(\vec{k})$  est stationnaire en  $\vec{k}$  à  $\vec{k} = 0$ . D'une façon générale, la densité d'états en énergie est d'autant plus élevée que le gradient de  $\varepsilon(\vec{k})$  est petit en module, la densité s'obtenant par une certaine intégrale portant sur  $\|\vec{\nabla}\varepsilon(\vec{k})\|^{-1}$  (voir éq. (II-30.193)).

2. En présence d'un champ magnétique  $\vec{\mathcal{B}}$  dirigé le long de Oz, l'énergie  $E_{M_S}(\vec{k})$  d'un électron est  $E_{M_S}(\vec{k}) = \varepsilon(\vec{k}) - g_e \frac{e\hbar}{2m} (\vec{S}) \cdot \vec{\mathcal{B}}$ , soit (avec  $g_e \simeq 2$ ) :

$$E_{M_S}(\vec{k}) = \varepsilon(\vec{k}) - g_e \frac{e\hbar}{2m} M_S \mathcal{B} \simeq \varepsilon(\vec{k}) - 2M_S \mu_B \mathcal{B} \quad (M_S = \pm \frac{1}{2})$$

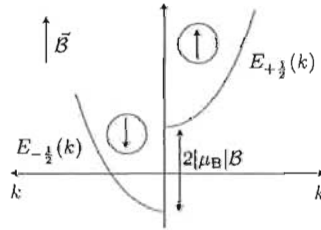


Figure 30.29: Énergies d'électrons libres en présence d'un champ magnétique, compte tenu de  $\mu_B < 0$ . Les flèches entourées représentent le moment cinétique de spin des deux populations d'électrons, dirigé en sens contraire du moment magnétique associé.

3. Les électrons étant répartis conformément à la loi de Fermi - Dirac, le nombre moyen d'électrons de spin  $M_S$  est  $n_{M_S} = \int_{\mathbb{R}^3} \frac{d^3k}{e^{\beta|E_{M_S}(\vec{k}) - \mu} + 1}$ , soit :

$$n_{M_S} = \int_0^{+\infty} \frac{\mathcal{D}(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - 2M_S\mu_B\mathcal{B})} + 1} \equiv \int_0^{+\infty} f(\varepsilon - 2M_S\mu_B\mathcal{B}) \mathcal{D}(\varepsilon)d\varepsilon .$$

4. Le potentiel chimique  $\mu$  dépend évidemment du champ magnétique : imaginer que les deux demi-paraboles sont deux cuvettes remplies de fluide et obéissent au principe des vases communicants. Toutefois, dans les conditions usuelles, on a  $|\mu_B|\mathcal{B} \ll \varepsilon_F$ , de sorte que la variation est très faible ; par symétrie, elle est en fait du second ordre,  $\mu(T, \mathcal{B}) = \mu(T, 0) [1 + \mathcal{O}(\frac{\mu_B\mathcal{B}}{\mu(T, 0)})^2]$ , et est négligée dans la suite.

La magnétisation du métal est  $\mathcal{M} = g_e \frac{e}{2m} \frac{\hbar}{2} (n_{+\frac{1}{2}} - n_{-\frac{1}{2}}) = \mu_B (n_{+\frac{1}{2}} - n_{-\frac{1}{2}})$ , soit :

$$\mathcal{M} = \int_0^{+\infty} [f(\varepsilon - \mu_B\mathcal{B}) - f(\varepsilon + \mu_B\mathcal{B})] \mathcal{D}(\varepsilon)d\varepsilon$$

5. Comme  $|\mu_B|\mathcal{B} \ll \varepsilon_F$ , le développement de Taylor au plus bas ordre donne :

$$\mathcal{M} = \mu_B \int_0^{+\infty} [-2\mu_B\mathcal{B}f'(\varepsilon)] \mathcal{D}(\varepsilon)d\varepsilon ;$$

avec  $\mu(T, \mathcal{B}) \simeq \mu(T, 0)$  et en se plaçant à température nulle,  $\mu = \varepsilon_F$ , énergie de Fermi. Alors, la fonction  $f$  est la marche  $\theta(\varepsilon_F - \varepsilon)$ , dont la dérivée est la fonction de Dirac  $-\delta(\varepsilon_F - \varepsilon)$  ; il vient dans ces conditions  $\mathcal{M} = 2\mu_B^2\mathcal{B}\mathcal{D}(\varepsilon_F)$ . Selon la définition générale de la susceptibilité magnétique,  $\chi(T) = (\frac{\partial\mathcal{M}}{\partial\mathcal{B}})_{\mathcal{B}=0, T}$ , le résultat ci-dessus donne la susceptibilité magnétique (paramagnétisme de Pauli) à température nulle :

$$\chi_{\text{Pauli}}(T = 0) = 2\mu_B^2\mathcal{D}(\varepsilon_F)$$

Il s'agit bien de *paramagnétisme*, puisque la susceptibilité  $\chi_{\text{Pauli}}$  est visiblement positive. Le paramagnétisme de Pauli est ainsi une conséquence directe du caractère fermionique des électrons libres, ou en tout cas itinérants, présents au sein d'un métal. Par contraste avec le paramagnétisme des ions (ou des atomes), la susceptibilité correspondante est essentiellement indépendante de la température.

6. À  $T > 0$ , et dans des conditions usuelles, on a toujours  $k_B T, |\mu_B| \mathcal{B} \ll \varepsilon_F$ ; la variation de  $\chi_{\text{Pauli}}$  en température reste faible si  $\varepsilon(\vec{k})$  varie lentement à l'échelle  $k_B T$ .

**Isolants** Pour un isolant formé d'ions à couches incomplètes, on schématise la situation comme suit. D'une part la bande (pleine) la plus haute en énergie (peu dispersée), d'autre part des bandes *internes* sans dispersion, provenant d'états atomiques pratiquement inaltérés lors de la formation du solide.

1. Lorsque les ions possèdent un moment magnétique moyen non-nul, le couplage Zeeman entre l'ion et le champ,  $-\frac{e}{2m}(L_z + g_e S_z)\mathcal{B}$ , provoque un déplacement des niveaux. Compte tenu du théorème de Wigner - Eckart pour les opérateurs vectoriels, l'énergie d'un ion dans l'état  $|L, S, J, M_J\rangle$ , en présence du champ  $\mathcal{B}$ , est :

$$E_{M_J}^{(\text{ion})}(\mathcal{B}) = E(0) - g_{LSJ} \frac{e}{2m} \hbar M_J \mathcal{B} \equiv E(0) - \mu_{\text{ion}} \mathcal{B}$$

où  $M_J$  est le nombre associé à la projection  $J_z$  du moment cinétique total  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ ;  $g_{LSJ} = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$  est le facteur de Landé (on a pris  $g_e = 2$ ).

2. Pour un multiplet  $J$  donné, la probabilité d'équilibre  $P_{M_J}$  est proportionnelle au facteur de Boltzmann  $e^{-\beta E_{M_J}(\mathcal{B})}$  :

$$P_{M_J} \propto e^{-\beta E_{M_J}^{(\text{ion})}(\mathcal{B})} \iff P_{M_J} = \frac{1}{Z_J(\beta)} e^{-\beta E^{(\text{ion})}(\mathcal{B})},$$

où la fonction de partition  $Z_J(\beta)$  satisfait  $\sum_{M_J=-J}^{M_J=+J} \frac{1}{Z_J(\beta)} e^{-\beta E^{(\text{ion})}(\mathcal{B})} = 1$ , d'où :

$$Z_J(\beta) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{M_J=-J}^{M_J=+J} e^{-\beta E_{M_J}^{(\text{ion})}(\mathcal{B})};$$

avec  $E_{M_J}^{(\text{ion})}(\mathcal{B}) = E(0) - M_J \Delta E$ ,  $\Delta E \stackrel{\text{def}}{=} g_{LSJ} \frac{e\hbar}{2m} \mathcal{B} \equiv g_{LSJ} \mu_B \mathcal{B}$ , et  $X \stackrel{\text{def}}{=} \beta \Delta E$ , il vient :

$$Z_J(\beta) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{M=-J}^{M=+J} e^{MX} = e^{JX} \sum_{M=0}^{M=2J} e^{MX} = \frac{\sinh\left(J + \frac{1}{2}\right)X}{\sinh\frac{1}{2}X},$$

et :

$$P_{M_J} = \frac{\sinh\frac{1}{2}X}{\sinh\left(J + \frac{1}{2}\right)X} e^{M_J X} \quad X = g_{LSJ} \beta \mu_B \mathcal{B}$$

À haute température ( $k_B T \gg |\mu_B| \mathcal{B}$ , soit  $|X| \ll 1$ ),  $P_{M_J} \simeq \frac{1}{2J+1}$  : les états sont à peu près équiprobables. Au contraire, à basse température ( $k_B T \ll |\mu_B| \mathcal{B}$ ,  $|X| \gg 1$ ) on a  $P_{-J} \simeq 1$ , toutes les autres probabilités étant exponentiellement petites : seul le fondamental  $|J, M_J = -J\rangle$  est sensiblement peuplé.

3. La magnétisation totale moyenne  $\mathcal{M}$  pour un échantillon contenant  $N$  ions est :

$$\mathcal{M} = N \sum_{M_J} g_{LSJ} M_J \mu_B P_{M_J} = N g_{LSJ} \mu_B \sum_{M_J} M_J \frac{1}{Z} e^{M_J X} = N g_{LSJ} \mu_B \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial X} ,$$

soit  $\mathcal{M} = N g_{LSJ} \mu_B \frac{\partial}{\partial X} \ln Z$ . Avec  $(\ln \sinh ax)' = a \coth ax$ , il vient :

$$\boxed{\mathcal{M} = N g_{LSJ} \mu_B J B_J(g_{LSJ} \beta \mu_B J \mathcal{B})} \quad (30.68)$$

où  $B_J(X) \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} X\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J} X\right)$  est la fonction de Brillouin, qui traduit la *quantification* du moment angulaire. Noter que  $B_J$  est une fonction impaire, de sorte que l'on a tout autant<sup>27</sup> :

$$\mathcal{M} = N g_{LSJ} |\mu_B| J B_J(g_{LSJ} \beta |\mu_B| J \mathcal{B}) .$$

Dans la limite  $J \rightarrow +\infty$  (grands nombres quantiques), elle redonne la fonction classique de Langevin (voir Tome 1, sous-section 11.1.3, et problème 11.1, corrigé p. 205). En champ fini,  $\mathcal{M}$  sature à la valeur  $N g_{LSJ} |\mu_B| J$  à température nulle, et tend vers zéro à haute température, plus précisément quand  $k_B T \gg |\mu_B| \mathcal{B}$ , voir fig. 30.30, à gauche.

4. La susceptibilité s'obtient en déterminant le coefficient du terme linéaire en  $\mathcal{B}$  dans la magnétisation, définition équivalente à  $\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial \mathcal{B}}\right)_{\mathcal{B}=0}$  quand  $\mathcal{M}$  admet un développement en puissances (au moins pour le premier terme, les suivants étant supposés nuls en champ nul) ; en utilisant le développement limité  $\coth x \simeq \frac{1}{x} + \frac{x}{3}$ , on trouve  $B_J(X) \simeq \frac{J+1}{3J} X$  quand  $X \ll 1$ , puis  $\mathcal{M} \simeq N (g_{LSJ} \mu_B)^2 \frac{J(J+1)}{3k_B T} \mathcal{B}$ , d'où la susceptibilité :

$$\boxed{\chi_{\text{vV}} = N (g_{LSJ} \mu_B)^2 \frac{J(J+1)}{3k_B T}}$$

$\chi_{\text{vV}}$  est extensive, et implique essentiellement le *carré* du moment magnétique effectif de l'atome,  $\vec{\mu}_{\text{at}} = g_{LSJ} \mu_B \hbar^{-1} \vec{J}$  ; le facteur  $\frac{1}{3}$  provient de l'isotropie de l'espace, et apparaît tout naturellement dans une susceptibilité *longitudinale* : réponse le long de Oz à un champ le long de Oz.

Noter que ce résultat provient de la limite en champ nul à température *finie*. La limite température nulle en champ fini est très différente (les deux limites  $T \rightarrow 0$  et  $\mathcal{B} \rightarrow 0$  ne commutent pas, puisque c'est le rapport  $\frac{\mathcal{B}}{T}$  qui apparaît partout). Quand  $k_B T \ll |\mu_B| \mathcal{B}$ , on a :

$$X \gg 1 : B_J(X) \simeq \frac{2J+1}{2J} \left(1 + 2e^{-(2J+1)\frac{X}{J}}\right) - \frac{1}{2J} \left(1 + 2e^{-\frac{X}{J}}\right) \simeq 1 - \frac{1}{J} e^{-\frac{X}{J}} ;$$

dans ce régime  $k_B T \ll |\mu_B| \mathcal{B}$ , on a donc  $\mathcal{M} \simeq N g_{LSJ} \mu_B J \left(1 - \frac{1}{J} e^{-g_{LSJ} \frac{|\mu_B| \mathcal{B}}{k_B T}}\right)$ .

5. La susceptibilité  $\chi_{\text{vV}}$  est proportionnelle à  $\frac{1}{T}$  (loi de Curie).

<sup>27</sup>Rappelons que  $\mu_B \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{e\hbar}{2m} < 0$ , avec la convention systématique  $e < 0$ .

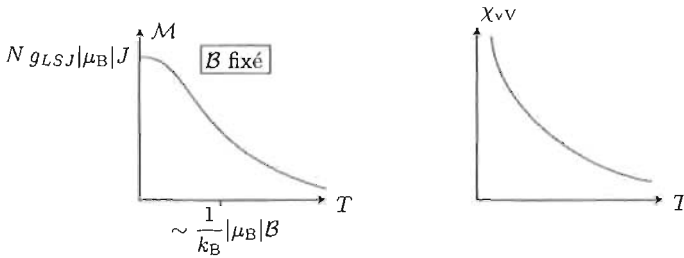


Figure 30.30: À gauche : variation, à champ fixé, de la magnétisation  $\mathcal{M}$  en fonction de la température. À droite : variation en température de la susceptibilité paramagnétique ; la dépendance  $\propto \frac{1}{T}$  est la caractéristique d'une loi de Curie.

6. Le rapport des deux susceptibilités est :

$$\frac{\chi_{\text{Pauli}}}{\chi_{vV}} = \frac{6\mathcal{D}(\varepsilon_F)k_B T}{N g_{LSJ}^2 J(J+1)} \sim \frac{1}{N} \mathcal{D}^{(0)}(\varepsilon_F) k_B T = \frac{L^3}{4\pi^2 N} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon_F} k_B T ,$$

soit, avec  $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$ ,  $\frac{L^3}{N} = 3\pi^2 k_F^{-3}$  :

$$\boxed{\frac{\chi_{\text{Pauli}}}{\chi_{vV}} \sim \frac{k_B T}{\varepsilon_F}}$$

On a  $k_F^3 = \frac{9\pi}{4}(r_s a_0)^{-3}$  ; prenant  $r_s \sim 10$  (valeur typique pour un métal), on trouve  $\varepsilon_F \sim 6000 \text{ K}$  ; ainsi, à l'ambiante,  $\chi_{\text{Pauli}} \ll \chi_{vV}$  : le paramagnétisme des électrons itinérants est négligeable devant celui dû aux ions du réseau – quand ceux-ci ont un moment permanent, bien sûr. Elle a typiquement l'ordre de grandeur d'une susceptibilité *diamagnétique* et, de ce fait, est largement occultée par le paramagnétisme quand il existe. Sa mesure précise exige donc d'examiner une sonde se couplant préférentiellement avec les spins des électrons de conduction ; comme les fonctions d'onde de ceux-ci contiennent le plus souvent des fonctions atomiques de type S (donc donnant une densité électronique non-nulle sur les noyaux), on utilise souvent des techniques basées sur la RMN pour obtenir des informations précises sur le paramagnétisme de Pauli.

## Hamiltonien effectif

### 2 électrons

1. Les multiplets triplet et singulet sont :

$$|S=1, M_S\rangle = \begin{cases} |\uparrow\uparrow\rangle & M_S = +1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) & M_S = 0 \\ |\downarrow\downarrow\rangle & M_S = -1 \end{cases} , \quad |S=0, M_S=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) .$$

2. Les fonctions d'onde d'espace acceptables sont  $\frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_n(1)\phi_{n'}(2) - \phi_{n'}(1)\phi_n(2)]$  pour le triplet et  $\frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_n(1)\phi_{n'}(2) + \phi_{n'}(1)\phi_n(2)]$  pour le singulet.
3. Il s'agit des intégrales directe et d'échange, dont l'ordre de grandeur est l'eV.
4. L'énergie de l'état triplet est *inférieure* à celle de l'état singulet puisque, en raison du trou de Fermi, la probabilité est nulle de trouver deux électrons au même point dans l'état triplet, alors qu'elle ne l'est pas pour l'état singulet : deux électrons "de même spin" se repoussent donc plus violemment. La différence  $E_S - E_T$  est égale à  $2\mathcal{K}$  (voir problème 27.1 p. 855), terme qui est positif (voir problème 27.3, p. 860).
5. Le Hamiltonien effectif  $H_{\text{eff}} = -\hbar^{-2}J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$  est diagonal sur la base propre du moment cinétique de spin total,  $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ . Utilisant  $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{2}(\vec{S}^2 - \vec{S}_1^2 - \vec{S}_2^2)$  :  

$$\langle S' M'_S | \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 | S M_S \rangle = \frac{1}{2} \langle S' M'_S | \vec{S}^2 - 2\frac{3\hbar^2}{4} | S M_S \rangle = \frac{\hbar^2}{2} \left[ S(S+1) - \frac{3}{2} \right] \delta_{SS'} \delta_{M_S M'_S} .$$

Il vient ainsi  $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 | S = 1 M_S \rangle = \frac{\hbar^2}{4}$ ,  $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 | S = 0 0 \rangle = -\frac{3\hbar^2}{4}$ . Les valeurs propres de  $H_{\text{eff}}$  sont donc  $-\frac{J}{4}$  (état triplet) et  $+\frac{3J}{4}$  (état singulet).
6.  $H_{\text{eff}}$  et  $H_0 + V$  ont le même spectre si  $\frac{3J}{4} - (-\frac{J}{4}) = 2\mathcal{K}$  soit si  $J = 2\mathcal{K}$ .

**N électrons sur N sites d'un réseau**

1. Pour un réseau de Bravais, on définit le Hamiltonien effectif de Heisenberg dont l'expression est donnée en (30.63), avec  $J(\vec{R}) > 0 \forall \vec{R}$  (modèle *ferromagnétique*).  
 Dans l'état fondamental, tous les spins sont parallèles entre eux (chaque spin est dans l'état  $|\uparrow\rangle$ ) :  $|\text{fond}\rangle = |\uparrow\uparrow \dots \uparrow\rangle$ . Pour tout couple de spins, la moyenne du produit scalaire dans cet état vaut  $\frac{\hbar^2}{4}$  ; l'énergie fondamentale est donc :

$$E_0 = -\frac{1}{2\hbar^2} \sum_{\vec{R}} \sum_{\vec{R}' \neq \vec{R}} J(\vec{R} - \vec{R}') \frac{\hbar^2}{4} .$$

En posant  $\vec{R}'' = \vec{R} - \vec{R}'$ , on obtient  $E_0 = -\frac{1}{8} \sum_{\vec{R}'' \neq \vec{0}} J(\vec{R}'') \sum_{\vec{R}} 1$  ; à des termes de surface près, aussi petits que l'on veut dans la limite macroscopique, la somme sur  $\vec{R}$  donne le facteur extensif  $N$  :

$$E_0 = -\frac{N}{8} \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} J(\vec{R}) \quad (N \gg 1)$$

Noter que l'énergie par spin,  $N^{-1}E_0$ , n'est *finie* que si les interactions décroissent assez vite ; typiquement, si les interactions décroissent de façon algébrique à grande distance,  $J(\vec{R}) \sim R^{-\sigma}$ , la série ci-dessus ne converge que si  $\sigma > D$ , où  $D$  est la dimension spatiale. Dans le cas contraire, on rencontre le problème habituel posé par les interactions (nues) à portée infinie.

2. Considérant le réseau de Heisenberg comme une simple juxtaposition de ses  $N$  sites, une excitation élémentaire consiste à retourner un spin (on peut le faire de  $N$  façons).
3. Soit  $|\vec{R}\rangle$  l'état où seul le spin en  $\vec{R}$  a été retourné. Les états propres dans le sous-espace  $\{|\vec{R}\rangle\}_{\vec{R}}$  satisfont le théorème de Bloch, c'est-à-dire sont propres de tous les opérateurs de translation  $\mathcal{T}(\vec{R})$ ; caractérisé chacun par le vecteur d'onde  $\vec{k}$ , ces vecteurs propres,  $|\vec{k}\rangle$ , sont donc tels que  $\mathcal{T}(\vec{R})|\vec{k}\rangle = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}}|\vec{k}\rangle$ ; le même calcul que dans l'approximation des liaisons fortes (Tome II, sous-section 30.4.2) donne :

$$|\vec{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R} \in \mathcal{B}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} |\vec{R}\rangle$$

### Traitement en champ moyen du modèle de Heisenberg

Le point de départ du traitement en champ moyen est une simple réécriture du problème. Singularisant le spin situé en  $\vec{R}$ , on pose :

$$H_{\text{Heis}} = \sum_{\vec{R}} H_{\vec{R}} \quad , \quad H_{\vec{R}} = -\hbar^{-2} \vec{S}_{\vec{R}} \cdot \left( \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}'} J(\vec{R} - \vec{R}') \vec{S}_{\vec{R}'} \right) .$$

le terme de droite peut s'écrire  $-g_e \mu_B \hbar^{-1} \vec{S}_{\vec{R}} \cdot \vec{\mathcal{B}}$ , avec  $\vec{\mathcal{B}} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2g_e \hbar \mu_B} \sum_{\vec{R}' \neq \vec{R}} J(\vec{R} - \vec{R}') \vec{S}_{\vec{R}'}$ , et se lit comme le couplage dipolaire magnétique entre le moment  $\vec{\mu}_{\vec{R}} \stackrel{\text{def}}{=} g_e \mu_B \hbar^{-1} \vec{S}_{\vec{R}}$  et le champ magnétique  $\vec{\mathcal{B}}$  créé par tous les autres spins. À ce stade, il n'y a aucune approximation d'aucune sorte; notamment, tous les spins ayant en réalité le même rôle, la magnétisation totale est toujours donnée par  $\mathcal{M} = N g_e \mu_B \hbar^{-1} \langle \vec{S}_{\vec{R}} \rangle$ , la moyenne étant évidemment indépendante du site spécifié par  $\vec{R}$ .

L'approximation consiste, dans le champ  $\vec{\mathcal{B}}$ , à remplacer chaque spin  $\vec{S}_{\vec{R}'}$  par sa valeur moyenne, intrinsèquement dépourvue de toute fluctuation (d'où l'expression *champ moyen*). On définit ainsi un champ cette fois *moyenné* :

$$\vec{\mathcal{B}}_{\text{mf}} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2g_e \hbar \mu_B} \sum_{\vec{R}' \neq \vec{R}} J(\vec{R} - \vec{R}') \langle \vec{S}_{\vec{R}'} \rangle .$$

La moyenne  $\langle \vec{S}_{\vec{R}'} \rangle$  est une inconnue, qui devra être déterminée en temps utile par une équation auto-cohérente (à écrire), selon le schéma classique d'un traitement de champ moyen.

1. Une fois l'approximation de champ moyen effectuée, on se retrouve formellement dans la situation rencontrée dans la partie traitant des isolants, ci-dessus p. 1027,  $\vec{\mathcal{B}}_{\text{mf}}$  jouant ici le rôle que joue  $\vec{\mathcal{B}}$  là-bas. En recopiant les résultats alors obtenus (en particulier l'expression (30.68)), remplaçant le facteur de Landé par le facteur

anormal de l'électron et prenant  $J = S = \frac{1}{2}$ , la magnétisation est le long du champ  $\mathcal{B}_{mf}$  et vaut :

$$\mathcal{M} = N g_e \mu_B \frac{1}{2} B_{\frac{1}{2}} \left( \frac{1}{2} g_e \beta \mu_B \mathcal{B}_{mf} \right) ;$$

la fonction  $B_{\frac{1}{2}}(X)$  est égale à  $2 \coth 2X - \coth X = \tanh X$ , d'où une autre expression de la magnétisation (avec  $g_e = 2$ ) :

$$\mathcal{M} = N \mu_B \tanh \left( \frac{1}{4} \beta \hbar^{-1} \langle S \rangle \sum_{\vec{R}' \neq \vec{R}} J(\vec{R} - \vec{R}') \right) .$$

Rapprochant ceci de  $\mathcal{M} = N g_e \mu_B \hbar^{-1} \langle S \rangle$ , on obtient l'équation auto-cohérente fermant la procédure de champ moyen :

$$N g_e \frac{\mu_B}{\hbar} \langle S \rangle = N \mu_B \tanh \left( \frac{1}{4} \beta \hbar^{-1} \langle S \rangle \sum_{\vec{R}} J(\vec{R}) \right) ,$$

où on a utilisé  $\sum_{\vec{R}' \neq \vec{R}} J(\vec{R} - \vec{R}') = \sum_{\vec{R}'' \neq \vec{0}} J(\vec{R}'')$ . En définitive, l'équation fixant la valeur de la grandeur auxiliaire encore indéterminée,  $\langle S \rangle$ , est :

$$\boxed{\langle S \rangle = \frac{\hbar}{2} \tanh \left( \frac{1}{4} \beta \hbar^{-1} \langle S \rangle \sum_{\vec{R}} J(\vec{R}) \right)}$$

À des détails près, cette équation est la même que celle intervenant dans la théorie de Weiss du ferromagnétisme, identique formellement à celle de Bragg - Williams pour la transition ordre - désordre (voir par exemple [58], complément III.K).

2. En posant  $\langle S \rangle = \frac{\hbar}{2} \sigma$ , l'équation à résoudre pour trouver la valeur moyenne  $\langle S \rangle$  est :

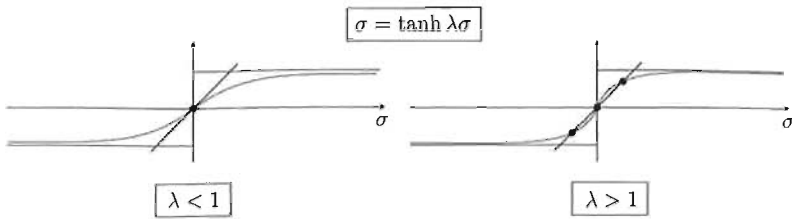
$$\sigma = \tanh \lambda \sigma , \quad \lambda = \frac{1}{8} \beta \sum_{\vec{R}} J(\vec{R}) .$$

Cette équation a une ou trois solutions, selon que  $\lambda$  est plus petit ou plus grand que 1 (voir fig. 30.31),  $\lambda$  grand signifiant basse température. Il existe ainsi une température critique  $T_c$ , correspondant à la valeur-seuil  $\lambda_c = 1$ , d'où :

$$\boxed{T_c = \frac{1}{4k_B} \sum_{\vec{R}} J(\vec{R})}$$

si la somme est effectuée sur  $\frac{1}{2} \mathbb{R}^3$  et en utilisant la symétrie  $J(-\vec{R}) = J(\vec{R})$ . Noter que la température critique augmente avec la portée des interactions.

3. L'approximation de champ moyen revient à remplacer les autres spins par leur valeur moyenne, ce qui élimine d'emblée leurs *fluctuations* (qu'elles soient d'origine quantique ou thermique). D'un autre côté, on sait bien que plus on additionne un

Figure 30.31: Illustration des solutions de l'équation  $\sigma = \tanh \lambda \sigma$ .

grand nombre de variables aléatoires, plus la fluctuation (relative) de leur somme est petite. Au total, il est raisonnable de croire à l'approximation de champ moyen si un spin donné interagit avec un grand nombre d'autres spins. Ceci peut être réalisé de deux façons : la dimensionnalité d'espace est élevée (alors chaque spin a une grande coordinance) et/ou l'interaction  $J(\vec{R})$  est à longue portée. On connaît des modèles et/ou des théories (celle de Landau, par exemple) de type champ moyen qui sont *exactes* à  $D > 4$ .

Inversement, une approximation de champ moyen avec des interactions en premiers voisins, et à une dimension d'espace, a toutes les chances de donner de mauvais résultats. Un exemple fameux est le modèle d'Ising : la solution exacte à une dimension (triviale) ne donne pas de point critique ; le même modèle traité en champ moyen donne une température critique finie. En pareil cas, l'approximation de champ moyen est carrément catastrophique.

## 30.10 Magnons et états liés de magnons dans le modèle de Heisenberg

Le modèle de Heisenberg vise à décrire certaines propriétés magnétiques des solides. Ce modèle généralise pour un ensemble d'atomes l'idée simple suivant laquelle les interactions coulombiennes entre deux électrons peuvent être traduites par un Hamiltonien effectif du genre  $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$  où les  $\vec{S}_i$  désignent les moments cinétiques de spin des électrons.

Dans toute la suite, on considère un réseau unidimensionnel de pas  $a$  ; le Hamiltonien de Heisenberg pour une chaîne parallèle à  $Oy$  de  $N$  spins quantiques  $\vec{S}_n = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}_n$  s'écrit comme suit :

$$H_{\text{Heis}} = -\frac{J}{4} \sum_{n=1}^N \vec{\sigma}_n \cdot \vec{\sigma}_{n+1} \quad (N \gg 1) \quad (30.69)$$

Les opérateurs de deux spins distincts commutent entre eux.  $J$  est une quantité positive (cas ferromagnétique). En présence d'un champ magnétique  $\vec{B}$  parallèle à l'axe  $Oz$ , le Hamiltonien total  $H$  doit être complété par le couplage Zeeman :

$$H = H_{\text{Heis}} + H_{\text{Zeeman}} \quad , \quad H_{\text{Zeeman}} = -\frac{1}{2} \hbar \omega_c \sum_{n=1}^N \sigma_{zn} \quad (30.70)$$

Le cas échéant, on invoquera des conditions cycliques de Born - von Kármán, en identifiant  $N + 1$  et  $1$ . On rappelle l'expression des matrices de Pauli sur la base  $|+\rangle, |-\rangle$  des deux états propres de  $(\vec{S}^2, S_z)$  d'un spin  $S = \frac{1}{2}$  :

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad \sigma_{\pm} = \frac{1}{2}(\sigma_x \pm i\sigma_y), \quad (30.71)$$

et les relations caractéristiques :

$$[\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z, \dots, \quad \{\sigma_u, \sigma_v\} = 2\delta_{uv}\mathbf{1}, \quad \sigma_{\pm}|\pm\rangle = 0, \quad \sigma_{\pm}|\mp\rangle = |\pm\rangle. \quad (30.72)$$

On pourra utiliser la relation :

$$\vec{\sigma}_n \cdot \vec{\sigma}_{n'} = \sigma_{nz}\sigma_{n'z} + 2(\sigma_{n+}\sigma_{n'-} + \sigma_{n-}\sigma_{n'+}). \quad (30.73)$$

### États à une excitation au plus

1. Décrire l'état fondamental, noté  $|\text{vac}\rangle$  dans toute la suite. Quelle est son énergie  $E_0$  en présence du champ ? Dans toute la suite, les énergies sont comptées à partir de  $E_0$ , ce qui revient à poser  $E_0 = 0$ .
2. Soit  $|p\rangle$  l'état obtenu en basculant le spin  $\vec{S}_p$  de l'état fondamental :

$$|p\rangle = \sigma_{p-}|\text{vac}\rangle. \quad (30.74)$$

L'ensemble des  $\{|p\rangle\}_p$  engendre un sous-espace noté  $\mathcal{E}_1$ .

- (a) Calculer  $\sigma_{nz}\sigma_{n+1z}|p\rangle$ , puis  $\sigma_{n-}\sigma_{n+1+}|p\rangle$ .
- (b) En déduire  $H|p\rangle$ .

3. Soit  $\mathcal{T}$  l'opérateur agissant dans l'espace des états et associé à une translation élémentaire du réseau ; on a en particulier :

$$\mathcal{T}|p\rangle = |p + 1\rangle. \quad (30.75)$$

Soit  $|k\rangle$  un vecteur propre de  $\mathcal{T}$  appartenant à  $\mathcal{E}_1$ ,  $\mathcal{T}|k\rangle = e^{-ika}|k\rangle$ .

- (a) Rappeler pourquoi  $k$  doit être réel.
  - (b) En raisonnant avec  $\mathcal{T}^N$ , trouver les valeurs possibles de  $k$ .
  - (c) On pose  $|k\rangle = \sum_p a_{kp}|p\rangle$ . Trouver la relation entre  $a_{kp}$  et  $a_{k(p-1)}$ .
  - (d) D'une phrase, expliquer pourquoi les états  $|k\rangle$  sont également états propres de  $H$ . Donner l'expression normalisée de ces derniers.
4. Déduire de ce qui précède les valeurs propres  $\varepsilon(k)$  de  $H_{\text{Heis}}$  dans le sous-espace  $\mathcal{E}_1$ .
  5. Chaque état  $|k\rangle$  est une excitation au-dessus du fondamental appelée *magnon*.

- (a) Tracer la relation de dispersion de ces magnons dans l'intervalle  $[-\frac{\pi}{a}, +\frac{\pi}{a}]$ , qui joue le rôle de première zone de Brillouin.
- (b) Calculer les valeurs moyennes dans un état  $|k\rangle$  des produits  $\sigma_{nz}\sigma_{n'z}$ ,  $\sigma_{nx}\sigma_{n'x}$  et  $\sigma_{ny}\sigma_{n'y}$ .
- (c) En raisonnant par référence à un spin donné,  $\vec{\sigma}_{n=0}$  par exemple, montrer qu'un état de magnon peut être schématisé comme une chaîne de spins précessant dans l'espace autour de Oz quand on parcourt la chaîne.
- (d) Préciser la structure magnétique quand  $k$  est en centre de zone ( $k = 0$ ) ou en bord de zone ( $k = \frac{\pi}{a}$ ).

6. Établir l'égalité (II-30.217).

### États liés de deux magnons

Dans cette partie, on considère les états appartenant au sous-espace  $\mathcal{E}_2$  engendré par tous les vecteurs  $|pp'\rangle$  formés à partir du fondamental en basculant les deux spins situés en  $p$  et  $p'$  :

$$|pp'\rangle = \sigma_{p-}\sigma_{p'-}|\text{vac}\rangle . \quad (30.76)$$

- Combien y a-t-il d'états  $|pp'\rangle$  ?
- Expliquer (sans calculs) que  $\mathcal{E}_2$  est stable par  $H$ .
- Soit les états à deux magnons indépendants, notés  $|kk'\rangle$ , définis comme le simple produit tensoriel :

$$|kk'\rangle \equiv |k\rangle \otimes |k'\rangle = C \sum_{p,p'=1}^N e^{i(kp+k'p')a} |pp'\rangle , \quad (30.77)$$

où  $C$  est une constante de normalisation.

- Combien y a-t-il d'états  $|kk'\rangle$  distincts ?
  - En déduire que ces états ne peuvent être propres de  $H$ .
4. Il s'agit maintenant de trouver l'action de  $H$  sur un état du type  $|pp'\rangle$ .
- De combien varie l'énergie lorsque l'on retourne les deux spins situés en  $p$  et  $p'$  (distinguer les cas  $|p - p'| \neq 1$  et  $|p - p'| = 1$ ) ? En déduire que les éléments diagonaux de la matrice de  $H$  sur la base  $|pp'\rangle$  sont égaux à :

$$2\hbar\omega_c + J[2 - (\delta_{p'p+1} + \delta_{p'p-1})] . \quad (30.78)$$

- Montrer que  $\sigma_{n+1+}|pp'\rangle = \delta_{n+1p}|p'\rangle + \delta_{n+1p'}|p\rangle$ .

(c) En notant que  $\sigma_{n-}|p\rangle = (1 - \delta_{np})|np\rangle$ , déduire de 4b que :

$$\sum_n \sigma_n \sigma_{n+1} |pp'\rangle = |p - 1p'\rangle + |pp' - 1\rangle . \quad (30.79)$$

5. L'analyse précédente montre que deux magnons libres  $|k\rangle$  et  $|k'\rangle$  sont en interaction ; l'existence d'états liés, établie ci-dessous, montre que cette interaction est attractive. On peut donc visualiser la situation en imaginant deux magnons d'impulsions  $k_1$  et  $k_2$  subissant des collisions.

(a) Combien vaut  $T|pp'\rangle$  ?

(b) En déduire que  $T|kk'\rangle = e^{-i(k+k')a}|kk'\rangle$ .

(c) En raisonnant avec le commutateur  $[H_{\text{Heis}}, T]$ , montrer que  $H_{\text{Heis}}$  ne couple que les états  $|k_1 k_2\rangle$  et  $|k'_1 k'_2\rangle$  tels que  $k_1 + k_2 = k'_1 + k'_2$ . Interpréter ce résultat.

6. Soit  $|\Psi\rangle$  un état propre de  $H$  appartenant à  $\mathcal{E}_2$ ,  $H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ , développé sur la base  $|pp'\rangle$  :  $|\Psi\rangle = \sum_{p,p'} c_{pp'} |pp'\rangle$ . Compte tenu des résultats acquis en 5, on peut poser :

$$c_{pp'} = e^{iK \frac{p+p'}{2} a} \psi_K(p - p') , \quad (30.80)$$

$K = k_1 + k_2$  est l'impulsion totale de deux magnons. Expliquer pourquoi  $\psi_K(p - p')$  est une fonction paire. Combien vaut  $\psi_K(0)$  ?

7. Les résultats établis en 4 montrent que les coefficients  $c_{p+r p}$  sont donnés par le système :

$$\{[\varepsilon + 2(\delta_{r+1} + \delta_{r-1})] c_{p+r p} + c_{p+r+1 p} + c_{p+r-1 p} + c_{p+r p+1} + c_{p+r p-1}\}_p = 0 , \quad (30.81)$$

avec  $r \neq 0$  et où  $\varepsilon = 2 \frac{E - 2\hbar\omega_c - 2J}{J}$ . Dans la suite, on suppose  $-\pi \leq K \leq +\pi$ .

(a) En déduire, pour  $r \geq 1$ , la relation satisfaite par la fonction  $\psi_K(r)$  définie en (30.80).

(b) On pose  $\psi_K(r) = e^{-ru}$  ( $r \geq 1, u > 0$ ). À l'aide de la relation écrite en 7a, montrer que<sup>28</sup> :

$$\varepsilon + 4 \cos \frac{Ka}{2} \cosh u = 0 , \quad -\frac{\varepsilon + 2}{2 \cos \frac{Ka}{2}} = e^{-u} . \quad (30.82)$$

(c) En déduire  $\varepsilon$ , puis l'énergie propre correspondante  $E_b$ .

8. Quelle est l'énergie  $E(K, q)$  d'une paire de magnons  $|k = \frac{K}{2} + q, k' = \frac{K}{2} - q\rangle$  sans interaction ?

9. Montrer que  $E_b \leq \min_q E(K, q)$  et en déduire l'énergie de liaison  $E_{\text{liaison}}$  de la paire de magnons liés. Tracer  $E_{\text{liaison}}$  en fonction de  $K$ .

<sup>28</sup>Considérer successivement les deux cas  $r \geq 2$  et  $r = 1$ .

10. La fonction d'onde de l'état lié,  $\psi_K(r)$ , est une exponentielle caractérisée par une longueur  $\xi$ . Montrer que :

$$\xi = -\frac{a}{\ln \cos \frac{Ka}{2}} \quad , \quad (30.83)$$

Corréler la variation de  $\xi$  à celle de l'énergie de liaison. Exprimer à l'aide de  $\psi_K(r)$  la valeur moyenne dans l'état lié de la distance entre les deux spins retournés ; donner l'allure de sa variation en fonction de  $K$ .

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

À une dimension d'espace et avec des interactions limitées aux premiers voisins, le Hamiltonien de Heisenberg en présence d'un champ magnétique dirigé le long de Oz s'écrit (voir Tome II, éq. (II-30.212)) :

$$H = -\hbar^{-2}J \sum_{n=1}^N \vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n+1} - \hbar^{-1}\gamma\mathcal{B} \sum_{n=1}^N S_{zn} \equiv H_{\text{Heis}} + H_{\text{Zeeman}} \quad ;$$

en introduisant les matrices de Pauli  $\vec{\sigma}_n$ , avec  $\vec{S}_n = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}_n$ , il vient :

$$H_{\text{Heis}} = -\frac{J}{4} \sum_{n=1}^N \vec{\sigma}_n \cdot \vec{\sigma}_{n+1} - \frac{1}{2}\hbar\omega_c \sum_{n=1}^N \sigma_{nz} \quad ,$$

où  $\omega_c \stackrel{\text{def}}{=} \hbar^{-1}\gamma\mathcal{B}$ , le facteur gyromagnétique  $\gamma$  étant supposé positif.

S'exprimant exclusivement avec des produits scalaires,  $H_{\text{Heis}}$  est invariant de rotation ; en revanche, le terme Zeeman n'est invariant de rotation qu'autour du champ externe ; en définitive,  $H$  possède cette seule dernière symétrie, immédiatement traduite par la commutation de  $H$  avec la composante le long du champ du spin total :

$$\left[ H, \sum_n S_{zn} \right] = 0$$

Dans la suite, on retrouvera des questions discutées dans le Tome II, section 30.6, redémontrant d'ailleurs certains résultats par des méthodes quelque peu différentes, et complémentaires.

### États à une excitation au plus

1. L'état fondamental, noté  $|\text{vac}\rangle$ , correspond à un alignement de tous les spins entre eux, tous dirigés dans le sens du champ ( $\gamma$  est supposé positif) :  $|\text{vac}\rangle = |\uparrow\uparrow\uparrow \dots \uparrow\rangle$ . Tous les produits scalaires  $\vec{\sigma}_n \cdot \vec{\sigma}_{n+1}$  ont pour moyenne +1, de sorte que l'énergie fondamentale  $E_0$  est :

$$E_0 = -N\frac{J}{4} - N\frac{1}{2}\hbar\omega_c$$

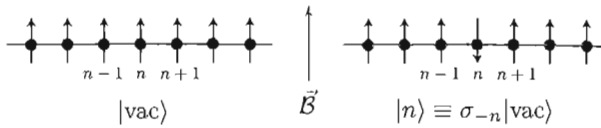


Figure 30.32: État fondamental (ferromagnétique) et allure des premiers états excités (d'ordre zéro),  $|n\rangle$ , où un seul spin est basculé (le facteur gyromagnétique  $\gamma$  est pris positif).

2.  $|p\rangle$  est l'état obtenu en basculant le spin  $\vec{S}_p$  de l'état fondamental,  $|p\rangle = \sigma_{p-}|vac\rangle$ . L'ensemble des  $\{|p\rangle\}_p$  est une base pour le sous-espace noté  $\mathcal{E}_1$  (voir fig. 30.32).

(a)  $\sigma_{nz}\sigma_{n+1z}|p\rangle = -|p\rangle$  si  $p = n$  ou  $p = n + 1$ ,  $\sigma_{nz}\sigma_{n+1z}|p\rangle = +|p\rangle$  si  $p \neq n$  et  $p \neq n + 1$ , soit :

$$\sigma_{nz}\sigma_{n+1z}|p\rangle = (1 - 2\delta_{np} - 2\delta_{n+1p})|p\rangle$$

Par ailleurs  $\sigma_{n-}\sigma_{n+1+}|p\rangle = 0$  si  $n = p$  ou si  $n + 1 \neq p$ ,  $\sigma_{n-}\sigma_{n+1+}|p\rangle = |p - 1\rangle$  si  $n + 1 = p$  :

$$\sigma_{n-}\sigma_{n+1+}|p\rangle = \delta_{np-1}|p - 1\rangle$$

Enfin,  $\sigma_{n+}\sigma_{n+1-}|p\rangle = 0$  si  $n \neq p$  ou  $n + 1 = p$ ,  $\sigma_{n+}\sigma_{n+1-}|p\rangle = |p + 1\rangle$  si  $n = p$  :

$$\sigma_{n+}\sigma_{n+1-}|p\rangle = \delta_{np}|p + 1\rangle$$

(b) Les égalités précédentes permettent d'écrire le résultat de l'action de  $H_{\text{Heis}}$  sur  $|p\rangle$ , en utilisant  $\vec{\sigma}_n \cdot \vec{\sigma}_{n+1} = \sigma_{nz}\sigma_{n+1z} + 2(\sigma_{n+}\sigma_{n+1-} + \sigma_{n-}\sigma_{n+1+})$  :

$$H_{\text{Heis}}|p\rangle = -\frac{J}{4} \sum_n \left[ (1 - 2\delta_{np} - 2\delta_{n+1p})|p\rangle + 2(\delta_{np}|p+1\rangle + \delta_{n+1p}|p-1\rangle) \right] = -\frac{J}{4}(N - 4)|p\rangle - \frac{J}{2}(|p+1\rangle + |p-1\rangle) ;$$

par ailleurs,  $H_{\text{Zeeman}}|p\rangle = -\frac{1}{2}\hbar\omega_c[(N - 1) \times (+1) + 1 \times (-1)]|p\rangle$ . Au total :

$$H|p\rangle = (J + \hbar\omega_c)|p\rangle - \frac{J}{2}(|p+1\rangle + |p-1\rangle)$$

Cette égalité montre aussi que l'espace  $\mathcal{E}_1$  est *stable* par  $H$  ; on notera l'importance cruciale pour ce résultat du fait que les spins sont égaux à  $\frac{1}{2}$  (variables *binaires*), avec pour conséquence qu'un spin, une fois retourné, ne peut que revenir en-haut.

3. L'opérateur  $T$  agissant dans l'espace des états associé à une translation élémentaire du réseau est tel que  $T|p\rangle = |p + 1\rangle$  ; si  $|k\rangle \in \mathcal{E}_1$  est un vecteur propre de  $T$ , on a  $T|k\rangle = e^{-ik\alpha}|k\rangle$ .

- (a) Les opérateurs de translation étant unitaires, leurs valeurs propres sont de module 1 ce qui impose  $k \in \mathbb{R}$ . D'ailleurs, si  $k$  avait une partie imaginaire finie, on aurait des divergences exponentielles d'un côté ou de l'autre.
- (b) En raison des conditions cycliques, qui permettent d'identifier le site  $N + 1$  avec le site 1, l'opérateur  $\mathcal{T}^N$  est l'identité<sup>29</sup>, dont toutes les valeurs propres valent 1. Les valeurs propres de  $\mathcal{T}^N$  sont les nombres  $(e^{-ika})^N$ , qui doivent donc tous être égaux à 1, ce qui donne  $k = \text{entier} \times \frac{2\pi}{Na}$ .
- (c) Posant  $|k\rangle = \sum_p a_{kp} |p\rangle$ , l'égalité  $\mathcal{T}|k\rangle = e^{-ika}|k\rangle$  se transforme en :

$$\sum_p a_{kp} \mathcal{T}|p\rangle = e^{-ika} \sum_p a_{kp} |p\rangle \iff \sum_p a_{kp} |p+1\rangle = e^{-ika} \sum_p a_{kp} |p\rangle ,$$

d'où par identification :

$$a_{k,p+1} = e^{ika} a_{kp} \iff a_{kp} = C e^{ipka}$$

où  $C$  est une constante pour l'instant arbitraire.

- (d) Le sous-espace  $\mathcal{E}_1$  est de dimension  $N$ , et il est stable par  $H$ . Les  $N$  vecteurs propres de  $\mathcal{T}$  (et de tous les autres opérateurs de translation) ont tous des valeurs propres différentes (pas de dégénérescence), de sorte que les éléments de matrices  $\langle k|H|k'\rangle$  sont tous nuls si  $k \neq k'$  : tout compte fait, chacun des vecteurs  $|k\rangle$  est ainsi également propre de  $H$ . La normalisation s'écrit :

$$\langle k|k\rangle = |C|^2 \sum_{p,p'=1}^N \langle p|p'\rangle = 1 ;$$

avec  $\langle p|p'\rangle = \delta_{pp'}$ , il vient  $\langle k|k\rangle = |C|^2 \sum_{p=1}^N 1 = 1$ , soit  $N|C|^2 = 1$ . Les états propres normalisés communs à tous les  $\mathcal{T}^r$  ( $1 \leq r \leq N$ ) et  $H$  sont donc, à une phase près :

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{p=1}^N e^{ipka} |p\rangle$$

La transformation des  $\{|p\rangle\}_p$  aux  $\{|k\rangle\}_k$  étant forcément unitaire, on a la relation inverse :

$$|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-ipka} |k\rangle .$$

4. Les valeurs propres  $\varepsilon(k)$  de  $H$  dans le sous-espace  $\mathcal{E}_1$  s'obtiennent comme suit :

$$H|k\rangle = C \sum_p e^{ipka} H|p\rangle = C \sum_p e^{ipka} \left[ (J + \hbar\omega_c) |p\rangle - \frac{J}{2} (|p+1\rangle + |p-1\rangle) \right] ,$$

soit  $H|k\rangle = (J + \hbar\omega_c) |k\rangle - \frac{J}{2} C \sum_p (e^{ika} + e^{-ika}) e^{ipka} |p\rangle$ , d'où :

$$H|k\rangle = \varepsilon(k) |k\rangle \quad \varepsilon(k) = \hbar\omega_c + J(1 - \cos ka)$$

<sup>29</sup>De fait, avec  $N \gg 1$ , la translation de  $a$  est "tangente" à la rotation de  $\frac{2\pi}{N}$  autour d'un axe perpendiculaire au réseau.

5. Chaque état  $|k\rangle$  est une certaine excitation, douée de la loi de dispersion  $\varepsilon(k)$  et appelée *magnon*.

- (a) La première zone de Brillouin est l'intervalle  $[-\frac{\pi}{a}, +\frac{\pi}{a}]$  ; la relation de dispersion se trace aisément (voir fig. 30.33) ; elle a une largeur égale à  $2J$  et vaut  $\hbar\omega_c$  en centre de zone ( $k = 0$ ).

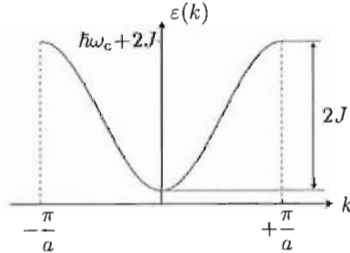


Figure 30.33: Loi de dispersion d'un magnon dans la première zone de Brillouin.

- (b) On a  $\langle \sigma_{nz} \sigma_{n'z} \rangle \stackrel{\text{d}\acute{\text{e}}\text{f}}{=} \langle k | \sigma_{nz} \sigma_{n'z} | k \rangle = \frac{1}{N} \sum_{p,p'} e^{ik(p'-p)a} \langle p | \sigma_{nz} \sigma_{n'z} | p' \rangle$  ; avec  $\sigma_{nz} | p \rangle = (1 - 2\delta_{np}) | p \rangle$ , il vient :

$$\langle \sigma_{nz} \sigma_{n'z} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{p,p'} e^{ik(p'-p)a} \langle p | (1 - 2\delta_{np})(1 - 2\delta_{n'p'}) | p' \rangle =$$

$$\frac{1}{N} \sum_{p,p'} e^{ik(p'-p)a} (1 - 2\delta_{np} - 2\delta_{n'p'} + 4\delta_{np}\delta_{n'p'}) \langle p | p' \rangle = \frac{1}{N} [N - 4(1 - \delta_{nn'})] ;$$

finalemt :

$$\boxed{\langle \sigma_{nz} \sigma_{n'z} \rangle = 1 - \frac{4}{N} (1 - \delta_{nn'})}$$

Pour trouver les moyennes transverses  $\sigma_{nx} \sigma_{n'x}$ ,  $\sigma_{nx} \sigma_{n'y}$  et  $\sigma_{ny} \sigma_{n'y}$ , il est commode de passer par les  $\sigma_{\pm}$  :

$$\sigma_{nx} \sigma_{n'x} = (\sigma_{n+} + \sigma_{n-})(\sigma_{n'+} + \sigma_{n'-}) , \quad \sigma_{nx} \sigma_{n'y} = \frac{1}{i} (\sigma_{n+} + \sigma_{n-})(\sigma_{n'+} - \sigma_{n'-}) ,$$

d'où la nécessité de trouver  $\langle \sigma_{n\varepsilon} \sigma_{n'\varepsilon'} \rangle \equiv \langle k | \sigma_{n\varepsilon} \sigma_{n'\varepsilon'} | k \rangle$  où  $\varepsilon, \varepsilon' = \pm$  :

$$\langle \sigma_{n\varepsilon} \sigma_{n'\varepsilon'} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{p,p'} e^{ik(p'-p)a} \langle p | \sigma_{n\varepsilon} \sigma_{n'\varepsilon'} | p' \rangle ,$$

ou encore, introduisant l'autre notation pour le produit scalaire (et compte tenu de  $\sigma_{\pm}^{\dagger} = \sigma_{\mp}$ )  $\langle \sigma_{n\varepsilon} \sigma_{n'\varepsilon'} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{p,p'} e^{ik(p'-p)a} (\sigma_{n-\varepsilon} | p \rangle, \sigma_{n'\varepsilon'} | p' \rangle)$ . Comme il s'agit de spins  $S = \frac{1}{2}$ , on ne peut pas basculer un spin plus de deux fois, de sorte que  $\sigma_{n-} | p \rangle = 0$  si  $n = p$  ; si  $n \neq p$ , on obtient un état  $|n, p\rangle$  où deux spins ont été basculés, orthogonal au fondamental et à tous les états une fois

excités : il en résulte que toutes les valeurs moyennes  $\langle \sigma_{n\varepsilon} \sigma_{n'\varepsilon} \rangle$  sont nulles quels que soient  $n$  et  $n'$ , et que :

$$\langle \sigma_{nx} \sigma_{n'x} \rangle = \langle \sigma_{n+} \sigma_{n'-} + \sigma_{n-} \sigma_{n'+} \rangle = \langle \sigma_{ny} \sigma_{n'y} \rangle ,$$

$$\langle \sigma_{nx} \sigma_{n'y} \rangle = i \langle \sigma_{n+} \sigma_{n'-} - \sigma_{n-} \sigma_{n'+} \rangle = - \langle \sigma_{ny} \sigma_{n'x} \rangle .$$

On a par ailleurs :

$$\langle p | \sigma_{n-} \sigma_{n'+} | p' \rangle = \langle \sigma_{n+} | p \rangle , \sigma_{n'+} | p' \rangle \rangle = \delta_{np} \delta_{n'p'} \langle \text{vac} \rangle , | \text{vac} \rangle \rangle = \delta_{np} \delta_{n'p'} ,$$

d'où :

$$\langle k | \sigma_{n-} \sigma_{n'+} | k \rangle = \frac{1}{N} \sum_{p,p'} e^{i(p'-p)ka} \delta_{np} \delta_{n'p'} = \frac{1}{N} e^{i(n'-n)ka} .$$

Partant de  $[\sigma_{n+} , \sigma_{n'-}] = \delta_{nn'} \sigma_{nz}$ , on en déduit :

$$\begin{aligned} \langle k | \sigma_{n+} \sigma_{n'-} | k \rangle &= \delta_{nn'} \langle k | \sigma_{nz} | k \rangle + \frac{1}{N} e^{i(n-n')ka} = \\ & \delta_{nn'} \frac{1}{N} \sum_{pp'} e^{i(p-p')ka} \langle p' | \sigma_{nz} | p \rangle + \frac{1}{N} e^{i(n-n')ka} ; \end{aligned}$$

avec  $\sigma_{nz} | p \rangle = (1 - 2\delta_{np}) | p \rangle$ , le premier terme est :

$$\delta_{nn'} \frac{1}{N} \sum_{pp'} e^{i(p-p')ka} (1 - 2\delta_{np}) \delta_{pp'} = \delta_{nn'} \left(1 - \frac{2}{N}\right) ,$$

d'où  $\langle k | \sigma_{n+} \sigma_{n'-} | k \rangle = \delta_{nn'} \left(1 - \frac{2}{N}\right) + \frac{1}{N} e^{i(n-n')ka}$ .

Ce résultat peut aussi s'obtenir comme suit ; partant de  $\sigma_{n+} | p \rangle = \delta_{np} | \text{vac} \rangle$ ,  $\sigma_{n-} | p \rangle = (1 - \delta_{np}) | n, p \rangle$ , il vient :

$$\begin{aligned} \langle p | \sigma_{n+} \sigma_{n'-} | p' \rangle &= \langle \sigma_{n-} | p \rangle , \sigma_{n'+} | p' \rangle \rangle = (1 - \delta_{np}) (1 - \delta_{n'p'}) \langle | n, p \rangle , | n', p' \rangle \rangle = \\ & (1 - \delta_{np}) (1 - \delta_{n'p'}) (\delta_{nn'} \delta_{pp'} + \delta_{n'p'} \delta_{pn'}) = (1 - \delta_{np}) \delta_{nn'} \delta_{pp'} + (1 - \delta_{nn'}) \delta_{n'p'} \delta_{pn'} , \end{aligned}$$

d'où :

$$\langle k | \sigma_{n+} \sigma_{n'-} | k \rangle = \frac{1}{N} \sum_{p,p'} e^{i(p'-p)ka} \left[ (1 - \delta_{np}) \delta_{nn'} \delta_{pp'} + (1 - \delta_{nn'}) \delta_{n'p'} \delta_{pn'} \right] ,$$

qui donne  $\langle k | \sigma_{n+} \sigma_{n'-} | k \rangle = \left(1 - \frac{2}{N}\right) \delta_{nn'} + \frac{1}{N} e^{i(n-n')ka}$ . D'une façon ou d'une autre, on en déduit :

$$\langle \sigma_{nx} \sigma_{n'x} \rangle = \langle \sigma_{ny} \sigma_{n'y} \rangle = \left(1 - \frac{2}{N}\right) \delta_{nn'} + \frac{2}{N} \cos k(n' - n)a$$

$$\langle \sigma_{nx} \sigma_{n'y} \rangle = - \langle \sigma_{ny} \sigma_{n'x} \rangle = i \left(1 - \frac{2}{N}\right) \delta_{nn'} + \frac{2}{N} \sin k(n' - n)a$$

(c) En prenant pour référence le spin  $\vec{\sigma}_0$ , les résultats précédents donnent :

$$\langle \sigma_{nz} \sigma_{0z} \rangle = 1 - \frac{4}{N} (1 - \delta_{n0}) , \quad \langle \sigma_{nx} \sigma_{0x} \rangle = \langle \sigma_{ny} \sigma_{0y} \rangle = \left(1 - \frac{2}{N}\right) \delta_{n0} + \frac{2}{N} \cos nka ,$$

$$\langle \sigma_{nx} \sigma_{0y} \rangle = -\langle \sigma_{ny} \sigma_{0x} \rangle = i \left(1 - \frac{2}{N}\right) \delta_{n0} - \frac{2}{N} \sin nka .$$

Par rapport à ce site de référence, la composante longitudinale des autres spins est constante, cependant que les composantes transverses, très petites, tournent de l'angle  $ka$  d'un site au suivant : il y a bien précession quand on parcourt la chaîne de spins (voir Tome II, fig. 30.10).

Revenant aux spins eux-mêmes par la relation  $\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}$ , on obtient la fonction de corrélation longitudinale  $\langle S_{nz} S_{0z} \rangle = \hbar^2 \left[ \frac{1}{4} - \frac{1}{N} (1 - \delta_{n0}) \right]$  ; la fonction de corrélation transverse est  $C_k(n, 0) = \frac{\hbar^2}{4} \langle \sigma_{nx} \sigma_{0x} + \sigma_{ny} \sigma_{0y} \rangle$ , soit :

$$C_k(n, 0) = \hbar^2 \left[ \frac{1}{2} \left(1 - \frac{2}{N}\right) \delta_{n0} + \frac{1}{N} \cos nka \right] ,$$

en accord avec le résultat général (voir éq. (II-30.211)).

(d) Plus précisément, quand  $k$  est en centre de zone ( $k = 0$ ), la structure magnétique est homogène dans l'espace, toutes les fonctions de corrélation étant strictement constantes (en mettant à part le site de référence) :

$$\langle \sigma_{nz} \sigma_{0z} \rangle = 1 - \frac{4}{N} , \quad \langle \sigma_{nx} \sigma_{0x} \rangle = \langle \sigma_{ny} \sigma_{0y} \rangle = \frac{2}{N} ,$$

et  $\langle \sigma_{nx} \sigma_{0y} \rangle = -\langle \sigma_{ny} \sigma_{0x} \rangle = 0$ . L'uniformité des fonctions de corrélation traduit simplement le fait que l'état  $|k = 0\rangle$  est invariant de translation.

À l'inverse, si  $k$  est en bord de zone ( $k = \frac{\pi}{a}$ ), on a (toujours pour  $n \neq 0$ ) :

$$\langle \sigma_{nz} \sigma_{0z} \rangle = 1 - \frac{4}{N} , \quad \langle \sigma_{nx} \sigma_{0x} \rangle = \langle \sigma_{ny} \sigma_{0y} \rangle = (-1)^n \frac{2}{N} ,$$

et toujours  $\langle \sigma_{nx} \sigma_{0y} \rangle = -\langle \sigma_{ny} \sigma_{0x} \rangle = 0$ . Si la magnétisation parallèle est encore de type ferromagnétique (fonction de corrélation longitudinale constante dans l'espace), il existe une (petite) structure antiferromagnétique dans le plan perpendiculaire, caractérisée par une alternance de signe :

$$C_k(n, 0) = \frac{(-1)^n}{N} \hbar^2 \quad (n \neq 0)$$

6. Il s'agit de démontrer que si, partant de l'état fondamental, une excitation locale bascule le spin  $\vec{S}_n$  à un instant  $t = 0$ , la valeur moyenne du spin en  $n'$  à l'instant  $t$  est donnée par :

$$\langle S_{n'z} \rangle(t) = \frac{I}{2} - J_{|n-n'|}^2 \left( \frac{Jt}{\hbar} \right) \quad (30.84)$$

où  $J_n$  désigne une fonction de Bessel ordinaire (comme  $J_{-n} = J_n$ , le module de l'indice n'est là que pour marquer la symétrie - évidente - de la distribution).

La valeur moyenne cherchée à l'instant  $t$  est  $\langle \Psi(t) | S_{n'z} | \Psi(t) \rangle$  où  $|\Psi(t)\rangle$  est le vecteur d'état issu de l'état  $|n\rangle = \sigma_{n-} |\text{vac}\rangle$  préparé à  $t = 0$  :  $|\Psi(t)\rangle = U(t)|n\rangle$  ; injectant l'opérateur d'évolution  $U(t)$  sous la forme  $U(t) = \sum_k |k\rangle e^{-i\omega_k t} \langle k|$ , où  $\omega_k \stackrel{\text{déf}}{=} \hbar^{-1} \varepsilon(k)$ , il vient :

$$\langle S_{n'z} \rangle(t) = \langle n | U^\dagger(t) S_{n'z} U(t) | n \rangle = \sum_{k,k'} e^{i(\omega_k - \omega_{k'})t} \langle n | k \rangle \langle k | S_{n'z} | k' \rangle \langle k' | n \rangle ;$$

comme  $\langle n | k \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ink a}$ , on obtient :

$$\langle S_{n'z} \rangle(t) = \frac{1}{N} \sum_{k,k'} e^{i(\omega_k - \omega_{k'})t} e^{in(k-k')a} \langle k | S_{n'z} | k' \rangle ;$$

avec :

$$\begin{aligned} \langle k | S_{n'z} | k' \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{p,p'} e^{i(k'p' - kp)a} \langle p | S_{n'z} | p' \rangle = \frac{\hbar}{N} \sum_{p,p'} e^{i(k'p' - kp)a} \left( \frac{1}{2} - \delta_{n'p'} \right) \delta_{pp'} = \\ &= \frac{\hbar}{N} \left[ \frac{1}{2} N \delta_{kk'} - e^{i(k'-k)n'a} \right] , \end{aligned}$$

la valeur moyenne  $\langle S_{n'z} \rangle(t)$  devient :

$$\langle S_{n'z} \rangle(t) = \frac{\hbar}{2} - \frac{\hbar}{N^2} \sum_{k,k'} e^{i(\omega_k - \omega_{k'})t} e^{i(n-n')(k-k')a} ,$$

soit  $\langle S_{n'z} \rangle(t) = \frac{\hbar}{2} - \hbar \left| \frac{1}{N} \sum_k e^{i\omega_k t} e^{i(n-n')ka} \right|^2$ . Dans la limite  $N \gg 1$ , la somme peut être remplacée par une intégrale ; les valeurs de  $k$  étant quantifiées sur une grille de pas  $\delta k = \frac{2\pi}{Na}$ , on a inversement  $\frac{1}{N} = \frac{a}{2\pi} \delta k$ , d'où :

$$N \gg 1 : \frac{1}{N} \sum_k e^{i\omega_k t} e^{i(n-n')ka} \simeq \frac{a}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} e^{i\omega_k t} e^{i(n-n')ka} dk .$$

Pour la suite du calcul, on peut omettre toutes les constantes additives dans  $\omega_k$ , qui donnent des phases temporelles disparaissant par le module au carré apparaissant dans l'expression de  $\langle S_{n'z} \rangle(t)$ . L'intégrale qui reste est ( $\tau = \frac{Jt}{\hbar}$ ,  $m = n - n'$ ) :

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} e^{-i\tau \cos \phi} e^{im\phi} d\phi ;$$

l'intégrand étant  $2\pi$ -périodique, on peut tout autant intégrer entre  $-\frac{\pi}{2}$  et  $\frac{3\pi}{2}$  ; posant alors  $x = \phi + \frac{\pi}{2}$ , on obtient (à une phase près) l'intégrale :

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i\tau \sin x} e^{imx} dx ,$$

qui est l'une des représentations intégrales de la fonction de Bessel ordinaire  $J_m(\tau)$ , d'où finalement la moyenne d'expression donnée en (30.84).

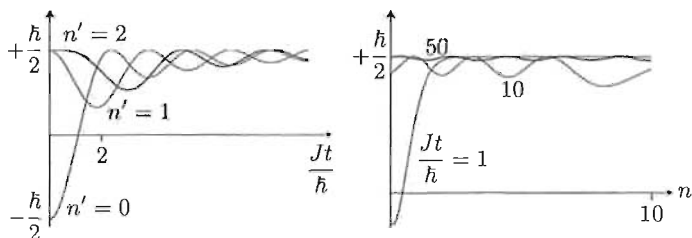


Figure 30.34: Distribution spatio-temporelle des moyennes  $\langle S_{n',z} \rangle(t)$  des spins, après préparation dans l'état où le spin en  $n' = 0$  a été basculé. À gauche : évolution en temps du spin basculé et de ses premiers voisins. À droite : distribution spatiale des spins à différents instants.

La distribution des valeurs moyennes  $\langle S_{n',z} \rangle(t)$  est représentée sur la figure 30.34. À  $n'$  fixé (à gauche), on voit que seuls les premiers voisins du spin initialement basculé oscillent avec une amplitude notable. Au cours du temps, l'inhomogénéité initiale se dilue le long de la chaîne, comme le montrent les courbes de droite, où l'on voit des ondulations spatiales devenant de plus en plus faibles au cours du temps. À grand temps ( $t \gg \frac{\hbar}{J}$ , mais  $\frac{Jt}{\hbar} \ll |n - n'|$ ), on peut utiliser la forme asymptotique des fonctions de Bessel pour obtenir :

$$\langle S_{n',z} \rangle(t) \simeq \frac{1}{2} - \frac{2\hbar}{\pi Jt} \cos^2 \left( \frac{Jt}{\hbar} - |n - n'| \frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{4} \right) ;$$

en un point donné, l'amplitude de l'oscillation régresse donc dans le temps suivant la loi-puissance  $t^{-1}$ , c'est-à-dire très lentement.

Le spin total étant une constante du mouvement, on doit avoir :

$$\sum_{n \in \mathbb{Z}} \langle S_{nz} \rangle(t) = (N - 2) \frac{\hbar}{2} \quad \forall t ;$$

c'est bien le cas en vertu de la relation connue des fonctions de Bessel [60] :

$$J_0^2(x) + 2 \sum_{n \in \mathbb{N}^*} J_n^2(x) = 1 .$$

## États liés de deux magnons

On considère maintenant le sous-espace  $\mathcal{E}_2$  engendré par tous les vecteurs  $|pp'\rangle$  formés à partir du fondamental en basculant deux spins :  $|pp'\rangle \stackrel{\text{def}}{=} \sigma_p - \sigma_{p'} - |\text{vac}\rangle$ .

1. Comme un spin ne peut être basculé qu'une seule fois, il y a  $\frac{1}{2}N(N - 1)$  états deux fois excités ; ce nombre est donc la dimension de l'espace  $\mathcal{E}_2$ .

2. Le terme à deux corps de  $H$  contient les termes  $\vec{\sigma}_n \cdot \vec{\sigma}_{n+1}$  ; ce produit scalaire s'exprime comme  $\sigma_{zn}\sigma_{zn+1} + 2(\sigma_{n-}\sigma_{n+1+} + \sigma_{n+}\sigma_{n+1-})$ . Seuls les termes transverses basculent les spins, mais comme les produits  $\sigma_{n\pm}\sigma_{n+1\mp}$  apparaissent exclusivement, ces opérateurs retournent un spin et inversent l'un de ses deux voisins : au total, le nombre de spins basculés ne change pas – ce qu'exprime d'ailleurs la commutation de  $H$  avec la composante  $S_z$  du spin total. Le sous-espace  $\mathcal{E}_2$  est bien stable par  $H$ .

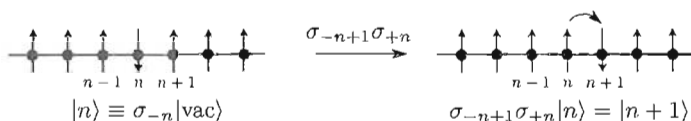


Figure 30.35: Illustration de l'action de  $\sigma_{n+1-}\sigma_{n+}$  sur un état à un spin retourné : le “défaut” glisse d'un cran à droite, le nombre de spins basculés ne changeant pas.

3. Les vecteurs  $|pp'\rangle$  ne sont évidemment pas propres de  $H$ , mais on pressent qu'il existe des paires du genre magnon, ce qui conduit à introduire, en première étape, les états à deux magnons, notés  $|kk'\rangle$ , juste formés comme les produits tensoriels :

$$|kk'\rangle \equiv |k\rangle \otimes |k'\rangle = \frac{1}{N} \sum_{p,p'=1}^N e^{i(kp+k'p')a} |pp'\rangle .$$

- (a) Chaque nombre d'onde pouvant prendre  $N$  valeurs distinctes entre  $\pm \frac{\pi}{a}$  et quantifiées sur la grille de pas  $\frac{2\pi}{Na}$ , il y a  $N^2$  vecteurs  $|kk'\rangle$  distincts.
- (b) Ce simple décompte montre que les  $|kk'\rangle$  ne peuvent être tous deux à deux orthogonaux, puisque la dimension de l'espace  $\mathcal{E}_2$  est strictement inférieure à  $N^2$ . De cette impossibilité résulte immédiatement le fait que les  $N^2$  vecteurs  $|kk'\rangle$  ne peuvent être propres de l'opérateur hermitique  $H$ .
4. La diagonalisation de  $H$  dans le sous-espace  $\mathcal{E}_2$  exige de trouver d'abord l'action de  $H$  sur un état quelconque du type  $|pp'\rangle$ .

- (a) Relativement à l'état fondamental, quand le spin en  $na$  bascule, l'élément diagonal du produit scalaire  $\vec{\sigma}_n \cdot \vec{\sigma}_{n+1}$  varie de 2, ce qui coûte l'énergie  $2\frac{J}{4}$  ; il en va de même pour le produit scalaire  $\vec{\sigma}_{n-1} \cdot \vec{\sigma}_n$ , et au total, le basculement d'un spin coûte  $+J$ . Quand on retourne deux spins non premiers voisins (donc sans interaction directe entre eux), le coût total est ainsi égal à  $2J$ . En revanche, le basculement conjoint de deux spins premiers voisins ne modifie pas leur énergie mutuelle d'interaction et le coût est donc seulement égal à  $J$ . Dans tous les cas, la variation d'énergie Zeeman pour un spin est  $\hbar\omega_c$  ; pour deux spins, voisins ou non, l'énergie Zeeman augmente de  $2\hbar\omega_c$ . En définitive, les éléments diagonaux de  $H$  sur la base  $\{|pp'\rangle\}_{p'}$  de  $\mathcal{E}_2$  sont :

$$\langle pp'|H|pp'\rangle = 2\hbar\omega_c + J[2 - (\delta_{p'p+1} + \delta_{p'p-1})]$$

Ce résultat peut aussi s'obtenir par le calcul suivant. Expriment le produit scalaire  $\vec{\sigma}_n \cdot \vec{\sigma}_{n+1}$  suivant  $\vec{\sigma}_n \cdot \vec{\sigma}_{n+1} = \sigma_{nz} \sigma_{n+1z} + 2(\sigma_{n-} \sigma_{n+1+} + \sigma_{n+} \sigma_{n+1-})$ , il est clair que sur la base "localisée", seul le premier terme contribue aux éléments diagonaux de  $H_{\text{Heis}}$ . On a :

$$\sigma_{n+1z} |pp'\rangle = [(1 - \delta_{n+1p})(1 - \delta_{n+1p'}) - (\delta_{n+1p} + \delta_{n+1p'})] |pp'\rangle = (1 - 2\delta_{n+1p} - 2\delta_{n+1p'}) |pp'\rangle ,$$

où on a utilisé le fait que le terme "carré" avec les  $\delta$  ne compte pas puisque l'on ne peut pas basculer un spin deux fois ( $\sigma_{p-}^2 |vac\rangle = \sigma_{p-} |p\rangle = 0$ ). Utilisant cette égalité pour  $n$  et  $n + 1$ , on peut écrire :

$$\sigma_{nz} \sigma_{n+1z} |pp'\rangle = (1 - 2\delta_{np} - 2\delta_{np'}) (1 - 2\delta_{n+1p} - 2\delta_{n+1p'}) |pp'\rangle ;$$

développant et sommant sur  $n$ , on obtient :

$$-\frac{J}{4} \sum_n \sigma_{nz} \sigma_{n+1z} |pp'\rangle = -\frac{J}{4} [N - 8 + 4(\delta_{pp'+1} + \delta_{pp'-1})] |pp'\rangle ,$$

soit, avec la convention  $E_0 = 0$ ,  $H_{\text{Heis}} |pp'\rangle = J(2 - \delta_{pp'+1} - \delta_{pp'-1}) |pp'\rangle$  ; ajoutant le coût Zeeman, on obtient bien le résultat obtenu ci-dessus en raisonnant physiquement.

- (b) Comme l'opérateur ne peut que redresser un spin déjà retourné et autrement donne zéro, on a :

$$\sigma_{n+1+} |pp'\rangle = \delta_{n+1p} |p'\rangle + \delta_{n+1p'} |p\rangle .$$

- (c) Pour les mêmes raisons, l'égalité  $\sigma_{n-} |p\rangle = (1 - \delta_{np}) |np\rangle$  est évidente. On en déduit :

$$\begin{aligned} \sum_n \sigma_{n-} \sigma_{n+1+} |pp'\rangle &= \sum_n \sigma_{n-} (\delta_{n+1p} |p'\rangle + \delta_{n+1p'} |p\rangle) = \\ &= \sum_n [\delta_{n+1p} (1 - \delta_{np'}) |p'n\rangle + \delta_{n+1p'} (1 - \delta_{np}) |pn\rangle] = \\ &= (1 - \delta_{p-1p'}) |p-1p'\rangle + (1 - \delta_{p'-1p}) |p'-1p\rangle , \end{aligned}$$

mais comme les états  $|pp\rangle$  sont identiquement nuls, il reste :

$$\boxed{\sum_n \sigma_{n-} \sigma_{n+1+} |pp'\rangle = |p-1p'\rangle + |p'-1p\rangle \equiv |p-1p'\rangle + |pp'-1\rangle}$$

Par le même type de calcul (ou raisonnant avec l'opérateur hermitique conjugué), on trouve aussi :

$$\boxed{\sum_n \sigma_{n+} \sigma_{n+1-} |pp'\rangle = |p+1p'\rangle + |p'+1p\rangle \equiv |p+1p'\rangle + |pp'+1\rangle}$$

5. L'analyse précédente, mettant en évidence le fait que les états  $|kk'\rangle$  ne sont pas propres de  $H$ , démontre que deux magnons libres  $|k\rangle$  et  $|k'\rangle$  sont en interaction, ce couplage s'exprimant par le fait que les éléments non-diagonaux  $\langle k'_1 k'_2 | H | k_1 k_2 \rangle$  sont *a priori* différents de zéro. L'existence d'états liés, établie ci-dessous, révèle que cette interaction est *attractive*. On peut se représenter la situation en imaginant deux magnons comme des particules d'impulsions  $\hbar k_1$  et  $\hbar k_2$  entrant en collision l'une avec l'autre, et en ressortant avec des impulsions  $\hbar k'_1$  et  $\hbar k'_2$ .

(a) L'action de l'opérateur de translation est  $\mathcal{T}|pp'\rangle = |p + 1p' + 1\rangle$ .

(b) On a :

$$\begin{aligned} \mathcal{T}|kk'\rangle &= \frac{1}{N} \sum_{pp'} e^{ipka} e^{ip'k'a} \mathcal{T}|pp'\rangle = \frac{1}{N} \sum_{pp'} e^{ipka} e^{ip'k'a} |p + 1p' + 1\rangle = \\ &= \frac{1}{N} e^{-ika} e^{-ik'a} \sum_{pp'} e^{i(p+1)ka} e^{i(p'+1)k'a} |p + 1p' + 1\rangle \equiv e^{-i(k+k')a} |kk'\rangle . \end{aligned}$$

(c) Le commutateur  $[H_{\text{Heis}}, \mathcal{T}]$  est nul puisque  $\mathcal{T}$  est une opération de symétrie ; en particulier :

$$\langle k'_1 k'_2 | [H_{\text{Heis}}, \mathcal{T}] | k_1 k_2 \rangle = 0 ;$$

développant le commutateur en exploitant l'action simple de  $\mathcal{T}$  sur le *bra* et le *ket*, on obtient :

$$(e^{-i(k_1+k_2)a} - e^{-i(k'_1+k'_2)a}) \langle k'_1 k'_2 | H_{\text{Heis}} | k_1 k_2 \rangle = 0 ;$$

cette égalité montre que si  $k_1 + k_2 \neq k'_1 + k'_2$ , l'élément de matrice de  $H_{\text{Heis}}$  est forcément nul. *A priori*, le Hamiltonien ne peut donc coupler que des paires de magnons libres ayant la même impulsion totale  $K \stackrel{\text{def}}{=} k_1 + k_2$ , ce que l'on traduit physiquement en disant que les collisions conservent  $K$ .

6. Soit  $|\Psi\rangle$  un état propre de  $H$  appartenant à  $\mathcal{E}_2$ ,  $H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ , développé sur la base  $|pp'\rangle$  :  $|\Psi\rangle = \sum_{p,p'} c_{pp'} |pp'\rangle$ . Les résultats acquis en 5 permettent de poser d'emblée  $c_{pp'} = e^{iK \frac{p+p'}{2} a} \psi_K(p-p')$ ,  $K = k_1 + k_2$ , puisque  $K$  est une constante du mouvement<sup>30</sup> ; les coefficients  $c_{pp'}$  jouent le rôle d'une fonction d'onde discrète :  $|c_{pp'}|^2$  est la probabilité de trouver les deux spins renversés à la distance  $|p - p'|a$  l'un de l'autre.

Par ailleurs, comme les états  $|pp'\rangle$  et  $|p'p\rangle$  sont identiques,  $c_{pp'} = c_{p'p}$ , entraînant que  $\psi_K(p-p')$  est une fonction paire, avec toutefois  $\psi_K(0) = 0$  puisque les deux spins renversés ne peuvent cohabiter sur le même site.

<sup>30</sup>La situation est exactement la même que lors de la réduction classique du problème à deux corps en interaction centrale : la fonction d'onde se factorise en une onde plane décrivant le mouvement du centre de gravité, que multiplie une fonction décrivant le mouvement relatif des deux particules. Ici, les indices  $p$  et  $p'$  jouent les rôles des rayons-vecteurs  $\vec{r}_1$  et  $\vec{r}_2$ .

7. En rassemblant les résultats établis en 4 et omettant le décalage inessential  $E_0$  (on peut toujours prendre l'énergie du fondamental comme origine, ce que l'on fait dorénavant), on a :

$$H|pp'\rangle = [2\hbar\omega_c + J(2 - \delta_{p'p+1} - \delta_{p'p-1})]|pp'\rangle - \frac{J}{2} (|p-1p'\rangle + |pp'-1\rangle + |p+1p'\rangle + |pp'+1\rangle).$$

Les états propres  $|\Psi\rangle$  de  $H$  étant écrits  $|\Psi\rangle = \sum_{pp'} c_{pp'}|pp'\rangle$ , l'identification des deux membres de  $H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$  donne la relation de récurrence suivante pour les coefficients  $c_{p+r p}$  :

$$[\varepsilon + 2(\delta_{r+1} + \delta_{r-1})] c_{p+r p} + c_{p+r+1 p} + c_{p+r-1 p} + c_{p+r p+1} + c_{p+r p-1} = 0, \quad (30.85)$$

avec  $r \neq 0$  et où  $\varepsilon = 2 \frac{E - 2\hbar\omega_c - 2J}{J}$  ; dans la suite, on suppose  $-\frac{\pi}{a} \leq K \leq \frac{\pi}{a}$ , ce qui est licite puisque chaque  $k_i$  est défini modulo  $\frac{2\pi}{a}$ .

- (a) Reportant dans ce système  $c_{pp'} = e^{iK \frac{p+p'}{2} a} \psi_K(p-p')$ , il vient :

$$[\varepsilon + 2(\delta_{r+1} + \delta_{r-1})] e^{iK \frac{2p+r}{2} a} \psi_K(r) + e^{iK \frac{2p+r+1}{2} a} \psi_K(r+1) + e^{iK \frac{2p+r-1}{2} a} \psi_K(r-1) + e^{iK \frac{2p+r+1}{2} a} \psi_K(r-1) + e^{iK \frac{2p+r-1}{2} a} \psi_K(r+1) = 0,$$

soit :

$$\boxed{[\varepsilon + 2(\delta_{r+1} + \delta_{r-1})] \psi_K(r) + 2 \cos \frac{Ka}{2} [\psi_K(r+1) + \psi_K(r-1)] = 0}$$

- (b) Si l'on pose  $\psi_K(r) = e^{-|r|u}$  ( $|r| \geq 1, u > 0$ ), c'est dans l'espoir de trouver une telle solution, qui décrit visiblement un état lié de deux excitations de spin, puisque la "fonction d'onde"  $c_{pp+r}$  a une décroissance exponentielle par rapport à la distance entre les deux spins retournés. Cela étant posé, l'équation précédente se réécrit :

$$|r|=1 : \varepsilon + 2 + 2 \cos \frac{Ka}{2} e^{-u} = 0 ; \quad |r| \geq 2 : \varepsilon + 4 \cosh u \cos \frac{Ka}{2} = 0,$$

où, pour l'équation  $|r|=1$ , la condition  $\psi_K(0) = 0$  a été prise en compte. Ces deux relations se réécrivent bien comme :

$$\boxed{\varepsilon + 4 \cos \frac{Ka}{2} \cosh u = 0 \quad - \frac{\varepsilon + 2}{2 \cos \frac{Ka}{2}} = e^{-u}} \quad (30.86)$$

- (c) L'élimination de  $\varepsilon$  donne d'abord  $e^u \cos \frac{Ka}{2} = 1$  ; tirant  $e^u$  de cette dernière équation et reportant dans l'expression de  $\varepsilon = -4 \cos \frac{Ka}{2} \cosh u$ , on obtient :

$$\varepsilon = -2 \cos \frac{Ka}{2} \left( \frac{1}{\cos \frac{Ka}{2}} + \cos \frac{Ka}{2} \right) = -2(1 + \cos^2 \frac{Ka}{2}) ;$$

la valeur propre  $E_b$  associée à cet état lié est<sup>31</sup>  $E_b = 2\hbar\omega_c + 2J + \frac{\epsilon}{2}J$ , soit :

$$E_b(K) = 2\hbar\omega_c + J \sin^2 \frac{Ka}{2}$$

L'énergie de liaison  $E_b(K)$  est minimum (nulle) si les impulsions des deux magnons vont à la rencontre l'un de l'autre avec des vitesses opposées, maximum si les deux magnons se déplacent de conserve.

Noter que, au contraire de l'énergie de l'état lié de deux particules en interaction centrale, l'énergie dépend ici de l'impulsion totale de la paire,  $\hbar K$ , en conséquence du fait que celle-ci se déplace dans un espace dont la symétrie de translation est *discrète* ; pour deux particules dans l'espace libre euclidien, la symétrie de translation est continue (homogénéité de l'espace).

8. L'énergie  $E(K, q)$  d'une paire de magnons  $|k = \frac{K}{2} + q, k' = \frac{K}{2} - q\rangle$  sans interaction est la somme des énergies de chaque magnon, soit :

$$E(K, q) = 2\hbar\omega_c + J \left[ 2 - \cos\left(\frac{K}{2} + q\right)a - \cos\left(\frac{K}{2} - q\right)a \right],$$

c'est-à-dire :

$$E(K, q) = 2\hbar\omega_c + 2J \left( 1 - \cos \frac{Ka}{2} \cos qa \right)$$

9. L'expression précédente donne  $\min_q E(K, q) = 2\hbar\omega_c + 2J \left( 1 - \cos \frac{Ka}{2} \right)$  : le bas du continuum de magnons libres est donc à l'énergie  $2\hbar\omega_c + 4J \sin^2 \frac{Ka}{4}$ . L'énergie de liaison de la paire liée est la différence entre cette énergie et  $E_b$ , soit :

$$E_{\text{liaison}}(K) = 4J \sin^4 \frac{Ka}{4}$$

Cette énergie est visible sur la figure 30.36.

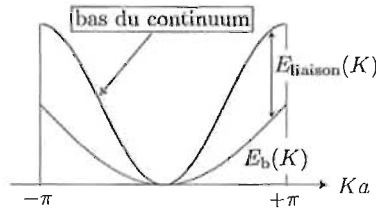


Figure 30.36: Énergie  $E_b$  de la paire liée en fonction de l'impulsion totale  $K$  ; l'énergie de liaison est la différence avec le seuil du continuum de paires dissociées.

<sup>31</sup>Rappelons que l'énergie du fondamental est conventionnellement prise comme origine des énergies.

10. La fonction d'onde de l'état lié,  $\psi_K(r)$ , est donc l'exponentielle  $e^{-|r|^u}$ , où  $u$  est fixé par  $e^u \cos \frac{Ka}{2} = 1$ , soit  $u = \ln \frac{1}{\cos \frac{Ka}{2}}$ . Comme  $|r|$  est la distance entre les deux spins retournés, comptée en unité de pas du réseau,  $a$ , on voit apparaître la longueur caractéristique  $\xi$  de la fonction de l'état lié, égale à :

$$\xi = -\frac{a}{\ln \cos \frac{Ka}{2}}$$

Comme l'énergie de liaison est d'autant plus grande que  $Ka$  est grand, on trouve tout naturellement que plus la paire est fortement liée, plus elle est ramassée. À l'inverse, pour  $Ka \simeq 0$ , la fonction d'onde est très diffuse et l'énergie de la paire est au voisinage immédiat du seuil de dissociation.

### 30.11 Excitations d'un réseau de spins

Il s'agit d'examiner les propriétés magnétiques d'un condensat de spins et notamment d'expliquer l'écart aux lois classiques. Lorsque les spins sont sans interaction, le système se comporte comme un paramagnétique parfait, dont la susceptibilité obéit à une loi de Curie ordinaire, simplement revisitée pour tenir compte de la quantification des moments magnétiques (cinétiques).

Expérimentalement, on trouve souvent que, à basse température, la magnétisation en champ nul à la température  $T$  suit en fait une loi du genre :

$$\mathcal{M}(T) = [1 - C^{ste} T^{3/2}] \mathcal{M}(0) . \tag{30.87}$$

Cette variation peut s'expliquer à l'aide d'un modèle prenant en compte des interactions entre les spins. Dans la suite, on s'intéresse à l'état fondamental et aux excitations de basse énergie (magnons) dans le cadre du modèle de Heisenberg ; l'origine et les fondements de celui-ci sont établis dans la première partie. Dans la deuxième, les états pertinents de ce modèle sont construits en détail. Enfin, on démontre que la magnétisation obtenue dans ce cadre obéit bien à une loi du genre de celle donnée en (30.87).

#### Deux spins

Soit un système de deux spins 1/2 qui commutent,  $\vec{S}_1$  et  $\vec{S}_2$ . Les états propres de  $S_{1z}$ ,  $S_{2z}$ ,  $\vec{S}_1^2$  et  $\vec{S}_2^2$  sont conventionnellement notés  $|\varepsilon_1 \varepsilon_2\rangle$ , où  $\varepsilon = \pm 1$  donne le signe de la valeur propre de la projection le long de Oz.

1. Quelle est l'interaction la plus simple invariante par rotation des spins (justifier la réponse) ?
2. Calculer tous les vecteurs du genre  $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 |\varepsilon_1 \varepsilon_2\rangle$ .

3. En déduire l'égalité :

$$\hbar^{-2} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 |\varepsilon_1 \varepsilon_2\rangle = -\frac{1}{4} |\varepsilon_1 \varepsilon_2\rangle + \frac{1}{2} |\varepsilon_2 \varepsilon_1\rangle . \quad (30.88)$$

4. Que fait l'opérateur  $2\hbar^{-2} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \frac{1}{2} 1$  ? Quel nom proposez-vous de lui donner ?

### $N$ spins sur réseau

On considère maintenant un ensemble de spins  $1/2$ , dont chacun est situé en un nœud d'un réseau de Bravais cubique simple,  $\mathcal{B}$ . Le spin localisé en  $\vec{R}$  est noté  $\vec{S}_{\vec{R}}$  ; d'un site à l'autre, tous les opérateurs commutent entre eux :

$$[\vec{S}_{\vec{R}}, \vec{S}_{\vec{R}'}] = 0 \quad \forall \vec{R} \neq \vec{R}' . \quad (30.89)$$

Comme d'habitude, on suppose le réseau macroscopique mais fini ;  $N$  désigne le nombre de spins,  $z$  est le nombre de premiers voisins d'un nœud donné. Le cas échéant, on invoquera des conditions aux limites périodiques.

En présence d'interactions, et au vu des résultats précédents, on écrit le Hamiltonien-modèle le plus simple sous la forme d'une somme de termes d'échange (modèle de Heisenberg) :

$$H = -\hbar^{-2} J \sum_{\langle \vec{R}, \vec{R}' \rangle} \vec{S}_{\vec{R}} \cdot \vec{S}_{\vec{R}'} \quad (J > 0) . \quad (30.90)$$

Le symbole  $\langle \vec{R}, \vec{R}' \rangle$  signifie que la sommation est faite sur toutes les paires ordonnées de deux spins situés aux deux nœuds  $\vec{R}$  et  $\vec{R}'$  qui sont premiers voisins l'un de l'autre.

### État fondamental

1. Quelle est l'énergie d'interaction de deux spins premiers voisins de même orientation ?
2. Expliquer pourquoi, dans l'état fondamental (noté  $|0\rangle$ ), tous les spins sont parallèles.
3. Quel est, en fonction de  $N$  et de  $z$ , le nombre de paires ?
4. Quelle est l'énergie  $E_0$  de l'état fondamental.

### Excitations de basse énergie

Pour construire les premiers états excités, on considère les  $N$  états déduits de  $|0\rangle$  en retournant un seul spin. Afin de fixer les idées, on prend pour  $|0\rangle$  l'état où tous les  $\varepsilon$  sont égaux à  $+1$  ; dès lors, il existe  $N$  états notés  $|\vec{R}\rangle$  où tous les spins pointent vers le bas, à l'exception de celui sur le site  $\vec{R}$ , qui pointe vers le haut.

1. D'une phrase, expliquer pourquoi la question de l'indiscernabilité ne se pose pas dans le présent contexte.
2. En raisonnant physiquement, trouver la différence  $\langle \vec{R} | H | \vec{R} \rangle - E_0$ .
3. Quel est le nombre de paires n'impliquant pas le spin basculé ?
4. Que vaut  $\vec{S}_{\vec{R}'} \cdot \vec{S}_{\vec{R}''} | \vec{R} \rangle$  quand  $\vec{R}' \neq \vec{R}$  et  $\vec{R}'' \neq \vec{R}$  ?
5. Que vaut  $\vec{S}_{\vec{R}'} \cdot \vec{S}_{\vec{R}''} | \vec{R} \rangle$  quand  $\vec{R}' = \vec{R}$  ou  $\vec{R}'' = \vec{R}$  ?
6. En déduire l'égalité suivante :

$$H | \vec{R} \rangle = - \left( \frac{N}{2} - 1 \right) \frac{zJ}{4} | \vec{R} \rangle - \frac{J}{2} \sum_{\vec{R}' \in \mathcal{V}(\vec{R})} \left( | \vec{R}' \rangle - \frac{1}{2} | \vec{R} \rangle \right) , \quad (30.91)$$

où  $\mathcal{V}(\vec{R})$  désigne l'ensemble des spins voisins du spin basculé.

7. Simplifier le second membre de (30.91), notamment en y faisant apparaître  $E_0$ .
8. Soit l'état  $|\vec{k}\rangle$  :

$$|\vec{k}\rangle = N^{-1/2} \sum_{\vec{R} \in \mathcal{B}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} | \vec{R} \rangle . \quad (30.92)$$

Cet état satisfait-il le théorème de Bloch ?

9. En argumentant à partir de la réponse à la question précédente, expliquer pourquoi l'égalité suivante est vraie :

$$H | \vec{k} \rangle = E(\vec{k}) | \vec{k} \rangle . \quad (30.93)$$

L'état  $|\vec{k}\rangle$  est une excitation élémentaire de type onde de spin (*magnon*).

10. Établir l'expression suivante de l'énergie  $E(\vec{k})$  :

$$E(\vec{k}) = E_0 + \frac{J}{2} \sum_{\vec{R} \in \mathcal{V}(\vec{0})} (1 - e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}) . \quad (30.94)$$

En déduire que l'énergie d'un magnon est :

$$E(\vec{k}) = E_0 + J \sum_{\vec{R} \in \mathcal{V}(\vec{0})} \sin^2 \frac{\vec{k} \cdot \vec{R}}{2} \equiv E_0 + J \Delta(\vec{k}) . \quad (30.95)$$

## Variation de la magnétisation à basse température

La magnétisation  $\mathcal{M}$  est :

$$\mathcal{M} = g_e \mu_B \hbar^{-1} \langle S_z \rangle , \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m} , \quad (30.96)$$

où  $S_z$  est la composante suivant Oz du spin total  $\vec{S} = \sum_{\vec{R} \in \mathcal{B}} \vec{S}_{\vec{R}}$ .

1. Montrer que  $|\vec{k}\rangle$  est vecteur propre de  $S_z$  et donner la valeur propre correspondante.
2. Quelle est la conséquence de l'excitation thermique des magnons sur la valeur moyenne de l'aimantation ?
3. Pour pouvoir calculer les moyennes thermiques, il convient au préalable d'élucider la nature d'un magnon : boson ou fermion ? Pour cela, on considère les états à deux magnons qui sont certaines combinaisons linéaires des états obtenus en basculant *deux* spins à partir du fondamental ; un tel état est noté  $|\vec{R}, \vec{R}'\rangle$ .

(a) Expliquer pourquoi  $|\vec{R}, \vec{R}'\rangle = |\vec{R}', \vec{R}\rangle$ , et conclure.

(b) Peut-on créer une double excitation sur le même site  $\vec{R}$  ?

(c) Conclure en complétant la phrase :

Les magnons sont des ..... de cœur ... . (30.97)

Dans la suite, on admettra que les magnons sont suffisamment dilués pour former un gaz parfait de particules sans interactions.

(d) Quel est le spin d'un magnon ?

4. La magnétisation à la température  $T$  est donnée par :

$$\mathcal{M}(T) = \mathcal{M}(0) + g_e \mu_B \sum_{\vec{k}} n_{\vec{k}}(T) , \quad (30.98)$$

où  $n_{\vec{k}}(T)$  est le nombre moyen de magnons à la température  $T$  :

$$n_{\vec{k}}(T) = \frac{1}{e^{\beta J \Delta(\vec{k})} - 1} . \quad (30.99)$$

Commenter l'expression (30.98). Combien vaut  $\mathcal{M}(0)$  ?

5. Montrer que  $\mathcal{M}(T)$  peut se mettre sous la forme :

$$\mathcal{M}(T) = \mathcal{M}(0)[1 - I(T)] , \quad (30.100)$$

où  $I(T)$  est une certaine intégrale à préciser.

6. On suppose maintenant que la température est suffisamment basse pour que seules les petites valeurs du module de  $\vec{k}$  soient importantes. Montrer qu'alors l'intégrale  $I(T)$  est de la forme :

$$I(T) \simeq AT^{3/2} , \quad (30.101)$$

où  $A$  est une constante pratiquement indépendante de la température. Conclusion ?

===== ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? i ? =====

Pour un ferromagnétique, les théories de champ moyen donnent typiquement une variation exponentielle de l'aimantation spontanée à basse température, soit :

$$\mathcal{M}(T) = [1 - Ae^{-\frac{T}{T_0}}] \mathcal{M}(0) ,$$

alors que, expérimentalement, on trouve très souvent une variation en loi-puissance, plus précisément  $\mathcal{M}(T) = [1 - C^{\text{ste}} T^{3/2}] \mathcal{M}(0)$ . Cette variation spécifique peut se comprendre par l'intervention d'excitations sans *gap* qui, activés thermiquement, contribuent à diminuer la magnétisation moyenne, et à transformer la dépendance exponentielle en température, en une dépendance en loi-puissance (voir aussi le problème 30.7, p. 1007). On montre dans la suite que les magnons peuvent effectivement conduire à un tel comportement à basse température.

### Deux spins

Soit un système de deux spins 1/2 qui commutent,  $\vec{S}_1$  et  $\vec{S}_2$ . Les états propres de  $S_{1z}, S_{2z}, \vec{S}_1^2, \vec{S}_2^2$  sont conventionnellement notés  $|\varepsilon_1 \varepsilon_2\rangle$ , où  $\varepsilon = \pm 1$  donne le signe de la valeur propre de la projection le long de Oz.

1. L'interaction la plus simple invariante par rotation des spins est le produit scalaire  $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$  : en effet, on a vu au chapitre 17 que le produit scalaire de deux opérateurs vectoriels est un opérateur scalaire (voir en particulier le problème 17.1, p. 407).
2. Pour calculer tous les vecteurs du genre  $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 |\varepsilon_1 \varepsilon_2\rangle$ , il est commode d'utiliser le développement :

$$\hbar^{-2} \vec{S}_1 \vec{S}_2 = S_{1z} S_{2z} + \frac{1}{2} (S_{1-} S_{2+} + S_{1+} S_{2-}) ,$$

se souvenant que  $S_+|+\rangle = 0, S_-|+\rangle = \hbar|-\rangle$ , etc. On a :

$$\hbar^{-2} \vec{S}_1 \vec{S}_2 |++\rangle = \frac{1}{4} |++\rangle , \quad \hbar^{-2} \vec{S}_1 \vec{S}_2 |--\rangle = \frac{1}{4} |--\rangle ,$$

$$\hbar^{-2} \vec{S}_1 \vec{S}_2 |+-\rangle = -\frac{1}{4} |+-\rangle + \frac{1}{2} |-+\rangle , \quad \hbar^{-2} \vec{S}_1 \vec{S}_2 |-+\rangle = -\frac{1}{4} |-+\rangle + \frac{1}{2} |+-\rangle ;$$

3. Par inspection, on voit que ces égalités sont toutes des cas particuliers de l'égalité :

$$\boxed{\hbar^{-2} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 |\varepsilon_1 \varepsilon_2\rangle = -\frac{1}{4} |\varepsilon_1 \varepsilon_2\rangle + \frac{1}{2} |\varepsilon_2 \varepsilon_1\rangle} \quad (30.102)$$

4. On a maintenant :

$$[2\hbar^{-2} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \frac{1}{2} \mathbf{1}] |\varepsilon_1 \varepsilon_2\rangle = |\varepsilon_2 \varepsilon_1\rangle ,$$

égalité montrant que l'opérateur du premier membre échange les valeurs des deux spins : on peut l'appeler *opérateur d'échange*.

## $N$ spins sur réseau

Pour décrire un ensemble de spins  $1/2$  en interaction, chacun situé en un nœud  $\vec{R}$  d'un réseau de Bravais (que l'on suppose cubique simple quand il faut préciser les choses), le Hamiltonien le plus simple formellement est une somme de termes d'échange (modèle de Heisenberg) :

$$H = -\hbar^{-2} J \sum_{\langle \vec{R}, \vec{R}' \rangle} \vec{S}_{\vec{R}} \cdot \vec{S}_{\vec{R}'} \quad (J > 0) ,$$

où  $\langle \vec{R}, \vec{R}' \rangle$  désigne une paire ordonnée de deux spins situés aux deux nœuds  $\vec{R}$  et  $\vec{R}'$  premiers voisins l'un de l'autre.

### État fondamental

1. Si les deux spins ont la même orientation, la moyenne de leur produit scalaire vaut  $\frac{1}{4}\hbar^2$  : leur énergie d'interaction est donc égale à  $\frac{J}{4}$ .
2.  $J$  étant positif, l'état le plus bas en énergie est visiblement celui où tous les spins sont alignés (état ferromagnétique) ; supposant les spins d'origine électronique, et le champ magnétique (infinitésimal) dirigé vers le haut, tous les spins sont alignés vers le bas dans l'état fondamental.
3. Chaque spin interagit avec  $z = 6$  premiers voisins (cubique simple) : le nombre de paires de spins en interaction est donc égal à  $Nz$ .
4. L'énergie  $E_0$  de l'état fondamental est donc  $\frac{1}{2}Nz\frac{J}{4}$ , le facteur  $\frac{1}{2}$  évitant de compter deux fois l'énergie au sein d'une même paire :

$$E_0 = -N \frac{zJ}{8}$$

### Excitations de basse énergie

Il existe  $N$  états notés  $|\vec{R}\rangle$  où tous les spins pointent dans la même direction, à l'exception de celui sur le site  $\vec{R}$ , dirigé en sens contraire.

1. La question de l'indiscernabilité ne se pose pas ici puisque chaque spin est attaché à son site et ne se promène pas : il ne risque donc pas de se mélanger avec les autres.
2. Quand un spin bascule, son énergie d'interaction avec l'un de ses voisins passe de  $-\frac{J}{4}$  à  $+\frac{J}{4}$  : elle augmente donc de  $\frac{J}{2}$ . Compte tenu des  $z$  voisins, on a ainsi  $\langle \vec{R} | H | \vec{R} \rangle = E_0 + z\frac{J}{2}$ .

3. Il y a  $\frac{1}{2}zN$  paires ordonnées de spin en interaction ; parmi elles, il y en a  $z$  qui impliquent le spin retourné. Le nombre de paires n'impliquant pas le spin basculé est  $(\frac{1}{2}N - 1)z$ .
4. L'état  $|\vec{R}\rangle$  est de la forme  $|- \dots - + \dots - \dots\rangle$ , où l'unique  $+$  se réfère au site en  $\vec{R}$ . Si  $\vec{R}' \neq \vec{R}$  et  $\vec{R}'' \neq \vec{R}$ , le terme  $\vec{S}_{\vec{R}'} \cdot \vec{S}_{\vec{R}''}$  de  $H$  implique exclusivement une paire  $|- \dots -\rangle$  ; d'après l'égalité (30.102) avec  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = -$ , il vient  $\hbar^{-2} \vec{S}_{\vec{R}'} \cdot \vec{S}_{\vec{R}''} |\vec{R}\rangle = \frac{1}{4} |\vec{R}\rangle$ . Dans  $H$ , il y a  $(\frac{1}{2}N - 1)z$  termes de cette sorte, qui au total donnent donc la première contribution suivante au résultat de l'action de  $H$  sur  $|\vec{R}\rangle$  :

$$-(\frac{1}{2}N - 1)zJ\frac{1}{4}|\vec{R}\rangle .$$

5. Au contraire, quand  $\vec{R}' = \vec{R}$  ou  $\vec{R}'' = \vec{R}$ , le terme correspondant  $\vec{S}_{\vec{R}'} \cdot \vec{S}_{\vec{R}''}$  agit sur une paire du genre  $|- +\rangle$ , ou  $|+ -\rangle$ . Selon l'égalité (30.102) avec  $\varepsilon_1 = +$ ,  $\varepsilon_2 = -$ , ou l'inverse, on a :

$$\hbar^{-2} \vec{S}_{\vec{R}'} \cdot \vec{S}_{\vec{R}''} |\vec{R}\rangle = -\frac{1}{4} |\vec{R}\rangle + \frac{1}{2} |\vec{R}'\rangle ,$$

$\vec{R}'$  désignant l'un quelconque des voisins de  $\vec{R}$ . Ces termes de  $H$  donnent donc comme résultat :

$$-J \sum_{\vec{R}' \in \mathcal{V}(\vec{R})} \left( -\frac{1}{4} |\vec{R}\rangle + \frac{1}{2} |\vec{R}'\rangle \right)$$

où  $\mathcal{V}(\vec{R})$  désigne l'ensemble des spins voisins du spin basculé.

6. Au total, l'action de  $H$  sur  $|\vec{R}\rangle$  est :

$$H|\vec{R}\rangle = -\left(\frac{N}{2} - 1\right) \frac{zJ}{4} |\vec{R}\rangle - \frac{J}{2} \sum_{\vec{R}' \in \mathcal{V}(\vec{R})} \left( |\vec{R}'\rangle - \frac{1}{2} |\vec{R}\rangle \right)$$

7. Le second membre s'écrit aussi  $-(\frac{N}{2} - 1) \frac{zJ}{4} |\vec{R}\rangle + z\frac{J}{2} |\vec{R}\rangle - \frac{J}{2} \sum_{\vec{R}' \in \mathcal{V}(\vec{R})} |\vec{R}'\rangle$ , soit  $(-Nz\frac{J}{8} + z\frac{J}{2} - \frac{J}{2} \sum |\vec{R}'\rangle)$ , d'où :

$$H|\vec{R}\rangle = (E_0 + z\frac{J}{2})|\vec{R}\rangle - \frac{J}{2} \sum_{\vec{R}' \in \mathcal{V}(\vec{R})} |\vec{R}'\rangle$$

On retrouve bien dans l'élément diagonal l'excitation  $+z\frac{J}{2}$  anticipée sur des raisons physiques dans la question 2.

8. L'état  $|\vec{k}\rangle = N^{-1/2} \sum_{\vec{R} \in \mathcal{B}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} |\vec{R}\rangle$  est propre des opérateurs de translation  $\mathcal{T}(\vec{R})$ . En effet :

$$\mathcal{T}(\vec{R})|\vec{k}\rangle = N^{-1/2} \sum_{\vec{R}' \in \mathcal{B}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'} \mathcal{T}(\vec{R})|\vec{R}'\rangle = N^{-1/2} \sum_{\vec{R}' \in \mathcal{B}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'} |\vec{R}' + \vec{R}\rangle \equiv e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} |\vec{k}\rangle .$$

Cette égalité est l'un des énoncés du théorème de Bloch.

9.  $H$  commutant avec tous les opérateurs de translation, ces opérateurs ont des vecteurs propres en commun. Il y a  $N$  états où un seul spin est renversé, et le spectre de chaque  $\mathcal{T}(\vec{R})$  ne présente aucune dégénérescence : en conséquence chaque état  $|\vec{k}\rangle$  est aussi vecteur propre de  $H$ , d'où :

$$H|\vec{k}\rangle = E(\vec{k})|\vec{k}\rangle$$

Ce mode propre est un magnon.

10. Repartant de l'égalité  $H|\vec{R}\rangle = E_0|\vec{R}\rangle + \frac{J}{2} \sum_{\vec{R}' \in \mathcal{V}(\vec{R})} (|\vec{R}\rangle - |\vec{R}'\rangle)$ , on obtient :

$$H|\vec{k}\rangle = E_0|\vec{k}\rangle + \frac{J}{2\sqrt{N}} \sum_{\vec{R} \in \mathcal{B}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \sum_{\vec{R}' \in \mathcal{V}(\vec{R})} (|\vec{R}\rangle - |\vec{R}'\rangle) .$$

La première sommation donne  $(\sum_{\vec{R}' \in \mathcal{V}(\vec{R})} 1)|\vec{k}\rangle = z|\vec{k}\rangle \equiv (\sum_{\vec{R}' \in \mathcal{V}(\vec{0})} 1)|\vec{k}\rangle$  ; la deuxième se récrit comme suit :

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{R} \in \mathcal{B}} \sum_{\vec{R}' \in \mathcal{V}(\vec{R})} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} |\vec{R}'\rangle &= \sum_{\vec{R}' \in \mathcal{B}} \sum_{\vec{R} \in \mathcal{V}(\vec{R}')} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'} |\vec{R}'\rangle = \\ &= \sum_{\vec{R}' \in \mathcal{B}} \left( \sum_{\vec{R} \in \mathcal{V}(\vec{R}')} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} \right) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'} |\vec{R}'\rangle ; \end{aligned}$$

la somme entre parenthèses, indépendante de  $\vec{R}'$ , peut être notée  $\sum_{\vec{R} \in \mathcal{V}(\vec{0})} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$  pour la clarté. La deuxième sommation reconstituant  $|\vec{k}\rangle$ , il vient :

$$H|\vec{k}\rangle = E_0|\vec{k}\rangle + \frac{J}{2} \left( \sum_{\vec{R} \in \mathcal{V}(\vec{0})} 1 - \sum_{\vec{R} \in \mathcal{V}(\vec{0})} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \right) |\vec{k}\rangle \equiv E(\vec{k})|\vec{k}\rangle ,$$

l'énergie d'un magnon ayant de ce fait pour expression :

$$E(\vec{k}) = E_0 + \frac{J}{2} \sum_{\vec{R} \in \mathcal{V}(\vec{0})} (1 - e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}})$$

La somme peut se calculer en regroupant les deux premiers voisins situés en  $\pm \vec{R}$ , ce qui donne une somme de termes  $2 - 2 \cos \vec{k} \cdot \vec{R} = 4 \sin^2 \frac{\vec{k} \cdot \vec{R}}{2}$ , sur la moitié des premiers voisins ; toutefois, la symétrie en  $\vec{R}$  permet de rétablir la somme sur *tous* les voisins au prix d'un facteur  $\frac{1}{2}$ . Au total, on obtient :

$$E(\vec{k}) = E_0 + J \sum_{\vec{R} \in \mathcal{V}(\vec{0})} \sin^2 \frac{\vec{k} \cdot \vec{R}}{2} \equiv E_0 + J \Delta(\vec{k})$$

### Variation de la magnétisation à basse température

Chaque spin  $\vec{S}_{\vec{R}}$  donnant le moment magnétique  $g_e \mu_B \hbar^{-1} \langle S_{\vec{R}z} \rangle$ , avec  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$ , la magnétisation  $\mathcal{M}$  suivant la direction d'un champ infiniment petit est  $\mathcal{M} = g_e \mu_B \hbar^{-1} \langle S_z \rangle$  où  $S_z$  est la composante suivant Oz du spin total  $\vec{S} = \sum_{\vec{R} \in \mathcal{B}} \vec{S}_{\vec{R}}$ .

1. Chacun des vecteurs  $|\vec{R}\rangle$  entrant dans la décomposition de  $|\vec{k}\rangle$  a un seul spin basculé, et est donc propre de  $S_z$  avec la même valeur propre  $(N-1)\frac{\hbar}{2} + \frac{\hbar}{2}$  :  $|\vec{k}\rangle$  est donc vecteur propre de  $S_z$  avec la valeur propre  $(\frac{N}{2} - 1)\hbar$ .
2. L'agitation thermique crée des magnons par activation, chacun d'entre eux venant réduire la valeur moyenne de la magnétisation : la température fait donc *décroître* l'aimantation.
3. (a) Visiblement, les deux états  $|\vec{R}, \vec{R}'\rangle$  et  $|\vec{R}', \vec{R}\rangle$  sont identiques physiquement, de sorte que les états à deux magnons doivent être symétriques dans l'échange  $\vec{R} \leftrightarrow \vec{R}'$  : les magnons se comportent donc comme des bosons.  
 (b) Comme chaque site porte un spin  $\frac{1}{2}$ , il ne peut être doublement excité.  
 (c) On en déduit que les magnons sont des bosons de cœur dur ; dans la suite, on suppose la température suffisamment basse pour que, le nombre de magnons étant peu élevé, leurs interactions sont négligeables : ils forment donc un gaz parfait.  
 (d) La création ou l'annihilation d'un magnon fait varier d'une unité le spin total : le spin d'un magnon est donc égal à 1.
4. La magnétisation à la température  $T$  est donnée par :

$$\mathcal{M}(T) = \mathcal{M}(0) - g_e |\mu_B| \sum_{\vec{k}} n_{\vec{k}}(T) ,$$

où  $n_{\vec{k}}(T)$  est le nombre moyen de magnons à la température  $T$ , puisque chaque magnon, faisant varier  $\langle S_z \rangle$  d'une unité  $\hbar$ , réduit la magnétisation de  $g_e |\mu_B|$ . La magnétisation à température nulle est  $\mathcal{M}(0) = N g_e \frac{|e| \hbar}{2m} \frac{\hbar}{2} = N |\mu_B|$  en prenant  $g_e = 2$ .

5. À température finie, on a :

$$\mathcal{M}(T) = 2|\mu_B| \left[ \frac{N}{2} - \sum_{\vec{k}} \frac{1}{e^{\beta J \Delta(\vec{k})} - 1} \right] = N |\mu_B| \left[ 1 - \frac{2}{N} \left( \frac{L}{2\pi} \right)^3 \int_{\vec{k} \in \text{BZ1}} \frac{1}{e^{\beta J \Delta(\vec{k})} - 1} d^3 k \right] ,$$

où l'intégrale sur  $\vec{k}$  est, en toute rigueur, restreinte à la première zone de Brillouin. La magnétisation (extensive) se met ainsi sous la forme :

$$\mathcal{M}(T) = \mathcal{M}(0) [1 - I(T)] , \quad I(T) \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{L^3}{4\pi^3 N} \int_{\vec{k} \in \text{BZ1}} \frac{1}{e^{\beta J \Delta(\vec{k})} - 1} d^3 k$$

6. À basse température  $\beta J \gg 1$ , le facteur exponentiel autorise d'une part à rejeter les bornes à l'infini sans commettre d'erreur appréciable, d'autre part à remplacer la vraie loi de dispersion par son approximation aux petits  $k$ , soit à écrire :

$$\Delta(\vec{k}) \simeq \frac{1}{4} 2(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)a^2 = \frac{1}{2}k^2a^2 ,$$

$a$  étant le côté de la maille cubique alignée sur les trois directions d'un repère trirectangle ; le facteur 2 provient des deux premiers voisins situés en  $\pm a$  le long de chacune de ces trois directions. Ainsi :

$$k_B T \ll J : I(T) \simeq \frac{L^3}{\pi^2 N} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{e^{\frac{1}{2}\beta J a^2 k^2} - 1} k^2 dk .$$

Posant  $X = \frac{1}{2}\beta J a^2 k^2$ , et avec  $L^3 = N a^3$ , il vient :

$$I(T) \simeq \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{1}{(\beta J)^{3/2}} \int_0^{+\infty} \frac{X^{1/2}}{e^X - 1} dX,$$

qui donne bien  $I(T) \propto T^{3/2}$ . Plus précisément, l'intégrale en  $X$  valant  $\frac{\sqrt{\pi}}{2}\zeta(\frac{3}{2})$ ,  $\zeta(z)$  étant la fonction de Riemann, l'approximation en cours fournit :

$$\mathcal{M}(T) = \left[ 1 - \frac{1}{\sqrt{2}\pi^{3/2}} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \left(\frac{k_B T}{J}\right)^{3/2} \right] \mathcal{M}(0)$$

## 30.12 Boîte quantique sous champ magnétique

Depuis quelques années, on sait fabriquer des systèmes de taille nanométrique, appelées *boîtes quantiques* (*quantum dots*), qui permettent de confiner les électrons de conduction d'un solide à basse température. Une boîte quantique est réalisée en déposant un matériau A, jouant le rôle de puits, sur un substrat d'un autre matériau, B. La possibilité de contrôler les états d'énergie d'une boîte, notamment en jouant sur sa géométrie, permet des applications intéressantes en micro- et opto-électronique.

Dans la première partie, on analyse le mouvement bidimensionnel d'un électron dans une boîte constituant un potentiel harmonique. Dans la deuxième, on étudie les modifications apportées par l'application d'un champ magnétique. La troisième est une brève confrontation avec les résultats de l'expérience et propose une amélioration du modèle développé afin de rendre compte des observations.

L'existence de la structure de bande précise au sein du matériau A compliquant considérablement le formalisme, on admettra partout qu'un électron dans la boîte ne diffère d'un électron libre que par sa masse effective, notée  $\mu$ .

## Oscillateur harmonique à deux dimensions

On admet que l'énergie potentielle effective d'un électron confiné dans le plan  $xOy$  est :

$$V(x, y) = \frac{1}{2} \mu \omega^2 (x^2 + y^2) , \quad (30.103)$$

de sorte que le Hamiltonien décrivant le mouvement bidimensionnel de l'électron est :

$$H_h = \frac{p_x^2}{2\mu} + \frac{p_y^2}{2\mu} + V(x, y) \equiv H(x, p_x) + H(y, p_y) . \quad (30.104)$$

1. On définit les opérateurs d'annihilation  $a_u$  ( $u = x, y$ ) comme suit :

$$a_u \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} u + \frac{i}{\sqrt{\hbar\mu\omega}} p_u \right) ; \quad (30.105)$$

les opérateurs de création  $a_u^\dagger$  sont les hermitiques conjugués des  $a_u$  ; on a :

$$[a_u, a_v^\dagger] = \delta_{uv} , \quad [a_u, a_v] = [a_u^\dagger, a_v^\dagger] = 0 \quad (30.106)$$

Exprimer  $H(u, p_u)$  à l'aide de  $a_u$  et  $a_u^\dagger$ .

2. L'opérateur  $N_u \stackrel{\text{def}}{=} a_u^\dagger a_u$  a pour valeurs propres les entiers naturels ; ses états propres sont notés  $|n_u\rangle$  :

$$N_u |n_u\rangle = n_u |n_u\rangle \quad (n_u \in \mathbb{N}) . \quad (30.107)$$

Comment construit-on les états propres  $|n_x, n_y\rangle$  de  $H_h$  ? Posant  $n = n_x + n_y$ , quelles sont les valeurs propres  $E_n$  correspondantes ? Quelle est la dégénérescence  $g_n$  de  $E_n$  ?

3. Soit  $L_z$  la composante du moment cinétique de l'électron sur l'axe  $Oz$  perpendiculaire au plan  $xOy$ . Exprimer  $L_z$  en fonction des  $a_u$  et  $a_u^\dagger$ .

4. On sait que :

$$a_u |n_u\rangle = \sqrt{n_u} |n_u - 1\rangle , \quad a_u^\dagger |n_u\rangle = \sqrt{n_u + 1} |n_u + 1\rangle . \quad (30.108)$$

Quel est le résultat de l'action de  $L_z$  sur un état  $|n_x, n_y\rangle$  ? La composante  $L_z$  a-t-elle une valeur bien définie dans cet état ?

5. Par un argument de symétrie, montrer que  $[H_h, L_z] = 0$ .

6. Soit les opérateurs d'annihilation "gauche" et "droit" :

$$a_g \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\sqrt{2}} (a_x + ia_y) , \quad a_d \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\sqrt{2}} (a_x - ia_y) \quad (30.109)$$

ainsi que leurs hermitiques conjugués  $a_g^\dagger, a_d^\dagger$ . Quelles sont les relations de commutation entre ces quatre opérateurs ?

- Exprimer  $H_h$  et  $L_z$  en fonction de  $N_g = a_g^\dagger a_g$  et  $N_d = a_d^\dagger a_d$  ; combien vaut  $[N_g, N_d]$  ? En déduire que les vecteurs propres communs à  $N_g$  et  $N_d$ , également notés  $|n_g, n_d\rangle$ , sont propres de  $H_h$  et  $L_z$ .  $n_g$  et  $n_d$  étant donnés, le vecteur  $|n_g, n_d\rangle$  s'exprime en combinaison linéaire de certains  $|n_x, n_y\rangle$  : lesquels ?
- On note  $E_{n=n_g+n_d}$  et  $m\hbar$  les valeurs propres de  $H_h$  et  $L_z$ . Quelles sont les valeurs possibles de  $m$  dans un état d'énergie  $E_n$  ?
- Pour un oscillateur à une dimension, la fonction d'onde fondamentale est la gaussienne :

$$\psi_0(x) = \left(\frac{\mu\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\frac{\mu\omega x^2}{2\hbar}}. \quad (30.110)$$

Quelle est son extension spatiale  $\Delta x$  pour  $\mu = 0,07 m_e$  ( $m_e$  est la masse de l'électron) et  $\hbar\omega = 0,06 \text{ eV}$  ? À la température  $T = 10 \text{ K}$ , quel est le rapport des populations entre les deux premiers états de l'oscillateur ? Quelle est la longueur d'onde d'absorption du rayonnement entre deux états consécutifs de l'oscillateur ?

### Boîte quantique dans un champ magnétique

On applique maintenant un champ magnétique de module  $B$ , dirigé le long de l'axe  $Oz$  ; le potentiel-vecteur  $\vec{A}$  est choisi sous la forme :

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{r}. \quad (30.111)$$

La fréquence cyclotron est définie comme  $\omega_c \stackrel{\text{def}}{=} |e|B/\mu$ , et on pose  $\tilde{\omega} \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\omega_c^2/4 + \omega^2}$ .

- Dans le Hamiltonien (30.104), par quoi doit-on remplacer  $\vec{p}$  ? On obtient ainsi un nouveau Hamiltonien noté  $H_B$ .
- Transformer l'expression de  $H_B$  pour y faire apparaître  $L_z$ .
- En déduire que l'on peut toujours trouver des états propres communs à l'énergie totale et à la projection  $L_z$ .
- Donner l'expression de l'énergie,  $E_{n_g, n_d}$ . La dégénérescence en champ nul est-elle complètement levée en présence du champ ? Donner ses expressions approchées en champ faible ( $\omega_c \ll \omega$ ) et en champ fort ( $\omega_c \gg \omega$ ). Pour les trois premiers états, tracer la variation de leur énergie en fonction de  $B$ . Pour quelle valeur de  $B$  les deux niveaux  $E_{0,1}$  et  $E_{2,0}$  se croisent-ils (en donner la valeur numérique) ?
- À  $T = 10 \text{ K}$  et pour des champs magnétiques plus petits que  $20 \text{ T}$ , de quel état partent les transitions en absorption ?
- Trouver les expressions des fréquences  $\nu_{\pm}$  ( $\nu_- < \nu_+$ ) des deux premières transitions et tracer leur variation en fonction du champ magnétique.

7. On a jusqu'à présent supposé que le mouvement de l'électron est strictement bidimensionnel ; il s'agit maintenant de préciser les conditions justifiant cette hypothèse.
- Pour un potentiel de confinement dans la direction  $Oz$  tel que  $V_z(z) = 0$  si  $0 < z < D$  et infini autrement, quels sont les niveaux d'énergie associés au mouvement suivant  $Oz$  ?
  - Quelle condition de type énergétique doit être satisfaite pour que seul le fondamental suivant  $Oz$  soit pertinent ? En déduire une inégalité entre  $D$  et  $\Delta x$ .

### Comparaison avec l'expérience

Expérimentalement, on observe que les deux fréquences  $\nu_{\pm}$  varient en fonction du champ magnétique ( $B \lesssim 10 \text{ T}$ ) comme indiqué sur la figure 30.37 et que, par ailleurs, l'absorption dépend de la polarisation du champ électromagnétique. Il s'agit de rendre compte du comportement observé (à petit champ magnétique) en incorporant une anisotropie du potentiel dans le plan  $xOy$ . Pour simplifier, on se bornera à considérer le cas du champ nul ( $B = 0$ ).

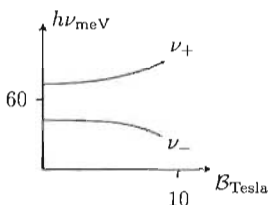


Figure 30.37: Variation observée des deux premières fréquences d'absorption en fonction du champ magnétique.

1. On remplace désormais  $V(x, y)$  par  $\tilde{V}(x, y)$  défini comme :

$$\tilde{V}(x, y) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2} \mu \omega^2 [(1 + \varepsilon)x^2 + (1 - \varepsilon)y^2] , \quad (0 < \varepsilon \ll 1) . \quad (30.112)$$

Dans ces conditions, le Hamiltonien du mouvement dans le plan est :

$$\tilde{H}_h = H_h + \varepsilon W . \quad (30.113)$$

Quelle est l'expression de l'opérateur  $W$  ?

- On traite l'anisotropie par perturbation au premier ordre des états  $|n_x, n_y\rangle$ ,  $n_x + n_y = 1$ . Sans faire vraiment de calculs, indiquer l'allure de la matrice de perturbation dans le sous-espace dégénéré.
- Calculer effectivement les éléments de matrice de la perturbation et en déduire les corrections d'énergie en champ nul résultant de l'anisotropie.

4. L'écart de fréquence mesuré en  $\mathcal{B} = 0$  est voisin de  $8 \text{ meV}/h$ . En déduire la valeur numérique du taux d'anisotropie  $\varepsilon$ .

===== ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? =====

Les systèmes de taille nanométrique, appelées *boîtes quantiques* (*quantum dots*), permettent de confiner les électrons de conduction d'un solide à basse température. La taille  $L$  de la boîte influe directement la séparation des niveaux (penser à un puits infini dont l'énergie des niveaux varie comme  $\frac{1}{L^2}$ ). Par ailleurs, on ignore la structure de bande, admettant qu'un électron dans la boîte ne diffère d'un électron libre que par sa masse effective  $\mu$ . Enfin, on retrouvera dans la suite des questions abordées quelque peu différemment dans les problèmes 18.9 p. 469 et 23.14 p. 727.

### Oscillateur harmonique à deux dimensions

Avec les hypothèses précisées dans l'énoncé, le Hamiltonien est une somme de deux opérateurs identiques agissant respectivement suivant les directions  $Ox$  et  $Oy$  :

$$H_h = \frac{p_x^2}{2\mu} + \frac{p_y^2}{2\mu} + V(x, y) \equiv H(x, p_x) + H(y, p_y)$$

où l'énergie potentielle effective d'un électron confiné dans le plan  $xOy$  est supposée harmonique et isotrope,  $V(x, y) = \frac{1}{2}\mu\omega^2(x^2 + y^2)$ .

1. Pour chaque direction ( $u = x, y$ ), les opérateurs d'annihilation  $a_u$  sont :

$$a_u = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} u + \frac{i}{\sqrt{\hbar\mu\omega}} p_u \right),$$

les opérateurs de création  $a_u^\dagger$  étant les hermitiques conjugués des  $a_u$  ; ces opérateurs satisfont les relations de commutation  $[a_u, a_v^\dagger] = \delta_{uv}$ ,  $[a_u, a_v] = [a_u^\dagger, a_v^\dagger] = 0$ . Inversement, on a :

$$u = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}} (a_u + a_u^\dagger), \quad p_u = \frac{1}{i} \sqrt{\frac{\mu\hbar\omega}{2}} (a_u - a_u^\dagger). \quad (30.114)$$

Le report de ces expressions dans  $H(u, p_u)$  donne :

$$\begin{aligned} \frac{p_u^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 u^2 &= -\frac{\hbar\omega}{4} (a_u^2 + a_u^{\dagger 2} - a_u a_u^\dagger - a_u^\dagger a_u) + \frac{\hbar\omega}{4} (a_u^2 + a_u^{\dagger 2} + a_u a_u^\dagger + a_u^\dagger a_u) = \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} (a_u a_u^\dagger + a_u^\dagger a_u) = \frac{\hbar\omega}{2} (2a_u^\dagger a_u + 1) = \hbar\omega \left( a_u^\dagger a_u + \frac{1}{2} \right), \end{aligned}$$

d'où l'expression classique :

$$\boxed{H(u, p_u) = \hbar\omega \left( a_u^\dagger a_u + \frac{1}{2} \right)}$$

2. L'opérateur nombre de particules  $N_u \stackrel{\text{déf}}{=} a_u^\dagger a_u$  a pour vecteurs propres  $|n_u\rangle$  :  $N_u |n_u\rangle = n_u |n_u\rangle$ , avec  $n \in \mathbb{N}$ .  $H_h$  étant la somme de deux opérateurs identiques (mais agissant sur des variables différentes), ses états propres  $|n_x, n_y\rangle$  se construisent comme les produits tensoriels impliquant le même type d'états (il s'agit toujours des états propres de l'oscillateur à une dimension)  $|n_x\rangle \otimes |n_y\rangle \equiv |n_x, n_y\rangle$ , où les  $n_u$  sont des entiers naturels :

$$[H(x, p_x) + H(y, p_y)] |n_x\rangle \otimes |n_y\rangle = \hbar\omega \left(N_x + \frac{1}{2}\right) |n_x, n_y\rangle + \left(N_y + \frac{1}{2}\right) |n_x, n_y\rangle = \hbar\omega (n_x + n_y + 1) |n_x, n_y\rangle ;$$

posant  $n = n_x + n_y$ , les valeurs propres  $E_n$  correspondantes sont donc :

$$E_n = \hbar\omega (n + 1)$$

La dégénérescence  $g_n$  de  $E_n$  s'obtient en dénombrant les couples  $(n_x, n_y)$  d'entiers naturels dont la somme a pour valeur un entier  $n$  donné : il y en a visiblement  $n + 1$ , soit  $(0, n), (1, n - 1), (2, n - 2), \dots, (n, 0)$ , d'où  $g_n = n + 1$ .

3. La composante du moment cinétique de l'électron sur l'axe Oz perpendiculaire au plan  $xOy$  est  $L_z = xp_y - yp_x$  ; avec les égalités (30.114), on trouve facilement :

$$L_z = i\hbar (a_x a_y^\dagger - a_x^\dagger a_y)$$

4. Avec  $a_u |n_u\rangle = \sqrt{n_u} |n_u - 1\rangle$ ,  $a_u^\dagger |n_u\rangle = \sqrt{n_u + 1} |n_u + 1\rangle$ , l'action de  $L_z$  sur un état  $|n_x, n_y\rangle$  est :

$$L_z |n_x, n_y\rangle = i\hbar (\sqrt{n_x} \sqrt{n_y + 1} |n_x - 1, n_y + 1\rangle - \sqrt{n_x + 1} \sqrt{n_y} |n_x + 1, n_y - 1\rangle) .$$

Visiblement, les états du type  $|n_x, n_y\rangle$  ne sont pas propres de  $L_z$  ; cette observable n'a donc pas en général une valeur bien définie dans ces états et possède alors une variance finie  $\Delta L_z^2 > 0$  ; la moyenne de  $L_z$  étant nulle, on obtient :

$$\Delta L_z^2 = (2n_x n_y + n_x + n_y) \hbar^2 ;$$

à l'exception de l'état fondamental,  $\Delta L_z^2 > 0$ . Pour les états à symétrie cylindrique ( $n_x = n_y \equiv n_u$ ),  $\Delta L_z^2 = 2n_u (n_u + 1) \hbar^2$

5.  $H_h$  est invariant par rotation autour de l'axe Oz ;  $L_z$  étant le générateur infinitésimal des rotations, le commutateur  $[H_h, L_z]$  est nul :  $L_z$  est une constante du mouvement.
6. Les opérateurs "gauche" et "droit" se déduisent des  $a_u$  et  $a_u^\dagger$  par une transformation visiblement unitaire ; il en résulte que les relations de commutation sont invariantes en forme, de sorte que  $[a_g, a_g^\dagger] = \mathbf{1} = [a_d, a_d^\dagger]$ ,  $[a_g, a_g] = [a_d, a_d] = [a_g, a_d] = 0$ ,  $[a_g^\dagger, a_g^\dagger] = [a_d^\dagger, a_d^\dagger] = [a_g^\dagger, a_d^\dagger] = 0$ , toutes relations que l'on peut vérifier par le calcul direct.

7. Avec les relations inverses  $a_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_g + a_d)$ ,  $a_y = \frac{1}{i\sqrt{2}}(a_g - a_d)$ , on trouve de suite :

$$\boxed{H_h = \hbar\omega(N_g + N_d + 1) \quad L_z = \hbar(N_d - N_g)}$$

Par ailleurs, de toute évidence  $[N_g, N_d] = 0$ . On peut donc trouver des vecteurs propres communs aux deux opérateurs nombres de particules gauche/droite, notés  $|n_g\rangle \otimes |n_d\rangle \equiv |n_g, n_d\rangle$ .  $n_g$  et  $n_d$  étant donnés, le vecteur  $|n_g, n_d\rangle$  s'exprime en combinaison linéaire des  $|n_x, n_y\rangle$  tels que  $n_x + n_y = n_g + n_d$ .

8. Soit  $E_{n=n_g+n_d}$  les valeurs propres de  $H_h$ , chacune d'entre elles étant dégénérée  $n+1$  fois ; si  $m\hbar$  est la valeur propre de  $L_z$ , on a  $m = n_d - n_g$  :

$$\boxed{H_h|n_g, n_d\rangle = (n_g + n_d + 1)\hbar\omega|n_g, n_d\rangle \equiv (n+1)\hbar\omega|n_g, n_d\rangle}$$

$$\boxed{L_z|n_g, n_d\rangle = (n_d - n_g)\hbar|n_g, n_d\rangle \equiv m\hbar|n_g, n_d\rangle}$$

Dans un état d'énergie  $E_n$  (donc  $n$  fixé),  $m$  peut prendre les  $n+1$  valeurs  $n, n-2, n-4, \dots, -n$  : il n'y a donc aucune dégénérescence de nature "accidentelle", l'existence des  $n+1$  états de même énergie traduisant l'isotropie euclidienne passée au crible de la quantification.

9. La fonction d'onde fondamentale étant la gaussienne  $\psi_0(x) = \left(\frac{\mu\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\frac{\mu\omega x^2}{2\hbar}}$ , sa largeur  $\Delta x$  est égale à  $\sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}} \simeq 43 \text{ \AA}$ , quand on prend  $\mu = 0,07 m_e$  et  $\hbar\omega = 0,06 \text{ eV}$ . Le rapport des populations d'équilibre des deux premiers états est :

$$e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} = e^{-\frac{0,06|e|}{10k_B}} \simeq 6 \times 10^{-31} ,$$

d'où l'on déduit que seul le fondamental est peuplé en pratique. La longueur d'onde d'absorption entre deux états consécutifs de l'oscillateur est  $\lambda = \frac{\hbar c}{0,06|e|} \simeq 21 \mu\text{m}$  : c'est dans l'infrarouge.

## Boîte quantique dans un champ magnétique

La fréquence cyclotron est définie comme  $\omega_c \stackrel{\text{d\`e}f}{=} |e|\mathcal{B}/\mu$ , et on pose  $\tilde{\omega} \stackrel{\text{d\`e}f}{=} \sqrt{\omega_c^2/4 + \omega^2}$ .

1. En présence d'un champ magnétique dérivant du potentiel-vecteur  $\vec{A}(\vec{r})$ , il faut effectuer la substitution  $\vec{p} \rightarrow \vec{p} - e\vec{A}$  ; on a donc :

$$H_B = \frac{1}{2\mu}(p_x - eA_x)^2 + \frac{1}{2\mu}(p_y - eA_y)^2 + V(x, y) .$$

2. Avec le choix  $\vec{A} = \frac{1}{2}\vec{\mathcal{B}} \times \vec{r}$ , on a  $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ , de sorte que  $[\vec{A}, \vec{p}] = 0$  ; développant et remplaçant  $\vec{A}$  par son expression, on obtient :

$$H_B = \frac{1}{2\mu}(p_x^2 + p_y^2) - \frac{e\mathcal{B}}{2\mu} L_z + \frac{1}{2}(\mu\omega^2 + \frac{e^2\mathcal{B}^2}{4\mu})(x^2 + y^2) ,$$

soit, avec les notations introduites :

$$H_B = \frac{1}{2\mu} (p_x^2 + p_y^2) + \frac{1}{2} \mu \tilde{\omega}^2 (x^2 + y^2) + \frac{\omega_c}{2} L_z$$

- $H_B$  commute avec  $L_z$ , de toute évidence ; les états propres de  $H_B$  sont les vecteurs  $|n_g\rangle \otimes |n_d\rangle \equiv |n_g, n_d\rangle$  trouvés plus haut.
- L'énergie propre  $E_{n_g, n_d}$  associée à  $|n_g, n_d\rangle$  est :

$$E_{n_g, n_d} \stackrel{\text{déf}}{=} (n_g + n_d + 1) \hbar \tilde{\omega} + (n_d - n_g) \frac{\hbar \omega_c}{2} \equiv (n + 1) \hbar \tilde{\omega} + m \frac{\hbar \omega_c}{2} \stackrel{\text{déf}}{=} E_{[n, m]}$$

Lorsque  $n_d > n_g$ , l'électron tourne dans le sens positif autour du champ, correspondant à un moment magnétique dirigé en sens contraire de  $\vec{B}$ , donc à une énergie élevée comparée au cas contraire où le moment magnétique est dans le sens du champ. La dégénérescence à  $B = 0$  est complètement levée par le champ : on obtient  $n + 1$  niveaux distincts, séparés d'un multiple de  $\frac{1}{2} \hbar \omega_c$ , situés entre les deux valeurs  $(n + 1) \hbar \tilde{\omega} \pm \frac{n}{2} \hbar \omega_c$ . Les expressions approchées sont :

$$\omega_c \ll \omega : E_{n_g, n_d} = E_{[n, m]} = (n + 1) \hbar \omega + m \frac{\hbar \omega_c}{2} + \mathcal{O}(B^2) ,$$

$$\omega \ll \omega_c : E_{n_g, n_d} = E_{[n, m]} = (n + m + 1) \frac{\hbar \omega_c}{2} + (n + 1) \hbar \frac{\omega^2}{\omega_c} + \mathcal{O}(B^{-2}) .$$

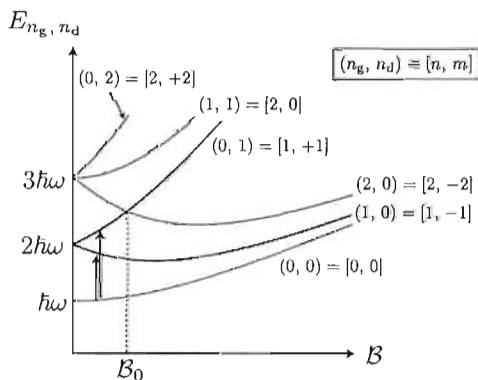


Figure 30.38: Variation en fonction du champ magnétique de l'énergie  $E_{n_g, n_d}$  des trois premiers niveaux en champ nul. La dégénérescence en champ nul, d'ordre  $n_g + n_d + 1$ , est complètement levée par le champ. Les deux flèches représentent les deux premières transitions lorsque  $B < B_0$ .

Les énergies  $E_{n_g, n_d}$  des trois premiers niveaux correspondant aux trois valeurs 0, 1 et 2 de  $n = n_g + n_d$  sont (voir fig. 30.38) :

$$E_{0,0} = E_{[0,0]} = \hbar \tilde{\omega} ; E_{1,0} = E_{[1,-1]} = \hbar \tilde{\omega} - \frac{\hbar \omega_c}{2} , E_{0,1} = E_{[1,+1]} = 2 \hbar \tilde{\omega} + \frac{\hbar \omega_c}{2} ;$$

$$E_{0,2} = E_{[2,+2]} = 3\hbar\tilde{\omega} + \hbar\omega_c, \quad E_{1,1} = E_{[2,0]} = 3\hbar\tilde{\omega}, \quad E_{2,0} = E_{[2,-2]} = 3\hbar\tilde{\omega} - \hbar\omega_c.$$

Les deux niveaux  $E_{0,1}$  et  $E_{2,0}$  se croisent pour la valeur  $\mathcal{B}_0$  du champ telle que  $3\tilde{\omega} = 2\tilde{\omega} + \frac{1}{2}\omega_c(\mathcal{B}_0)$ , soit  $\omega_c(\mathcal{B}_0) = \frac{\omega}{\sqrt{2}}$ , ou encore  $\mathcal{B}_0 = \frac{\mu\omega}{\sqrt{2}|e|}$ . Numériquement :

$$\mathcal{B}_0 = \frac{0,07 m_e \times 0,06}{\sqrt{2} \hbar} \simeq 25 \text{ T}$$

5. Pour  $\mathcal{B} \leq 20 \text{ T}$ ,  $(\hbar\omega_c)_{\text{eV}} \leq 0,02 \text{ eV}$ , d'où  $\hbar\tilde{\omega} \leq 0,07 \text{ eV}$  et  $\frac{\hbar\tilde{\omega}}{k_B T} \simeq 78$  : comme  $e^{-\frac{\hbar\tilde{\omega}}{k_B T}} \sim 10^{-34}$ , toutes les transitions en absorption partent de fait de l'état fondamental.
6. Comme  $\mathcal{B} < 20 \text{ T} < \mathcal{B}_0$ , les deux transitions de plus basse fréquence sont vers les deux sous-niveaux d'énergie  $2\hbar\omega$  en champ nul,  $(0,0) \rightarrow (1,0)$  et  $(0,0) \rightarrow (0,1)$  (voir fig. 30.38) ; les fréquences  $\nu_{\pm}$  sont :

$$\nu_{\pm} = \frac{1}{2\pi} \left( \omega \pm \frac{1}{2}\omega_c \right) \simeq \frac{\omega}{2\pi} \pm \frac{|e|\mathcal{B}}{4\pi\mu} + \mathcal{O}(\mathcal{B}^2) ;$$

leur variation en fonction du champ magnétique est quasi-linéaire, et elles se rejoignent en champ nul.

7. Afin de préciser les conditions physiques justifiant de traiter le mouvement de l'électron comme bidimensionnel, il suffit de voir dans quelle mesure la coordonnée  $z$  peut être ignorée purement et simplement.

- (a) Pour un puits infini dans la direction  $Oz$  d'extension  $D$ , les niveaux d'énergie associés au mouvement suivant  $Oz$  sont de la forme  $\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2\mu D^2}$ , où  $n \in \mathbb{N}^*$ . L'écart entre le fondamental et le premier état excité est donc  $\frac{3\pi^2\hbar^2}{2\mu D^2}$ . Faire abstraction de la coordonnée  $z$ , c'est finalement admettre que cet état fondamental est le seul et unique état possible pour le degré de liberté  $z$ .
- (b) Cet écart pourra être considéré comme "infini" s'il est plus grand que toute autre énergie du problème, en particulier  $\hbar\omega$  ; il faut donc :

$$\frac{3\pi^2\hbar^2}{2\mu D^2} \gg \hbar\omega \iff D^2 \ll \frac{3\pi^2\hbar}{2\mu\omega} \equiv \frac{3\pi^2}{2} \Delta x^2 \sim 15\Delta x^2 ;$$

il faut donc essentiellement  $D \ll 4\Delta x$ , soit  $D \ll 160 \text{ \AA}$ . Il faut aussi que  $\frac{3\pi^2\hbar^2}{2\mu D^2} \gg \hbar\omega_c$ , soit  $D^2 \ll \frac{3\pi^2\hbar}{2|e|\mathcal{B}}$  ; pour  $\mathcal{B} \leq 20 \text{ T}$ , ceci fournit la borne comparable  $D \ll 220 \text{ \AA}$ .

Par ailleurs, le mouvement dans le plan ayant été pris sans confinement, il faut que la dimension linéaire horizontale du substrat,  $L$ , soit très grande devant  $\Delta x$ , largeur de la fonction d'onde fondamentale de l'oscillateur. En définitive, on peut se borner à un mouvement plan si :

$$D \ll \Delta x \ll L$$

Ceci signifie que la boîte quantique doit être très aplatie.

## Comparaison avec l'expérience

Les deux fréquences  $\nu_{\pm}$  mesurées ne varient pas en fonction du champ magnétique comme on vient de le trouver : loin d'être linéaires, elles ne coïncident pas en champ nul, y présentant un *gap* indiscutable. On peut rendre compte de ce comportement en incorporant une anisotropie du potentiel dans le plan  $xOy$ , se bornant dans un premier temps à considérer le cas du champ nul ( $\mathcal{B} = 0$ ).

1. Avec :  $\tilde{V}(x, y) \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \frac{1}{2}\mu\omega^2[(1+\varepsilon)x^2 + (1-\varepsilon)y^2]$ , le Hamiltonien du mouvement dans le plan est de la forme  $\tilde{H}_h = H_h + \varepsilon W$ , avec  $W = \frac{1}{2}\mu\omega^2(x^2 - y^2)$ .
2. Le traitement par perturbation de l'anisotropie nécessite d'écrire la matrice de  $\varepsilon W$  dans le sous-espace dégénéré  $\{|n_x, n_y\rangle\}_{n_x+n_y=1}$ , engendré par les deux vecteurs  $|0, 1\rangle$  et  $|1, 0\rangle$ . Pour un oscillateur harmonique linéaire, on sait que la coordonnée n'a d'éléments de matrice non-nuls qu'entre deux états différant d'un *quantum* ; en conséquence, les éléments non-diagonaux de  $u^2$  entre les deux états dégénérés sont nuls : la matrice de  $W$  est donc diagonale sur la base des vecteurs dégénérés.

Notons que pour l'état fondamental, les deux corrections selon  $x$  et  $y$  se compensent exactement : la variation des fréquences de transitions due à l'anisotropie résultera donc exclusivement des corrections d'énergie des états excités.

3. La valeur moyenne de  $\frac{1}{2}\mu\omega^2 u^2$  est égale à la moitié de l'énergie propre d'où :

$$\langle 0, 1 | x^2 - y^2 | 0, 1 \rangle = \frac{\hbar\omega}{4} - \frac{3\hbar\omega}{4} = -\frac{\hbar\omega}{2}, \quad \langle 1, 0 | x^2 - y^2 | 1, 0 \rangle = \frac{3\hbar\omega}{4} - \frac{\hbar\omega}{4} = +\frac{\hbar\omega}{2}.$$

Les corrections d'énergie en champ nul résultant de l'anisotropie sont donc simplement  $\pm\varepsilon\frac{\hbar\omega}{2}$  : la différence des fréquences en champ nul est  $\varepsilon\hbar\omega$ .

4. L'écart de fréquence mesuré en  $\mathcal{B} = 0$  est voisin de  $8 \text{ meV}/h$ , d'où  $\varepsilon h\nu = 8 \text{ meV}$ , avec toujours  $h\nu = 0,06 \text{ eV}$ , soit  $\varepsilon = \frac{8}{60} = \frac{2}{15}$ .
5. Le traitement perturbatif en champ non-nul mais faible se fait aisément. Dans ce cas, l'opérateur de perturbation à considérer est  $\mathcal{W} \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \varepsilon W + \frac{1}{2}\omega_c L_z$  ; il n'y a toujours pas de déplacement au premier ordre de l'énergie fondamentale. En ce qui concerne les états dégénérés, on a  $\langle 0, 1 | L_z | 1, 0 \rangle = i\hbar\langle 0, 1 | a_x a_y^\dagger - a_x^\dagger a_y | 1, 0 \rangle = i\hbar$ , les éléments diagonaux étant nuls. La matrice de la perturbation est donc :

$$\frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} \varepsilon\omega & -i\omega_c \\ i\omega_c & -\varepsilon\omega \end{bmatrix},$$

dont les deux valeurs propres sont  $\pm\frac{\hbar}{2}\sqrt{(\varepsilon\omega)^2 + \omega_c^2}$ . Leur variation (voir fig. 30.39) est tout à fait comparable à celle indiquée dans l'énoncé.

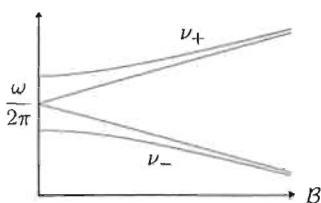


Figure 30.39: En présence d'anisotropie, variation des fréquences  $\nu_{\pm}$  des deux premières transitions en fonction du champ magnétique. Les lignes droites (asymptotes) correspondent aux fréquences pour le puits harmonique isotrope de pulsation propre  $\omega$ .

### 30.13 Oscillations de Bloch pour un atome

Il s'agit de mettre en évidence très directement le comportement apparemment paradoxal d'une particule soumise à un potentiel périodique.

On se souvient qu'un électron dans un métal subit une réflexion (dite de Bragg) lorsque son impulsion<sup>32</sup> atteint la valeur  $\hbar\vec{K}/2$ , où  $\vec{K}$  est un vecteur du réseau réciproque  $\vec{B}$ . Pour les électrons dans un métal, l'observation directe est rendue impossible par le fait que le temps entre deux collisions est extrêmement court, de l'ordre de  $10^{-14}$  s.

Le traitement ci-dessous s'inspire d'expériences faites avec des atomes ultra-froids [61], qui manifestent la même "anomalie" de comportement. Pour la simplicité, le mouvement de l'atome est supposé unidimensionnel ; sa coordonnée est notée  $x$ , le moment conjugué est  $p$ . Éventuellement, on bornera  $\mathbb{R}$  au grand segment  $[-L/2, +L/2]$ , sur lequel les fonctions d'onde – sauf avis contraire – sont normalisées à l'unité.

#### Transposition à l'atome des résultats connus pour les électrons

Un atome (de masse  $M$ ) est soumis à une onde stationnaire non-résonnante<sup>33</sup> de nombre d'onde  $k_0$ . En raison de sa polarisabilité, l'atome est soumis à une force proportionnelle au carré du champ électrique et, au total, la force exercée par l'onde sur l'atome est proportionnelle à l'intensité de celle-ci. Le Hamiltonien de l'atome couplé semi-classiquement au champ est :

$$H_0 = \frac{p^2}{2M} + V_0 \sin^2(k_0 x) \quad (V_0 > 0) . \quad (30.115)$$

1. Quelle est la période spatiale  $\lambda_0$  du réseau optique ? Dans toute la suite, on posera  $b = 2k_0$  et, le cas échéant, on notera  $K$  tout vecteur d'onde de la forme  $nb$  avec  $n \in \mathbb{Z}$ .

<sup>32</sup>prise au sens de *quasi-impulsion*.

<sup>33</sup>i.e. la fréquence de l'onde est loin de toute résonance atomique propre.

2. Soit  $\mathcal{T}(\lambda_0)$  l'opérateur de translation spatiale élémentaire, dont l'action sur toute fonction  $f(x)$  est :

$$\mathcal{T}(\lambda_0)f(x) = f(x - \lambda_0) \equiv e^{-\lambda_0 \frac{d}{dx}} f(x) . \quad (30.116)$$

Exprimer  $\mathcal{T}(\lambda_0)$  en fonction de l'impulsion  $p$ .

3. Le théorème de Bloch permet d'écrire toute fonction propre de  $H_0$ ,  $\psi_k(x)$ , d'énergie  $\varepsilon(k)$ , sous la forme :

$$\psi_k(x) = e^{ikx} u_k(x) . \quad (30.117)$$

En utilisant le fait que  $\psi_k$  est aussi fonction propre de  $\mathcal{T}(\lambda_0)$  (quelle est la valeur propre correspondante ?), retrouver précisément la propriété fondamentale de la fonction  $u_k$ .

4. Deux fonctions  $\psi_k$  et  $\psi_{k+K}$  représentent-elles deux états différents ? Dans toute la suite, sauf mention contraire, on restreindra  $k$  à la première zone  $[-k_0, +k_0]$ .

5. Écrire l'équation aux valeurs propres satisfaite par la fonction  $u_k$ , en introduisant un Hamiltonien  $H(x, p; k)$ .

6. On désigne par :

$$\varepsilon^{(0)}(q) = \frac{\hbar^2 q^2}{2M} \quad (30.118)$$

la fonction donnant la loi de dispersion d'un atome libre. Tracer la variation en fonction de  $k$  des valeurs propres de  $H_0$  dans la limite  $V_0 \rightarrow 0$ .

7. En supposant  $V_0$  petit, on traite le problème par perturbation, en ne considérant que les deux bandes non perturbées les plus basses en énergie, d'énergies  $\varepsilon_n^{(0)}(k)$  définies comme suit :

$$\varepsilon_n^{(0)}(k) = \varepsilon^{(0)}(k - nb) , \quad n = 0, 1 , \quad k > 0 ; \quad \varepsilon_n^{(0)}(-k) = \varepsilon_n^{(0)}(k) . \quad (30.119)$$

Les fonctions correspondantes à l'ordre zéro sont notées  $\psi_{nk}^{(0)}$  ; pour  $k > 0$ , on a :

$$\psi_{nk}^{(0)}(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i(k-nb)x} \equiv \langle x | k - nb \rangle . \quad (30.120)$$

Pour le traitement de perturbation, on envisage successivement les deux cas suivants :

- (i)  $k$  est très loin de  $k_0$ . Calculer en fonction de l'amplitude  $V_0$  la correction d'énergie au premier ordre,  $\Delta E$ .
- (ii)  $k$  est au voisinage de  $k_0$ . Trouver les éléments de matrice de la perturbation dans ce sous-espace et en déduire, par perturbation au premier ordre, les deux valeurs propres en présence du potentiel périodique. Représenter leur variation en fonction de  $k$ .

On ajoute une force constante  $F = Mg$  ; le Hamiltonien de l'atome devient :

$$H = H_0 - Mgx \quad (g > 0) . \quad (30.121)$$

1. La solution de l'équation de Schrödinger est cherchée sous la forme :

$$\Psi(x, t) = e^{ik(t)x} u_{k(t)}(x, t) .$$

Par un choix judicieux de la fonction  $k(t)$  (le donner), montrer que  $u_{k(t)}(x, t)$  satisfait :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} u_{k(t)}(x, t) = H(x, p; k(t)) u_{k(t)}(x, t) .$$

2. On introduit le changement de variables suivant :

$$x' = x - \frac{1}{2}gt^2 , \quad p' = p - Mgt .$$

Interpréter classiquement cette transformation.

3. Au changement de repère ci-dessus, correspond une transformation unitaire  $S$  dans l'espace des états, reliant les deux vecteurs dans un repère et un autre :

$$|\Psi'\rangle = S|\Psi\rangle \iff \Psi'(x, t) = S(x, p, t)\Psi(x, t) . \quad (30.122)$$

$|\Psi\rangle$  satisfaisant :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = H|\Psi\rangle ,$$

montrer que  $|\Psi'\rangle$  satisfait une équation du même type avec un Hamiltonien  $H'$  dont on donnera l'expression en fonction de  $H$ , de  $S$  et de sa dérivée.

4. On pose :

$$S(x, p, t) = e^{i\gamma(t)} e^{i\alpha(t)p} e^{i\beta(t)x} .$$

Donner les expressions des observables transformées  $SxS^\dagger$  et  $SpS^\dagger$ .

5. En déduire l'expression de  $H'$ .

### Mise en évidence de l'oscillation de la vitesse d'un atome

Le champ de nombre d'onde  $k_0$  contient maintenant, entre les instants  $t = 0$  et  $t = \Delta t$ , une dérive de phase  $\phi(t)$  quadratique en temps ; très précisément, le Hamiltonien de l'atome est alors :

$$H_0 = \frac{p^2}{2M} + V_0 \sin^2 \left[ k_0 \left( x + \frac{1}{2}gt^2 \right) \right] . \quad (30.123)$$



Ce problème revient sur le comportement apparemment paradoxal d'une particule soumise à un potentiel périodique, dont on sait qu'elle subit une réflexion de Bragg lorsque son impulsion<sup>34</sup> atteint la valeur  $\hbar\vec{K}/2$ , où  $\vec{K}$  est un vecteur du réseau réciproque  $\vec{B}$ . Pour les électrons dans un métal, l'observation directe est rendue impossible, notamment par le fait que le temps entre deux collisions est extrêmement court, de l'ordre de  $10^{-14}$  s, très inférieur au temps nécessaire à l'électron de parcourir une fraction notable de sa première zone de Brillouin.

Le traitement ci-dessous s'inspire de l'interprétation d'expériences conduites avec des atomes ultra-froids [61], pour lesquels la même "anomalie" de comportement a pu être très directement mise en évidence. Pour la simplicité, le mouvement de l'atome est supposé unidimensionnel,  $\mathbb{R}$  étant borné au grand segment  $[-L/2, +L/2]$ , sur lequel les fonctions d'onde, prises comme des ondes planes, sont normalisées à l'unité.

### Transposition à l'atome des résultats connus pour les électrons

Comme expliqué dans l'énoncé, l'atome de masse  $M$  est soumis à une force proportionnelle à l'intensité lumineuse de l'onde de nombre d'onde  $k_0$ . Le Hamiltonien semi-classique de l'atome couplé au champ est  $H_0 = \frac{p^2}{2M} + V_0 \sin^2(k_0 x)$ .  $V_0 > 0$  signifie que l'onde fabrique des puits spatialement périodiques, séparés par des barrières, exactement comme un réseau d'ions positifs dans un solide le fait pour des électrons.

1. Le carré du sinus apparaissant dans le terme de couplage, la période spatiale  $\lambda_0$  du réseau optique  $\vec{B}$  est  $\lambda_0 = \frac{2\pi}{2k_0} \equiv \frac{2\pi}{b}$ .  $b$  est la longueur du vecteur primitif du réseau réciproque  $\vec{B}$  ; les points de  $\vec{B}$  sont les extrémités de  $K = nb$ ,  $n \in \mathbb{Z}$ .
2.  $\mathcal{T}(\lambda_0)$  étant l'opérateur de translation spatiale élémentaire, on a par définition  $\mathcal{T}(\lambda_0)f(x) = f(x - \lambda_0)$ . Supposant la fonction  $f(x)$  analytique, son développement en série de Taylor centré en  $x$  apparaît formellement comme le développement en série entière de l'opérateur  $\equiv e^{-\lambda_0 \frac{d}{dx}}$  agissant sur la fonction  $f(x)$  ; avec  $p = -i\hbar \frac{d}{dx}$  on peut finalement écrire  $\mathcal{T}(\lambda_0) = e^{\frac{i}{\hbar} \lambda_0 p}$ .
3. Le théorème de Bloch repose sur le fait que le Hamiltonien commute avec tous les opérateurs de translation  $\mathcal{T}(n\lambda_0)$ ,  $n \in \mathbb{Z}$ , qui commutent tous entre eux et forment un groupe abélien ; en fait, comme  $\mathcal{T}(n\lambda_0) = [\mathcal{T}(\lambda_0)]^n$ , il suffit de raisonner avec la translation élémentaire  $\mathcal{T}(\lambda_0)$ .

Il existe donc des fonctions propres communes à  $H_0$  et aux  $\mathcal{T}(n\lambda_0)$  ; en tant que fonction propre de  $\mathcal{T}(\lambda_0)$ ,  $\psi_k(x)$  satisfait  $\mathcal{T}(\lambda_0)\psi_k(x) = \tau_k(\lambda_0)\psi_k(x)$ ,  $\tau_k(\lambda_0)$  étant la valeur propre. Par définition de  $\mathcal{T}(\lambda_0)$ , le premier membre est  $\psi_k(x - \lambda_0)$ , d'où :

$$e^{ik(x-\lambda_0)}u_k(x - \lambda_0) \equiv e^{-ik\lambda_0} e^{ikx}u_k(x - \lambda_0) = \tau_k(\lambda_0)e^{ikx}u_k(x) ;$$

ceci montre d'une part que la fonction  $u_k(x)$  est  $\lambda_0$ -périodique, d'autre part que la valeur propre de  $\mathcal{T}(\lambda_0)$  est  $\tau_k(\lambda_0) = e^{-ik\lambda_0}$ . Le nombre d'onde  $k$  est évidemment réel puisque les opérateurs de translation sont unitaires.

<sup>34</sup>prise au sens de *quasi-impulsion*.

4. La fonction  $\psi_{k+K}$  satisfait  $\mathcal{T}(\lambda_0)\psi_{k+K}(x) = e^{-i(k+K)\lambda_0}\psi_{k+K}(x)$  ; en vertu de la relation fondamentale de définition du réseau réciproque (voir éq. (II-29.36)), on a  $e^{-iK\lambda_0} = 1$ , de sorte que les deux fonctions  $\psi_{k+K}$  et  $\psi_k$  satisfont la même relation caractéristique et peuvent être identifiées l'une à l'autre (pour un autre argument prouvant ceci, voir éq. (II-30.51)). Pour cette raison, dans toute la suite on restreint  $k$  à la première zone  $[-k_0, +k_0]$ .
5. L'équation aux valeurs propres pour un électron dans le potentiel  $V_0(\sin^2 k_0 x)$  est (représentation- $q$ ) :

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\psi''(x) + V_0 \sin^2 k_0 x \psi(x) = \varepsilon(k) e^{ikx} \psi(x) ;$$

on connaît les solutions d'une telle équation : ce sont les fonctions de Mathieu<sup>35</sup>, dont la représentation analytique est fort complexe ([59], chapitre XIX). L'équation pour  $u_k(x)$  s'en déduit immédiatement :

$$\frac{-\hbar^2}{2m}(e^{ikx}u_k(x))'' + V_0(\sin^2 k_0 x) e^{ikx}u_k(x) = \varepsilon(k) e^{ikx}u_k(x) ;$$

la dérivée seconde donne  $[(ik)^2 + 2iku' + u''] e^{ikx}$ . Rétablissant  $p$  par  $\frac{d}{dx} = -\frac{1}{i\hbar}p$ , il vient finalement :

$$\frac{1}{2m}(p + \hbar k)^2 u_k(x) + V_0 \sin^2 k_0 x u_k(x) = \varepsilon(k) u_k(x) ,$$

dont le premier membre peut s'écrire  $H(x, p; k)u_k(x)$ , avec :

$$\boxed{H(x, p; k) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2m}(p + \hbar k)^2 + V_0 \sin^2 k_0 x} \quad (30.125)$$

6. La loi de dispersion d'un atome libre – i.e. en l'absence de réseau optique – est  $\varepsilon^{(0)}(q) = \frac{\hbar^2 q^2}{2M}$ ,  $\hbar q$  étant son impulsion, constante du mouvement en l'absence de champ de force. Dans la limite  $V_0 \rightarrow 0_+$ , la symétrie de translation *discrète* est toujours présente, et les lois de dispersion sont les branches  $b$ -périodiques de la forme  $\varepsilon_n^{(0)}(k) \stackrel{\text{def}}{=} \varepsilon^{(0)}(k - nb)$ , où  $n \in \mathbb{Z}$ ,  $b = 2k_0$ . Dans la première zone de Brillouin ( $|k| \leq k_0$ ), ce sont donc des arcs de parabole translattées de  $nb$ , comme indiqué à gauche sur la figure 30.41 pour  $n = 0, \pm 1, \pm 2$ .
7. Le problème est maintenant traité par perturbation, en ne considérant que les deux bandes  $\varepsilon_0^{(0)}(k)$  et  $\varepsilon_1^{(0)}(k)$  ( $0 \leq k \leq k_0$ , fig. 30.41, à droite). Les fonctions correspondantes à l'ordre zéro, notées  $\psi_{nk}^{(0)}$ , sont  $\psi_{nk}^{(0)}(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i(k-nb)x} \equiv \langle x|k-nb \rangle$ . Pour conduire proprement le traitement perturbatif, il est nécessaire d'envisager successivement les deux cas :

<sup>35</sup>La forme standard de l'équation de Mathieu est  $f''(x) + (a - 2b \cos 2x)f(x) = 0$ .

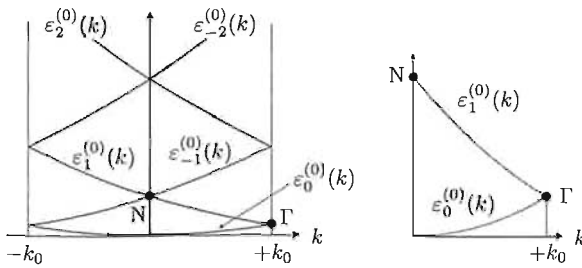


Figure 30.41: À gauche : lois de dispersion libres tracées dans le schéma en zones réduites. À droite : agrandissement pour les deux branches étudiées plus particulièrement dans la suite.

(i)  $k$  est très loin de  $k_0$

Dans ce cas, les deux énergies d'ordre zéro sont nettement différentes, et on peut appliquer la recette ordinaire pour des niveaux non-dégénérés : la correction d'énergie au premier ordre est simplement la valeur moyenne de la perturbation calculée avec les fonctions propres d'ordre zéro.

Pour la bande fondamentale, la correction est :

$$\Delta E = \frac{1}{L} \int_{-\frac{L}{2}}^{+\frac{L}{2}} \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-ikx} V_0 \sin^2 k_0 x \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} dx = \frac{V_0}{2} ,$$

en négligeant les effets de bord, ce qui revient à admettre que la grande boîte de confinement contient exactement un nombre entier de périodes du potentiel. La même approximation donne un décalage identique pour la bande excitée. Ce décalage constant pour les deux bandes est donc inessential, d'autant plus que l'on aurait pu d'ailleurs ajuster la constante additive implicite de  $V(x)$  de sorte qu'il soit nul. En définitive, on retrouve le résultat classique (voir Tome II, sous-section 30.4.1) : loin d'un point de croisement, le potentiel périodique, supposé faible, ne provoque que des corrections au second ordre pour les lois de dispersion.

(ii)  $k$  est au voisinage de  $k_0$

Il faut alors traiter sur un pied d'égalité les deux fonctions propres quasi-dégénérées, c'est-à-dire écrire la matrice de la perturbation dans le sous-espace correspondant, et la diagonaliser après y avoir ajouté les éléments diagonaux contenant les énergies d'ordre zéro. Cette situation a d'ailleurs été rencontrée en d'autres circonstances (voir par exemple le problème 23.11 p. 712).

Les éléments de matrice diagonaux de la perturbation sont  $\frac{V_0}{2}$  ; l'élément non diagonal est :

$$\langle \psi_{0k}^{(0)} | V(x) | \psi_{1k}^{(0)} \rangle = \frac{V_0}{(2i)^2 L} \int_{-\frac{L}{2}}^{+\frac{L}{2}} e^{-ikx} (e^{2ik_0x} - 2 + e^{-2ik_0x}) e^{i(k-b)x} dx ;$$

comme  $b = 2k_0$ , cet élément vaut  $-\frac{V_0}{4}$ , toujours à des effets de bord négligea-

bles près. Au total, il faut diagonaliser la matrice :

$$H_{\text{eff}} \stackrel{\text{def}}{=} \begin{bmatrix} \varepsilon_0^{(0)}(k) + \frac{V_0}{2} & -\frac{V_0}{4} \\ -\frac{V_0}{4} & \varepsilon_1^{(0)}(k) + \frac{V_0}{2} \end{bmatrix} ,$$

dont les deux valeurs propres sont :

$$\varepsilon_{\pm}(k) = \frac{1}{2}[\varepsilon_0^{(0)}(k) + \varepsilon_1^{(0)}(k) + V_0] \pm \frac{1}{2}\sqrt{[\varepsilon_0^{(0)}(k) - \varepsilon_1^{(0)}(k)]^2 + \frac{V_0^2}{16}}$$

La modification essentielle des lois de dispersion se manifeste donc au voisinage de  $k_0$ , où le réseau périodique provoque un anticroisement. En  $k = k_0$ , les deux énergies  $\varepsilon_{\pm}$  sont séparées par le *gap*  $\frac{V_0}{4}$  : en  $k_0$ , il n'existe pas d'état possible pour un électron dans la bande  $\varepsilon_1^{(0)}(k_0) \pm \frac{V_0}{8}$  (*bande interdite*).

Ces solutions sont tracées sur la figure 30.42. Noter qu'au point N, il conviendrait d'effectuer le même travail avec les bandes  $\varepsilon_{\pm 1}^{(0)}(k)$  que ci-dessus au point  $\Gamma$  ; on trouverait alors évidemment un anticroisement, cette fois pour les deux bandes  $\varepsilon_{\pm 1}^{(0)}$ , et ouverture d'un *gap*.

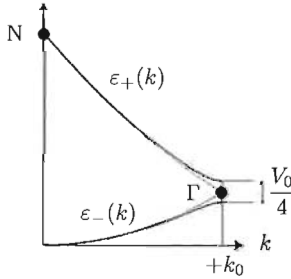


Figure 30.42: Lois de dispersion  $\varepsilon_{\pm}(k)$  traitées au premier ordre. Pour la clarté, le décalage  $\frac{V_0}{2}$  est ignoré, et les lois de dispersion d'ordre zéro ont été retracées.

## Introduction d'une force constante

Avec l'ajout d'une force constante  $F = Mg$ , le Hamiltonien de l'atome est de la forme (30.121).

1. Posant  $\Psi(x, t) = e^{ik(t)x} u_{k(t)}(x, t)$ , l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$i\hbar \left[ ik x e^{ik(t)x} u_{k(t)} + e^{ik(t)x} \frac{\partial}{\partial t} u_{k(t)} \right] = H(x, p; k(t)) e^{ik(t)x} u_{k(t)} ,$$

soit :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} u_{k(t)} = \hbar k x u_{k(t)} + H(x, p; k(t)) u_{k(t)} - Mgx u_{k(t)} .$$

Il suffit maintenant de choisir la fonction  $k(t)$  comme solution de  $\hbar k = Mg$  pour obtenir :

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} u_{k(t)}(x, t) = H(x, p; k(t)) u_{k(t)}(x, t) \quad k(t) = \frac{1}{\hbar} Mgt + k} \quad (30.126)$$

Ainsi, en choisissant convenablement la phase  $k(t)$  apparaissant dans l'énoncé du théorème de Bloch, on se retrouve exactement dans la même situation qu'en l'absence de force extérieure (constante). Si la fonction  $u$  est prise sous la forme  $F(t)u_{n k(t)}(x)$  où  $u_{n k(t)}(x)$  est une solution propre de  $H_0(x, p; k(t))$  :

$$H_0(x, p; k(t))u_{n k(t)}(x) = \varepsilon_n(k(t))u_{n k(t)}(x) ,$$

l'équation de Schrödinger ci-dessus pour  $u_{k(t)}(x, t)$  devient :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [F(t)u_{k(t)}(x)] = \varepsilon(k(t)) F(t)u_{n k(t)}(x) .$$

La dérivation au premier membre fait apparaître deux termes ; l'un d'entre eux implique  $\frac{\partial}{\partial t} u_{n k(t)}(x) = \dot{k} \frac{\partial}{\partial k} u_{n k(t)}(x)$ . Cette dérivée peut s'exprimer à l'aide de tous les autres<sup>36</sup> états propres  $u_{n' k(t)}(x)$  de  $H(x, p; k(t))$ , et donc induit des transitions entre les différentes bandes à la valeur  $k(t)$ .

L'hypothèse d'adiabaticité consiste à admettre que ces transitions entre bandes sont négligeables : cette hypothèse est plausible si la force extérieure est faible<sup>37</sup>, et sera adoptée dans la suite. Dès lors, une seule bande est pertinente (celle où se trouve l'électron au départ), ce qui justifie d'alléger les notations en supprimant l'indice  $n$  à la fonction  $u$ . Surtout, l'équation de Schrödinger se simplifie en :

$$i\hbar u_{k(t)}(x) \frac{\partial}{\partial t} F(t) = \varepsilon(k(t)) F(t)u_{n k(t)}(x) ,$$

ce qui donne immédiatement la fonction  $F(t)$  :  $F(t) = e^{\frac{1}{i\hbar} \int_0^t \varepsilon(k(t')) dt'}$  ; ceci montre aussi la fonction propre  $e^{ik(0)x} u_{k(0)}(x)$  n'est autre que l'état initial  $\Psi(x, 0)$ , devant toujours être prescrit. En définitive, et avec l'hypothèse d'adiabaticité, un électron partant de l'état de Bloch  $e^{ikx} u_k(x)$  à  $t = 0$  se retrouve à l'instant  $t$  dans l'état :

$$\boxed{\Psi(x, t) = e^{\frac{1}{i\hbar} \int_0^t \varepsilon(k + \frac{Mg}{\hbar} t') dt'} u_{k + \frac{Mg}{\hbar} t}(x)} \quad (30.127)$$

Au fond, l'hypothèse d'adiabaticité étant admise, tout se passe comme si la fonction restait propre, avec pour seule modification la dépendance en temps de la valeur propre  $\varepsilon(k(t))$ , l'électron voyageant dans sa bande avec l'impulsion variable  $\hbar k(t)$ .

<sup>36</sup>En raison de la normalisation de  $u_{n k(t)}(x)$ , le produit scalaire de cette fonction et de sa dérivée  $\frac{\partial}{\partial k} u_{n k(t)}(x)$  est nul.

<sup>37</sup>En réalité, le problème sous-jacent est extrêmement subtil, puisque dès qu'il existe une force constante, le potentiel total est une sinusoïde inclinée, ce qui supprime d'un coup toute possibilité d'états liés (tout comme pour un atome en présence d'un champ électrique, voir la discussion dans le Tome II, p. 1074). Ce problème difficile a été discuté dans la littérature [62] et porte le nom d'*échelles de Wannier - Stark*.

2. Le changement de variables  $x' = x - \frac{1}{2}gt^2$ ,  $p' = p - Mgt$  revient à se placer dans le repère accéléré de l'atome.

3. Le changement de repère ci-dessus est associé à une transformation unitaire<sup>38</sup>  $S$  dans l'espace des états, reliant les deux vecteurs d'état dans un repère et un autre,  $|\Psi'\rangle = S|\Psi\rangle$  ou, de façon équivalente,  $\Psi'(x, t) = S(x, p, t)\Psi(x, t)$ .

Partant de l'équation  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = H|\Psi\rangle$  satisfaite par  $|\Psi\rangle$ , on y injecte  $|\Psi\rangle = S^\dagger |\Psi'\rangle$ , obtenant :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi'\rangle = SHS^\dagger |\Psi'\rangle - i\hbar S \frac{\partial S^\dagger}{\partial t} .$$

Comme  $SS^\dagger = S^\dagger S = 1$ , le dernier terme est aussi  $+i\hbar \frac{\partial S}{\partial t} S^\dagger$  ; en définitive :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi'\rangle = H' |\Psi'\rangle \quad H' \stackrel{\text{def}}{=} SHS^\dagger + i\hbar \frac{\partial S}{\partial t} S^\dagger$$

4. Avec  $S(x, p, t) = e^{i\gamma(t)} e^{i\alpha(t)p} e^{i\beta(t)x}$ , on a (voir éq. (II-13.204)) :

$$SxS^\dagger = e^{i\alpha(t)p} x e^{-i\alpha(t)p} = x + i\hbar\alpha(t)[p, x] = x + \hbar\alpha(t) ,$$

$$SpS^\dagger = e^{i\beta(t)x} p e^{-i\beta(t)x} = p + i\hbar\beta(t)[x, p] = p - \hbar\beta(t) .$$

5. L'expression de  $H'$  est  $H' = S \left[ \frac{1}{2M} p^2 + V(x) \right] S^\dagger + i\hbar \frac{\partial S}{\partial t} S^\dagger$ . Le premier terme est  $\frac{1}{2M} [p - \hbar\beta(t)]^2 + V(x + \hbar\alpha(t))$  ; le second s'écrit :

$$\begin{aligned} i\hbar [i\dot{\gamma}(t)S + i\dot{\alpha}(t)e^{i\gamma(t)} p e^{i\alpha(t)p} e^{i\beta(t)x} + i\dot{\beta}(t)e^{i\gamma(t)} e^{i\alpha(t)p} x e^{i\beta(t)x}] S^\dagger = \\ -\hbar [\dot{\gamma}(t) S + \dot{\alpha}(t)p S + \dot{\beta}(t)e^{i\gamma(t)} e^{i\alpha(t)p} x e^{i\beta(t)x}] S^\dagger = \\ -\hbar [\dot{\gamma}(t) + \dot{\alpha}(t)p + \dot{\beta}(t) e^{i\alpha(t)p} x e^{i\beta(t)x} e^{-i\beta(t)x} e^{-i\alpha(t)p}] = \\ -\hbar [\dot{\gamma}(t) + \dot{\alpha}(t)p + \dot{\beta}(t)[x + \hbar\alpha(t)]] , \end{aligned}$$

d'où le Hamiltonien transformé :

$$H' = \frac{1}{2M} [p - \hbar\beta(t)]^2 + V(x + \hbar\alpha(t)) - \hbar [\dot{\gamma}(t) + \dot{\alpha}(t)p + \dot{\beta}(t)[x + \hbar\alpha(t)]]$$

### Mise en évidence de l'oscillation de la vitesse d'un atome

Avec la dérive de phase transitoire, le Hamiltonien de l'atome entre 0 et  $\Delta t$  est :

$$H_0 = \frac{p^2}{2M} + V_0 \sin^2 \left[ k_0 \left( x + \frac{1}{2}gt^2 \right) \right] .$$

<sup>38</sup>Une transformation du même genre a été manipulée, en représentation- $p$ , dans le problème 14.8, p. 279.

1. Compte tenu des résultats précédents, le Hamiltonien transformé  $H'_0 \stackrel{\text{déf}}{=} \mathcal{S}H_0\mathcal{S}^\dagger$  se forme à vue :

$$H'_0 = \frac{1}{2M} [p - \hbar\beta(t)]^2 + V_0 \sin^2 k_0 (x + \hbar\alpha(t) + \frac{1}{2}gt^2) - \hbar[\dot{\gamma}(t) + \dot{\alpha}(t)p + \dot{\beta}(t)[x + \hbar\alpha(t)]] .$$

Pour que  $H'_0$  se réduise à un Hamiltonien statique du genre (30.121), on commence par choisir  $\alpha(t) = -\frac{1}{2\hbar}gt^2$  ; cela fait,  $H'_0$  est :

$$H'_0 = \frac{1}{2M} [p - \hbar\beta(t)]^2 + V_0 \sin^2 k_0 x - \hbar\dot{\gamma}(t) + gpt - \hbar\dot{\beta}(t)(x - \frac{1}{2}gt^2) .$$

Pour annuler les termes linéaires en  $p$ , il faut choisir  $-\frac{\hbar}{M}\beta(t) + gt = 0$ , soit  $\beta(t) = \frac{Mg}{\hbar}t$ , toute constante d'intégration additive pour  $\beta(t)$  étant clairement sans pertinence. À ce stade, on obtient :

$$H'_0 = \frac{p^2}{2M} + V_0 \sin^2 k_0 x - Mgx + Mg^2t^2 - \hbar\dot{\gamma}(t) .$$

Il reste enfin à choisir  $\gamma(t)$  de sorte que les deux derniers termes disparaissent, soit  $\gamma(t) = \frac{1}{3\hbar}Mg^2t^3$ . En définitive, on a :

$$H'_0 = \frac{p^2}{2M} + V_0 \sin^2 k_0 x - Mgx \quad \mathcal{S}(x, p, t) = e^{\frac{i}{3\hbar}Mg^2t^3} e^{\frac{i}{2\hbar}Mgt^2p} e^{\frac{i}{\hbar}Mgtx}$$

Le résultat important de ce calcul est l'existence d'une transformation permettant, en présence du glissement de phase quadratique, de se ramener à un Hamiltonien statique identique à (30.126).

Noter que la formule de Glauber permet d'écrire une autre expression pour  $\mathcal{S}$  :

$$\mathcal{S}(x, p, t) = e^{-\frac{i}{6\hbar}Mg^2t^3} e^{\frac{i}{\hbar}Mgt(x - \frac{pt}{2M})} .$$

2. Dans la question 1 de la partie précédente, on a établi l'expression de l'état à l'instant  $t$  à partir d'un état initial de Bloch (voir éq. (30.127)). Ce résultat, appliqué à la représentation dans le repère accéléré, donne l'expression suivante pour la fonction d'onde à l'instant  $t$  dans ce repère :

$$\Psi'(x, t) = e^{\frac{i}{\hbar} \int_0^t \varepsilon(k(t')) dt'} e^{ik(t)x} u_{n k(t)}(x) .$$

3. Avec l'hypothèse d'adiabacités, le cadre de travail est formellement identique à celui pour les états propres, avec pour seule modification la substitution de  $k$  en  $k(t)$ . En particulier, la relation entre la valeur moyenne de la vitesse  $v = \langle \frac{p}{M} \rangle$  et la valeur propre  $\varepsilon(k(t))$  est la même que pour un électron décrit par un état stationnaire de Bloch ; on sait que  $v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k}$  (voir Tome II, sous-section 30.3.3).
4. La valeur propre  $\varepsilon(k)$  est périodique dans l'espace  $k$ , avec la plus petite période  $2k_0$  ; quand le nombre d'onde augmente comme  $\hbar^{-1}Mgt$ , donc *linéairement* en temps, la périodicité en  $k$  se transpose comme une périodicité temporelle : l'énergie propre  $\varepsilon(k(t))$  oscille dans le temps avec la période  $T_B \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{2\hbar k_0}{Mg}$  (voir fig. 30.43).

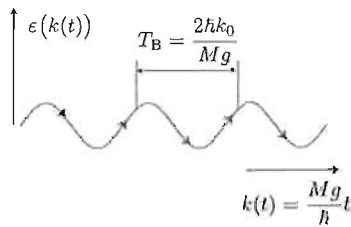


Figure 30.43: Illustration de l'oscillation de l'énergie adiabatique (donc de la vitesse) à la période  $T_B$  quand l'impulsion augmente linéairement en temps.

5. La figure reproduite dans l'énoncé, tirée de l'article de Peik et al. [61], donne, dans le repère accéléré, la répartition des atomes selon leur vitesse  $v$ , ceux-ci étant préparés dans un état où  $k$  est en moyenne nul et peu dispersé à l'échelle de la première zone de Brillouin. La courbe inférieure correspond à  $\Delta t = 0$  et sert donc de distribution de référence, la vitesse moyenne étant nulle. On voit que plus  $\Delta t$  est grand, plus la vitesse moyenne est grande, mais s'inverse de  $+v_0$  à  $-v_0$  quand  $\Delta t$  passe de 4 à 5 ms : c'est la réflexion de Bragg en bord de zone. C'est cette réflexion qui est à l'origine de l'oscillation de Bloch : l'atome étant parvenu en  $+k_0$  à cet instant, réapparaît de l'autre côté de la première zone avec l'impulsion  $-k_0$ . La période d'une oscillation est donc  $T_B = 8$  ms.

## 30.14 Atomes dans un réseau optique

À l'aide de trois lasers mutuellement perpendiculaires accordés à la longueur d'onde  $\lambda$ , on peut réaliser un réseau optique de Bravais, caractérisé par un potentiel périodique  $V$ . La maille primitive a une dimension de l'ordre d'une longueur d'onde optique. Typiquement, le potentiel  $V$  est de la forme :

$$V(x, y, z) = V_x \sin^2 kx + V_y \sin^2 ky + V_z \sin^2 kz, \quad (30.128)$$

avec  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ . Le réseau étant constitué, on y injecte un ensemble de  $N$  atomes dont il s'agit d'étudier la dynamique quantique. La profondeur des puits où peuvent se piéger les atomes est ajustable en faisant varier l'intensité des lasers.

Un tel système se prête bien à l'étude de questions fondamentales initialement apparues en Matière condensée, d'une part en exploitant une gamme de paramètres physiques inaccessibles dans les solides ordinaires (la taille de la maille, par exemple), d'autre part en ayant la possibilité de faire varier presque *ad libitum* des caractéristiques autrement imposées (la profondeur  $V_u$  des puits par exemple), ou en tout cas faiblement variables. Enfin la nature des atomes (bosons ou fermions) permet de mettre en évidence les différences fondamentales de comportement des deux classes de particules.

Une caractéristique physique importante du système est la densité d'atomes relativement à la dimension de la maille primitive ; on se place dans la limite où chaque site est

essentiellement occupé par un petit nombre d'atomes, 0, 1 ou 2.

Dans toute la suite, l'espace des états de chaque atome  $i$  de masse  $M$  est réduit à un multiplet de spin  $S_i = 1$  qui, en pratique, est une variété hyperfine de l'état fondamental de dimension  $2S_i + 1$ .

### Interaction effective entre deux atomes

de Fermi On admet que deux atomes n'interagissent que s'ils se trouvent sur le même site du réseau, et que cette interaction est essentiellement fixée par la valeur  $S$  du spin total  $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ . On écrit ainsi l'interaction sous la forme traditionnelle d'une interaction de contact<sup>39</sup> :

$$V_{\text{int}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{4\pi\hbar^2}{M} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \sum_S a_S P_S ; \quad (30.129)$$

$a_S$  est appelée *longueur de diffusion* ;  $P_S$  est le projecteur  $\sum_{M_S} |S M_S\rangle \langle S M_S|$  dans le sous-espace associé à la valeur  $S$  du spin total.

1. Quelles sont *a priori* les valeurs possibles de  $S$  dans l'expression (30.129) ?
2. On désigne par  $|\alpha\rangle$ , ( $\alpha = +, 0, -$ ) les trois états de spin d'un atome  $M_{S_i} = +1, 0, -1$  et, pour simplifier, on notera  $|\alpha\rangle|\alpha'\rangle$  l'état produit tensoriel  $|\alpha\rangle \otimes |\alpha'\rangle$ . Donner l'expression de l'état  $|S = 2, M_S = 2\rangle \equiv |2, 2\rangle$  du spin total en fonction des  $|\alpha\rangle|\alpha'\rangle$ .
3. Par des applications successives de l'opérateur  $S_-$  en déduire :
  - (a) les états  $|2, 1\rangle, |2, 0\rangle$ ,
  - (b) les états  $|1, 1\rangle, |1, 0\rangle$ ,
  - (c) l'état  $|0, 0\rangle$ .

en fonction des  $|\alpha\rangle|\alpha'\rangle$ . Préciser à chaque fois la symétrie de permutation de ces états de spin.

4. Lorsqu'ils sont sur le même site, deux atomes sont forcément dans la même orbitale. En déduire que la valeur  $S = 1$  est alors en fait interdite et que, par conséquent, la somme sur  $S$  dans (30.129) se réduit à deux termes.
5. À partir de  $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{2}(\vec{S}^2 - \vec{S}_1^2 - \vec{S}_2^2)$ , et en notant que  $\vec{S}^2$  est un opérateur scalaire dans un sous-espace  $S$  fixé, montrer que :

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \hbar^2(P_2 - 2P_0) . \quad (30.130)$$

<sup>39</sup>du même genre que pour la diffusion neutron - noyau, voir Tome II, chapitre 29, éq. (II-29.46). Le facteur 2 additionnel provient de la masse réduite  $M/2$ .

6. En remarquant que  $P_0 + P_2 = 1$ , montrer que :

$$V_{\text{int}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{4\pi}{3M} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) (l_0 \hbar^2 \mathbf{1} + l \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2) , \quad (30.131)$$

où  $l_0$  et  $l$  sont des longueurs dont on donnera l'expression en fonction des longueurs de diffusion.

7. Pour l'atome  $^{23}\text{Na}$ , on a  $a_0 \simeq 46a_B$ ,  $a_2 \simeq 52a_B$ ,  $a_B$  désignant le rayon de la première orbite de Bohr. En déduire la nature, ferromagnétique ou antiferromagnétique, de l'interaction effective entre deux atomes de sodium situés sur le même site du réseau.
8. Soit  $\phi(\vec{r})$  l'orbitale utilisée sur chaque site. Donner l'expression de  $U_S$ , énergie d'une paire d'atomes (immobiles) situés sur le même site, et en déduire l'inégalité entre  $U_0$  et  $U_2$ .

### Hamiltonien effectif en présence de passage tunnel (2 atomes)

Tout atome situé en un site du réseau a la possibilité de passer par effet tunnel vers les premiers voisins. L'objectif de cette partie est, sous l'hypothèse que le *tunneling* est faible, d'établir l'expression suivante pour le Hamiltonien effectif d'une paire d'atomes :

$$H_{\text{eff}} = \varepsilon - \hbar^{-2} J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 - \hbar^{-4} K (\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2)^2 , \quad (30.132)$$

où les constantes  $\varepsilon$ ,  $J$  et  $K$  s'expriment à l'aide des énergies  $U_S$  et de l'amplitude tunnel  $t$  (définie plus précisément ci-dessous). En temps utile, on s'appuiera sur l'hypothèse  $|\frac{t}{U_S}| \ll 1$ , bien vérifiée pour  $a_S \ll \lambda$ .

Pour deux sites premiers voisins A et B, on note  $\phi_a$  et  $\phi_b$  les deux orbitales localisées orthogonales, respectivement centrées sur A et sur B (chacune est la jumelle translatée de l'autre).

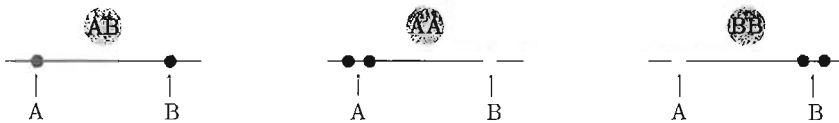


Figure 30.44: Les trois configurations considérées dans le texte : pour deux sites adjacents A et B, un atome sur chaque site, ou deux atomes sur un même site. • représente un atome, o un site vide. Pour la configuration AB, le spin total peut prendre les trois valeurs 0, 1 et 2 ; pour les configurations AA et BB, les seules valeurs possibles sont  $S = 0, 2$ .

Pour deux atomes, on écrit le Hamiltonien sous la forme :

$$H_{2\text{at}} = H_0(1, 2) + T(1) + T(2) \equiv H_0 + W . \quad (30.133)$$

$H_0$  correspond aux atomes immobiles et a donc pour énergies propres 0 ( $S = 0, 1, 2$ ) et  $U_S$  ( $S = 0, 2$ ).  $T$  est l'opérateur indépendant du spin qui assure le passage d'un atome d'un site vers un premier voisin ; on pose très précisément :

$$\langle \phi_a | T | \phi_b \rangle = t \in \mathbb{R} , \quad \langle \phi_a | T | \phi_a \rangle = \langle \phi_b | T | \phi_b \rangle = 0 . \quad (30.134)$$

### Modifications au second ordre dues à l'effet - tunnel

1. Pour  $S = 0, 2$ , on note  $\Phi_{ij}(1, 2) | S, M_S \rangle$  ( $i = a, b, j = a, b$ ) les états à deux atomes dont la partie d'espace normalisée  $\Phi_{ij}$  est construite avec les orbitales  $\phi_a$  et  $\phi_b$ . Donner les expressions normalisées de  $\Phi_{aa}$ ,  $\Phi_{ab}$  et  $\Phi_{bb}$ .
2. Que peut-on dire des éléments de matrice de  $W$  entre deux états  $| S, M_S \rangle$  différents ?
3. Montrer que :

$$\langle \Phi_{aa} | W | \Phi_{aa} \rangle = \langle \Phi_{bb} | W | \Phi_{bb} \rangle = \langle \Phi_{ab} | W | \Phi_{ab} \rangle = 0 , \quad (30.135)$$

$$\langle \Phi_{ab} | W | \Phi_{aa} \rangle = \langle \Phi_{ab} | W | \Phi_{bb} \rangle = \sqrt{2} t . \quad (30.136)$$

4.  $S$  et  $M_S$  étant fixés, écrire la matrice de  $H_{2at}$  sur la base ordonnée  $\Phi_{ab}, \Phi_{aa}, \Phi_{bb}$  et son équation caractéristique.
5. En déduire les trois valeurs propres de  $H_{2at}$  développées jusqu'à l'ordre 2 inclus en  $\frac{t}{U_S}$ .

On a vu ci-dessus que pour un spin total  $S = 1$ , les configurations AA et BB sont interdites ; en outre, un petit calcul montre que l'élément de matrice diagonal de  $H_{2at}$  est nul. Au total, pour  $S = 1$ , le *tunnelling* n'a pas d'effet, l'énergie propre restant nulle même en présence d'effet - tunnel.

**Hamiltonien effectif** Dans toute la suite, on ne conserve que les trois états d'énergies les plus basses, à savoir :

$$E_{S=1} = 0 , \quad E_{S=0,2} = -\frac{4t^2}{U_S} . \quad (30.137)$$

Il s'agit de montrer que l'on peut alors écrire un Hamiltonien effectif tel que  $H_{\text{eff}}$  donné en (30.132).

1. Quelles sont, pour chaque valeur de  $S$ , les valeurs moyennes de  $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$  et de  $(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2)^2$  dans un multiplet  $\{| S, M_S \rangle\}_{-S \leq M_S \leq +S}$  du spin total ?
2. En donnant à  $S$  ses trois valeurs possibles et en utilisant l'expression (30.132) de  $H_{\text{eff}}$ , écrire le système linéaire reliant les trois paramètres  $\varepsilon$ ,  $J$  et  $K$  aux trois énergies  $E_S$  ( $S = 0, 1, 2$ ).

3. Trouver l'expression de ces paramètres en fonction des deux énergies  $E_{S=0,2}$ . Noter que pour  $^{23}\text{Na}$  :

$$0 < J \lesssim K . \quad (30.138)$$

Ceci achève la détermination du Hamiltonien effectif  $H_{\text{eff}}$  donné en (30.132) pour deux atomes.

### Étude de l'état fondamental d'un réseau unidimensionnel

Dans toute la suite, on omet la constante additive  $\varepsilon$ . Par ailleurs, en supposant une forte anisotropie du potentiel,  $V_x \ll V_y, V_z$ , les atomes sont pratiquement confinés le long de l'axe  $Ox$  et le réseau optique est de fait un réseau unidimensionnel, dont chaque site est repéré par l'indice  $n \in \mathbb{Z}$ . Enfin, on se met strictement dans l'hypothèse d'un demi-remplissage, où chaque site contient 1 atome en moyenne.

En raison de ce qui précède, il est naturel de poser, pour le réseau 1-d, le Hamiltonien effectif suivant ( $S_n = 1 \forall n$ ) :

$$H_{\text{res}} = -\hbar^{-2} \sum_n J \vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n+1} - \hbar^{-4} K \sum_n (\vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n+1})^2 . \quad (30.139)$$

Dans le cas-limite  $K = 0$ ,  $H_{\text{res}}$  se réduit au Hamiltonien de Heisenberg. Le cas  $K \neq 0$  a été l'objet de nombreuses études donnant lieu à des résultats parfois contradictoires.

L'une des difficultés du problème tient à l'importance de la nature quantique des spins, comme le montrent les réponses aux questions suivantes :

1. si les spins étaient de simples vecteurs au sens classique du terme, quel serait l'état fondamental de la chaîne d'atomes ? Le représenter par un petit schéma.
2. On a vu que  $E_{S=0} < E_{S=2}$ , de sorte que l'état fondamental d'une paire d'atomes est un état singulet. Intuitivement, comment a-t-on envie *a priori* de schématiser l'état fondamental de la chaîne ?

Dans toute la suite, on raisonne en unités  $J$  de sorte que l'opérateur d'intérêt est :

$$\tilde{H} = -\hbar^{-2} \sum_n \left[ \vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n+1} + \hbar^{-2} \tan \gamma (\vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n+1})^2 \right] , \quad \tan \gamma = \frac{K}{J} ; \quad (30.140)$$

compte tenu des valeurs numériques pour  $^{23}\text{Na}$ , l'angle  $\gamma$  est dans l'intervalle  $[\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}]$ .

Dans la littérature, on s'accorde à penser que si  $\gamma$  est voisin de  $\frac{\pi}{2}$ , l'état fondamental est la juxtaposition de dimères formé essentiellement de paires d'atomes (un sur chaque site) et décrit convenablement par la fonction d'onde de spin :

$$|F_{\text{dim}}\rangle = \dots |F_{-3-2}\rangle |F_{-10}\rangle |F_{12}\rangle |F_{34}\rangle \dots , \quad (30.141)$$

où  $|F_{nn+1}\rangle$  est la fonction de spin total singulet construite avec deux atomes de spin  $S_i = 1$  sur les sites  $n$  et  $n+1$ , selon la configuration AB de la fig. 30.44 étendue à un réseau 1-d. On a vu plus haut (première partie, question 2) que chacune de ces fonctions est de la forme :

$$|F_{nn+1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|+\rangle|-\rangle + |-\rangle|+\rangle - |0\rangle|0\rangle)_{nn+1} . \quad (30.142)$$

La question de la stabilité de cet état quand  $\gamma$  décroît à partir de  $\frac{\pi}{2}$  est controversée. En particulier, un autre état, dit *nématique*, a été considéré, où chaque site contient un atome dans l'état de spin  $|\alpha = 0\rangle \equiv |0\rangle$ , donnant la fonction de spin :

$$|F_{nem}\rangle = \dots |0\rangle_{-2} |0\rangle_{-1} |0\rangle_0 |0\rangle_1 |0\rangle_2 \dots \quad (30.143)$$

Dans la suite, on examine ces questions particulières à l'aide d'une méthode variationnelle<sup>40</sup>.

**Introduction d'une fonction variationnelle et calcul de l'énergie** On pose la fonction variationnelle suivante :

$$|\tilde{F}_{nn+1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2 + \xi^2}}(|+\rangle|-\rangle + |-\rangle|+\rangle - \xi|0\rangle|0\rangle)_{nn+1} , \quad (30.144)$$

où  $\xi$  désigne le paramètre variationnel, supposé réel positif.

1. À quoi correspondent respectivement les deux limites  $\xi = 1$  et  $\xi = \infty$  ?
2. L'énergie variationnelle d'une paire d'atomes s'obtient en calculant la moyenne de  $\hat{H}$  (voir (30.140)) à l'aide de l'un des facteurs apparaissant dans (30.141),  $\tilde{F}_{nn+1}$  par exemple. Montrer que l'énergie de la paire  $(n, n+1)$ ,  $\tilde{E}_{nn+1}$ , est la somme de deux contributions :

$$\tilde{E}_{nn+1} = \tilde{E}^{(intra)} + \tilde{E}^{(inter)} , \quad (30.145)$$

où  $\tilde{E}^{(inter)}$  provient de l'interaction de la paire  $(n, n+1)$  avec la paire  $(n+1, n+2)$ .

3. Montrer que :

$$\tilde{E}^{(intra)} = \frac{2}{2 + \xi^2} [1 + 2\xi - (3 + 2\xi + \xi^2) \tan \gamma] , \quad (30.146)$$

4. Par ailleurs, un calcul un peu long montre que :

$$\tilde{E}^{(inter)} = -\frac{2}{(2 + \xi^2)^2} (3 + 2\xi^2 + \xi^4) \tan \gamma . \quad (30.147)$$

En déduire l'expression de l'énergie variationnelle par paire  $\epsilon(\xi)$ .

<sup>40</sup>Pour plus de détails, voir [63].



1. Les deux spins  $S_i$  valant 1, le spin total  $S$  peut avoir les valeurs  $S = 0, 1, 2$ .
2. L'état  $|S = 2, M_S = 2\rangle \equiv |2, 2\rangle$  se forme immédiatement puisqu'il n'existe qu'un seul vecteur donnant  $M_{S_1} + M_{S_2} = 2$ , c'est  $|1\rangle|1\rangle$  :

$$|2, 2\rangle = |1\rangle|1\rangle$$

3. Les autres états du spin total se forment par la procédure habituelle de descente :

- (a) On a d'une part  $S_-|2, 2\rangle = \hbar\sqrt{2(2+1) - 2(2-1)}|2, 1\rangle = 2\hbar|2, 1\rangle$ , d'autre part, puisque  $|2, 2\rangle = |+\rangle|+\rangle$  :

$$(S_{1-} + S_{2-})|2, 2\rangle = \hbar(\sqrt{1(1+1) - 1(1-1)}|0\rangle|1\rangle + \sqrt{1(1+1) - 1(1-1)}|1\rangle|0\rangle) = \hbar\sqrt{2}(|0\rangle|1\rangle + |1\rangle|0\rangle) ,$$

d'où :

$$|2, 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle|1\rangle + |1\rangle|0\rangle)$$

On a maintenant d'une part  $S_-|2, 1\rangle = \hbar\sqrt{2(2+1) - 1(1-1)}|2, 0\rangle$ , d'autre part :

$$(S_{1-} + S_{2-})|2, 1\rangle = (S_{1-} + S_{2-})\frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle|1\rangle + |1\rangle|0\rangle) = \hbar(|-1\rangle|1\rangle + 2|0\rangle|0\rangle + |1\rangle|-1\rangle) ,$$

d'où :

$$|2, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(|-1\rangle|1\rangle + 2|0\rangle|0\rangle + |1\rangle|-1\rangle)$$

les autres composantes  $M_S = -1, -2$  s'obtiennent en renversant tous les  $M_{S_i}$  en bloc. Tous ces états sont symétriques dans l'échange des nombres quantiques des deux spins.

- (b) Pour les états  $|1, 1\rangle, |1, 0\rangle$ , il suffit de jouer avec leur nécessaire orthogonalité, à  $M_S$  donné, aux vecteurs  $|2, M_S\rangle$ . Ainsi,  $|1, 1\rangle$  est orthogonal à  $|2, 1\rangle$ , d'où à une phase près :

$$|1, 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle|1\rangle - |1\rangle|0\rangle)$$

Maintenant, on a  $S_-|1, 1\rangle = \hbar\sqrt{2}|1, 0\rangle$  et  $(S_{1-} + S_{2-})|1, 1\rangle = |-1\rangle|1\rangle - |1\rangle|-1\rangle$  d'où :

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|-1\rangle|1\rangle - |1\rangle|-1\rangle)$$

Toutes les composantes de ce multiplet sont antisymétriques dans l'échange.

- (c) L'état  $|0, 0\rangle$  est une combinaison linéaire des trois vecteurs ayant  $M_S = 0$ , soit  $|-1\rangle|1\rangle$ ,  $|0\rangle|0\rangle$  et  $|1\rangle|-1\rangle$ , et il doit être orthogonal à  $|2, 0\rangle$  et  $|1, 0\rangle$ . Écrivant  $|0, 0\rangle = a|-1\rangle|1\rangle + b|0\rangle|0\rangle + c|1\rangle|-1\rangle$ , il faut donc  $a - c = 0$  et  $a + 2b + c = 0$ , d'où  $a = c = -b$  ; après normalisation on obtient :

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|-1\rangle|1\rangle - |0\rangle|0\rangle + |1\rangle|-1\rangle)$$

Il est symétrique dans l'échange. En définitive, tous les états ont une symétrie bien définie dans l'échange des spins, à savoir  $(-1)^S$ ,  $S$  désignant le spin total.

4. Deux atomes situés sur le même site ayant la même orbitale  $\phi$  par nécessité, la partie d'espace de leur fonction d'onde est  $\phi(1)\phi(2)$ . S'agissant de bosons, leur fonction d'onde totale doit être symétrique : la partie d'espace l'étant déjà, la fonction de spin doit l'être aussi, ce qui exclut la possibilité du spin total  $S = 1$ , dont les fonctions sont antisymétriques. Il en résulte que la somme sur  $S$  dans (30.129) se réduit de fait à deux termes seulement,  $S = 0$  et  $S = 2$ , quand les deux atomes sont sur le même site du réseau optique.
5. L'égalité  $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{2}(\vec{S}^2 - \vec{S}_1^2 - \vec{S}_2^2)$  se décompose comme suit :

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{2}(\vec{S}^2 - \vec{S}_1^2 - \vec{S}_2^2) = \frac{\hbar^2}{2} \left[ \sum_S S(S+1)P_S - \sum_S 1(1+1)P_S - \sum_S 1(1+1)P_S \right] = \frac{\hbar^2}{2} \sum_{S=0,2} [S(S+1) - 4]P_S = \hbar^2(-2P_0 + P_2) .$$

6. Comme par ailleurs  $P_0 + P_2 = 1$ , on obtient d'une part  $P_0 = \frac{1}{3}(1 - \hbar^{-2}\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2)$ ,  $P_2 = \frac{1}{3}(21 + \hbar^{-2}\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2)$ , d'autre part, d'où :

$$V_{\text{int}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{4\pi}{M} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \frac{1}{3} \left[ a_0(1 - \hbar^{-2}\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2) + a_2(21 + \hbar^{-2}\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2) \right]$$

soit :

$$V_{\text{int}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{4\pi}{3M} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) (l_0 \hbar^2 \mathbf{1} + l \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2) \quad l_0 = a_0 + 2a_2, \quad l = a_2 - a_0$$

7. Pour  $^{23}\text{Na}$ , on a  $a_0 \simeq 46a_B$ ,  $a_2 \simeq 52a_B$ ,  $a_B$ , soit  $l_0 = 150a_B$  et  $l = 6a_B > 0$  ; la constante en facteur du terme de couplage  $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$  étant positive, l'énergie est abaissée si les spins sont antiparallèles : il s'agit donc d'une interaction *antiferromagnétique*.
8. Si  $\phi(\vec{r})$  est l'orbitale utilisée sur chaque site, l'énergie  $U_S$  d'une paire d'atomes situés sur le même site se réduit à leur interaction (atomes immobiles, pas d'énergie cinétique). La fonction d'onde d'une paire d'atomes situés sur le même site (seule

configuration où ils se voient l'un l'autre) est donc  $\phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) \otimes |S, M_S\rangle$ . Pour une valeur donnée du spin total, l'énergie est  $U_S = \langle \phi\phi | \frac{4\pi\hbar^2}{M} a_S \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) | \phi\phi \rangle$ , soit :

$$U_S = 4\pi \frac{\hbar^2 a_S}{M} \int |\phi(\vec{r})|^4 d^3r > 0$$

Comme  $a_0 < a_2$ , on a  $U_0 < U_2$ .

## Hamiltonien effectif en présence de passage tunnel (2 atomes)

On passe maintenant à une description plus réaliste où est incluse la possibilité pour tout atome de passer par effet tunnel vers les premiers voisins, avec toutefois l'hypothèse que le *tunnelling* est faible en raison principalement de la masse élevée des atomes. Dans l'hypothèse de faible dilution déjà précisée, les trois configurations pertinentes sont représentées sur la figure 30.44. Pour deux sites premiers voisins A et B, on note  $\phi_a$  et  $\phi_b$  les deux orbitales localisées orthogonales, respectivement centrées sur A et sur B (chacune est la jumelle translatée de l'autre).

Pour un couple d'atomes et avec le *tunnelling*, le Hamiltonien est choisi comme en (30.133).  $H_0$  correspond aux atomes immobiles et a donc pour énergies propres 0 ( $S = 0, 1, 2$ ), correspondant à une configuration où les atomes occupent deux sites distincts, et  $U_S$  ( $S = 0, 2$ ) quand les deux atomes sont sur le même site.  $T$  est l'opérateur indépendant du spin qui assure le passage d'un atome d'un site vers un premier voisin ; on pose  $\langle \phi_a | T | \phi_b \rangle = t \in \mathbb{R}$ , étant entendu que  $\langle \phi_a | T | \phi_a \rangle = \langle \phi_b | T | \phi_b \rangle = 0$ .

## Modifications au second ordre dues à l'effet - tunnel

1. Pour  $S = 0, 2$ , toutes les fonctions d'espace  $\Phi_{ij}(1, 2)$  doivent être symétriques, d'où  $\Phi_{ab}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2)]$ , et bien sûr  $\Phi_{ii}(1, 2) = \phi_i(1)\phi_i(2)$ .
2. Comme l'opérateur  $W$  ne dépend pas du spin, tout élément de matrice de  $W$  entre deux états différant par leur  $S$  et/ou leur  $M_S$  est nul.
3. On a  $\langle \Phi_{aa} | W | \Phi_{aa} \rangle = \langle \phi_a \phi_a | T(1) + T(2) | \phi_a \phi_a \rangle = 2\langle \phi_a | T(1) | \phi_a \rangle \langle \phi_a | \phi_a \rangle = 0$ , et de même pour  $\langle \Phi_{bb} | W | \Phi_{bb} \rangle$ . Par ailleurs :

$$\langle \Phi_{ab} | W | \Phi_{ab} \rangle = \frac{1}{2} \langle \phi_a \phi_b + \phi_b \phi_a | T(1) + T(2) | \phi_a \phi_b + \phi_b \phi_a \rangle = 0 ,$$

puisque chaque opérateur  $T(i)$  n'agit que sur une seule variable à la fois, que chaque élément de matrice  $\langle \phi_i | T | \phi_i \rangle$  est nul, tout comme le produit scalaire  $\langle \phi_a | \phi_b \rangle$ . Enfin :

$$\langle \Phi_{aa} | W | \Phi_{ab} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \phi_a \phi_b | T(1) + T(2) | \phi_a \phi_b + \phi_b \phi_a \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(t + 0 + 0 + t) = \sqrt{2}t .$$

Bien évidemment,  $\langle \Phi_{ab} | W | \Phi_{bb} \rangle = \langle \Phi_{aa} | W | \Phi_{ab} \rangle$ .

4. La matrice de  $H_{2at}$  sur la base ordonnée  $\Phi_{ab}, \Phi_{aa}, \Phi_{bb}$  est diagonale par blocs  $3 \times 3$ , chacun d'entre eux correspondant à un couple  $(S, M_S)$  donné. Les éléments diagonaux sont dans l'ordre  $0, U_S, U_S$ , les non-diagonaux sont égaux à  $\sqrt{2}t$  pour les premières ligne/colonne et sont nuls ailleurs :

$$P_S H_{2at} P_S = \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{2}t & \sqrt{2}t \\ \sqrt{2}t & U_S & 0 \\ \sqrt{2}t & 0 & U_S \end{bmatrix} \quad (S = 0, 2) .$$

5. L'équation caractéristique  $\text{Dét}(P_S H_{2at} P_S - \lambda \mathbf{1}) = 0$  est  $(\lambda - U_S)(\lambda^2 - U_S \lambda - 4t^2) = 0$ , donnant les trois valeurs propres  $\lambda = U_S$  et :

$$\lambda = \frac{1}{2}(U_S \pm \sqrt{U_S + 16t^2}) \simeq \begin{cases} U_S + \frac{4t^2}{U_S} & (\oplus) \\ -\frac{4t^2}{U_S} & (\ominus) \end{cases} \quad (S = 0, 2; t \ll U_S) .$$

Comme toujours, l'effet tunnel stabilise les états de basse énergie et augmente celle des états excités (tout comme dans le cas d'un double puits).

Pour la valeur  $S = 1$  du spin total, les configurations AA et BB sont interdites puisque la fonction d'espace antisymétrique est identiquement nulle. Pour deux atomes sur deux sites distincts, la bonne fonction d'espace est  $\frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2)]$  ; l'élément de l'effet tunnel permettant l'échange simultané des atomes est :

$$\frac{1}{2} \langle \phi_a \phi_b - \phi_b \phi_a | T(1) + T(2) | \phi_b \phi_a - \phi_a \phi_b \rangle ;$$

il est visiblement nul. À cet ordre, l'effet-tunnel est inactif pour le spin triplet.

La figure 30.45 résume l'ensemble de ces résultats en schématisant le spectre d'une paire d'atomes pour les trois valeurs du spin total  $S$ . Pour l'état excité (où les atomes interagissent effectivement), la nature antiferromagnétique de leur couplage est visible par le fait que c'est pour  $S = 0$  que l'énergie est plus basse.

**Hamiltonien effectif** Les résultats précédents montrent que, en raison de l'effet tunnel quantique, l'énergie dépend du spin total des deux atomes. L'idée est maintenant de construire un Hamiltonien de spin effectif reproduisant le spectre obtenu ci-dessus, en ce qui concerne exclusivement les trois états d'énergies les plus basses,  $E_S = -\frac{4t^2}{U_S}$ ,  $S = 0, 2$ , et  $E_1 = 0$ . On pourra ainsi, par la suite, se rapprocher de modèles de spins en interaction familiers en Matière condensée ; de surcroît, cette procédure est une façon de transposer l'aspect essentiellement quantique de l'effet tunnel dans la nature quantique des spins, elle-même codée dans l'algèbre spécifique des moments cinétiques.

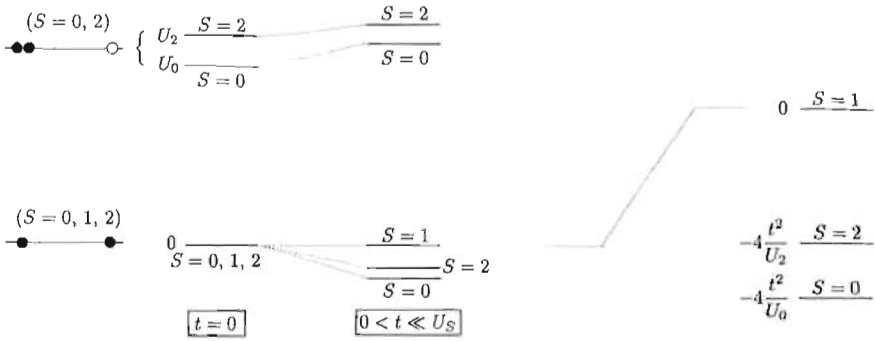


Figure 30.45: À gauche : spectre du Hamiltonien d'une paire d'atomes, avec et sans (faible) passage par effet tunnel. À droite : agrandissement pour les trois premiers niveaux en présence d'un petit effet tunnel.

1. On a  $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{\hbar^2}{2} (\vec{S}^2 - \vec{S}_1^2 - \vec{S}_2^2) = \frac{\hbar^2}{2} [\vec{S}^2 - 2 \times 1(1+1)]$  ; cet opérateur a pour valeurs propres  $\frac{\hbar^2}{2} [S(S+1) - 4]$ , de sorte que les valeurs moyennes sont<sup>42</sup> :

$$\hbar^{-2} \langle \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \rangle = \begin{cases} -2 & \text{si } S = 0 \\ -1 & \text{si } S = 1 \\ +1 & \text{si } S = 2 \end{cases}, \quad \hbar^{-4} \langle (\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2)^2 \rangle = \begin{cases} 4 & \text{si } S = 0 \\ 1 & \text{si } S = 1 \\ 1 & \text{si } S = 2 \end{cases}.$$

2. Avec un Hamiltonien  $H_{\text{eff}} \stackrel{\text{def}}{=} \varepsilon - \hbar^{-2} J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 - \hbar^{-4} K (\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2)^2$ , l'énergie est :

$$\langle H_{\text{eff}} \rangle = \begin{cases} \varepsilon + 2J - 4K & \text{si } S = 0 \\ \varepsilon + J - K & \text{si } S = 1 \\ \varepsilon - J - K & \text{si } S = 2 \end{cases}.$$

L'idée est de trouver les trois constantes  $\varepsilon$ ,  $J$  et  $K$  de façon à reproduire le spectre des trois énergies  $E_S$  retenues. Il faut donc :

$$\boxed{\varepsilon + 2J - 4K = E_0 \quad \varepsilon + J - K = E_1 \quad \varepsilon - J - K = E_2}$$

3. Le système linéaire ci-dessus se résout sans peine ; avec  $E_1 = 0$ , on a  $\varepsilon = -J + K$ , d'où  $J - 3K = E_0$  et  $-2J = E_2$ , soit finalement :

$$\boxed{J = \frac{2t^2}{U_2} \quad K = \frac{2t^2}{3} \left( \frac{2}{U_0} + \frac{1}{U_2} \right) \quad \varepsilon = \frac{4t^2}{3} \left( \frac{1}{U_0} - \frac{1}{U_2} \right)}$$

Noter que pour  $^{23}\text{Na}$   $0 < J \lesssim K$  ; si donc on délaisse les états excités d'énergie  $\sim U_S$  ( $S = 0, 2$ ) avec deux atomes sur un même site, le couplage est essentiellement ferromagnétique ( $J > 0$ ).

À ce stade, on a donc "codé" l'effet tunnel dans la nature quantique de spins apparaissant dans l'expression d'un Hamiltonien effectif de spin.

<sup>42</sup>Noter que  $\langle (\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2)^2 \rangle = \langle \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \rangle^2$  quand les moyennes sont prises avec un état propre du spin total.

## Étude de l'état fondamental d'un réseau unidimensionnel

D'après les résultats précédents, et avec l'hypothèse d'un demi-remplissage, il est naturel de poser, pour le réseau 1-d, le Hamiltonien effectif (30.139) ( $S_n = 1 \forall n$ ). Si  $K = 0$ ,  $H_{\text{res}}$  se réduit au Hamiltonien de Heisenberg. Le cas  $K \neq 0$  a été l'objet de nombreuses études donnant lieu à des résultats parfois contradictoires, l'une des difficultés du problème tenant à l'importance de la nature quantique des spins, laquelle traduit l'effet tunnel.

1. Si les spins étaient de simples vecteurs au sens classique du terme, l'état fondamental de la chaîne serait ferromagnétique, tous les spins pointant dans la même direction.
2. D'un autre point de vue, et comme en réalité l'état fondamental d'une paire d'atomes est *singulet* ( $E_{S=0} < E_{S=2}$ ), on peut aussi se figurer que l'état fondamental est antiferromagnétique.



Figure 30.46: À gauche : ce que serait l'état fondamental avec des spins classiques. À droite : ce que peut être l'état fondamental quand on imagine le réseau d'atomes comme une juxtaposition de dimères dans leur état fondamental.

Dans toute la suite, on raisonne en unités  $J$  de sorte que l'opérateur d'intérêt se réécrit comme en (30.140) ; compte tenu des valeurs numériques pour  $^{23}\text{Na}$ ,  $J \lesssim K$ , l'angle  $\gamma$  est dans l'intervalle  $[\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}[$ .  $\tilde{H}$  est une somme de Hamiltoniens à deux spins :

$$\tilde{H} = \sum_n H_{nn+1} \quad , \quad H_{nn+1} = -\hbar^{-2} \vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n+1} - \hbar^{-4} \tan \gamma (\vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n+1})^2 \quad . \quad (30.149)$$

Lorsque  $\gamma$  est voisin de  $\frac{\pi}{2}$  ( $J \ll K$ , soit  $U_0 \ll U_2$ ), l'état fondamental essentiellement un ensemble de dimères d'atomes (un atome par site), convenablement décrit par la fonction d'onde de spin (30.141), où  $|F_{nn+1}\rangle$  est la fonction de spin total singulet construite avec deux atomes de spin  $S_i = 1$  sur les sites  $n$  et  $n+1$ , selon la configuration AB de la fig. 30.44. On a établi ci-dessus (première partie, question 2) que chacune de ces fonctions est de la forme  $|F_{nn+1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|+\rangle|-\rangle + |-\rangle|+\rangle - |0\rangle|0\rangle)_{nn+1}$ .

La stabilité de cet état quand  $\gamma$  décroît à partir de  $\frac{\pi}{2}$  est controversée. En particulier, un autre état, dit<sup>43</sup> *nématique*, peut être considéré, où chaque site contient un atome dans l'état de spin  $|\alpha = 0\rangle \equiv |0\rangle$ , donnant la fonction de spin (30.143). Dans la suite, ces questions sont abordées dans le cadre d'une méthode variationnelle [63].

<sup>43</sup>Cette appellation, usuelle, semble abusive : un matériau nématique est caractérisé par le fait que si ses composants microscopiques ont une caractéristique vectorielle présentant un ordre à assez grande distance, leurs *positions* ne sont nullement figées.

**Introduction d'une fonction variationnelle et calcul de l'énergie** On pose maintenant la fonction variationnelle (30.144),  $\xi$  désignant le paramètre variationnel, supposé réel positif.

1. La limite  $\xi = 1$  correspond à la fonction  $|F_{\text{dim}}\rangle$ , la limite  $\xi = \infty$  à  $|F_{\text{nem}}\rangle$ . La fonction variationnelle introduite est donc un *ansatz* interpolant entre ces deux extrêmes.

2. L'énergie variationnelle est  $\tilde{E} = \langle \prod_n \tilde{F}_{nn+1} | \tilde{H} | \prod_n \tilde{F}_{nn+1} \rangle$  ; après avoir fait le produit scalaire des fonctions non concernées par l'opérateur à deux spins, elle s'écrit :

$$\tilde{E} = \dots + \langle \tilde{F}_{nn+1} | H_{nn+1} | \tilde{F}_{nn+1} \rangle + \langle \tilde{F}_{nn+1} \tilde{F}_{n+2n+3} | H_{n+1n+2} | \tilde{F}_{nn+1} \tilde{F}_{n+2n+3} \rangle + \dots$$

et apparaît donc sous la forme d'une somme de termes  $\tilde{E}_{nn+1}$  :

$$\tilde{E}_{nn+1} \stackrel{\text{déf}}{=} \langle \tilde{F}_{nn+1} | H_{nn+1} | \tilde{F}_{nn+1} \rangle + \langle \tilde{F}_{nn+1} \tilde{F}_{n+2n+3} | H_{n+1n+2} | \tilde{F}_{nn+1} \tilde{F}_{n+2n+3} \rangle ,$$

dont le sens est bien clair :  $\tilde{E}^{(\text{intra})} \stackrel{\text{déf}}{=} \langle \tilde{F}_{nn+1} | H_{nn+1} | \tilde{F}_{nn+1} \rangle$  est l'interaction au sein de la paire d'atomes  $(n, n+1)$ , alors que :

$$\tilde{E}^{(\text{inter})} \stackrel{\text{déf}}{=} \langle \tilde{F}_{nn+1} \tilde{F}_{n+2n+3} | H_{n+1n+2} | \tilde{F}_{nn+1} \tilde{F}_{n+2n+3} \rangle ,$$

représente l'interaction entre les paires  $(n, n+1)$  et  $(n+1, n+2)$ .

3. Pour calculer  $\tilde{E}^{(\text{intra})}$ , on écrit  $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = S_{1z} S_{2z} + \frac{1}{2}(S_{1-} S_{2+} + S_{1+} S_{2-})$ , d'où :

$$\hbar^{-2} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 |+\rangle |-\rangle = -|+\rangle |-\rangle + \frac{1}{2}(2|0\rangle |0\rangle + 0) = -|+\rangle |-\rangle + |0\rangle |0\rangle ,$$

$$\hbar^{-2} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 |-\rangle |+\rangle = -|-\rangle |+\rangle + \frac{1}{2}(0 + 2|0\rangle |0\rangle) = -|-\rangle |+\rangle + |0\rangle |0\rangle ,$$

$$\hbar^{-2} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 |0\rangle |0\rangle = 0 + \frac{1}{2}(2|-\rangle |+\rangle + 2|+\rangle |-\rangle) = |-\rangle |+\rangle + |+\rangle |-\rangle .$$

La moyenne du terme en  $-\hbar^{-2} \vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n+1}$  est ainsi le produit scalaire :

$$-\frac{1}{2+\xi^2} \left( |+\rangle |-\rangle + |-\rangle |+\rangle - \xi |0\rangle |0\rangle, -(1+\xi)(|+\rangle |-\rangle + |-\rangle |+\rangle) + 2|0\rangle |0\rangle \right) ,$$

soit  $-\hbar^{-2} \langle \vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n+1} \rangle = \frac{2}{2+\xi^2} (1+2\xi)$ . Cela étant, on écrit :

$$\langle \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \rangle^2 |+\rangle |-\rangle = \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 (-|+\rangle |-\rangle + |0\rangle |0\rangle) = 2|+\rangle |-\rangle + |-\rangle |+\rangle - |0\rangle |0\rangle ,$$

$$\langle \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \rangle^2 |-\rangle |+\rangle = \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 (-|-\rangle |+\rangle + |0\rangle |0\rangle) = 2|-\rangle |+\rangle + |+\rangle |-\rangle - |0\rangle |0\rangle ,$$

$$\langle \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \rangle^2 |0\rangle |0\rangle = \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 (|-\rangle |+\rangle + |+\rangle |-\rangle) = -|-\rangle |+\rangle - |+\rangle |-\rangle + 2|0\rangle |0\rangle ,$$

d'où la moyenne du terme en  $-\hbar^{-4} (\vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n+1})^2$ , elle aussi exprimée sous la forme du produit scalaire :

$$-\frac{1}{2+\xi^2} \left( |+\rangle |-\rangle + |-\rangle |+\rangle - \xi |0\rangle |0\rangle, (3+\xi)(|+\rangle |-\rangle + |-\rangle |+\rangle) - 2(1+\xi)|0\rangle |0\rangle \right) ,$$

dont le développement donne  $-\hbar^{-4} \langle (\vec{S}_n \cdot \vec{S}_{n+1})^2 \rangle = -\frac{2}{1+2\xi} (3+2\xi+\xi^2)$ . Rassemblant ces résultats, on obtient :

$$\tilde{E}^{(\text{intra})} = \frac{2}{2+\xi^2} [1+2\xi - (3+2\xi+\xi^2) \tan \gamma]$$

4. Calculons maintenant  $\tilde{E}^{(\text{inter})}$ , récrit pour la commodité sous la forme :

$$\tilde{E}^{(\text{inter})} = \langle \tilde{F}_{12} \tilde{F}_{34} | H_{23} | \tilde{F}_{12} \tilde{F}_{34} \rangle .$$

En développant le produit  $\tilde{F}_{12} \tilde{F}_{34}$ , la fonction dans les *bra* et *ket* a l'expression :

$$|\tilde{F}_{12} \tilde{F}_{34}\rangle = \frac{1}{2+\xi^2} [ |+-+-\rangle + |-+ -+\rangle - \xi |+-00\rangle + |+++-\rangle + |-+-+\rangle - \xi |-+00\rangle - \xi |00+-\rangle - \xi |00-+\rangle + \xi^2 |+-00\rangle ] ,$$

où les nombres quantiques sont écrits de gauche à droite relativement aux indices 1, 2, 3, 4. On obtient ensuite successivement :

$$\hbar^{-2} S_{2z} S_{3z} | \tilde{F}_{12} \tilde{F}_{34} \rangle = \frac{1}{2+\xi^2} ( -|+-+-\rangle + |-+ -+\rangle + |+++-\rangle - |-+-+\rangle ) ,$$

$$\hbar^{-2} S_{2+} S_{3-} | \tilde{F}_{12} \tilde{F}_{34} \rangle = \frac{2}{2+\xi^2} ( |+00-\rangle - \xi |+0-0\rangle - \xi |0+0-\rangle + \xi^2 |0+-0\rangle ) ,$$

$$\hbar^{-2} S_{2-} S_{3+} | \tilde{F}_{12} \tilde{F}_{34} \rangle = \frac{2}{2+\xi^2} ( |-00+\rangle - \xi |-0+0\rangle - \xi |0-0+\rangle + \xi^2 |0-+0\rangle ) ;$$

dans le produit scalaire avec  $|\tilde{F}_{12} \tilde{F}_{34}\rangle$ , seuls les termes venant de  $S_{2z} S_{3z} | \tilde{F}_{12} \tilde{F}_{34} \rangle$  contribuent, mais la somme des produits deux à deux des composantes vaut zéro.

Par inspection de ces égalités, on voit que le vecteur  $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 | \tilde{F}_{12} \tilde{F}_{34} \rangle$  a douze composantes non nulles sur les  $|\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4\rangle$  visibles ci-dessus, tous différents les uns des autres ; l'élément de matrice pour les termes en  $\frac{K}{J}$  s'obtient aussi comme :

$$\langle \tilde{F}_{12} \tilde{F}_{34} | (\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2)^2 | \tilde{F}_{12} \tilde{F}_{34} \rangle = (\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 | \tilde{F}_{12} \tilde{F}_{34} \rangle, \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 | \tilde{F}_{12} \tilde{F}_{34} \rangle) ,$$

c'est-à-dire comme le carré de la norme de  $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 | \tilde{F}_{12} \tilde{F}_{34} \rangle$ , soit la somme des carrés des douze composantes, égale à  $\frac{1}{(2+\xi^2)^2} (6+4\xi^2+2\xi^4)$ . En définitive :

$$\tilde{E}^{(\text{inter})} = -\frac{2}{(2+\xi^2)^2} (3+2\xi^2+\xi^4) \tan \gamma$$

Assez curieusement, le facteur entre parenthèses se déduit de celui venant du même couplage  $(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2)^2$  dans l'expression de  $\tilde{E}^{(\text{intra})}$ , en changeant simplement  $\xi$  en  $\xi^2$ .

L'expression de l'énergie variationnelle par paire  $\epsilon(\xi)$  est la moitié de la somme des énergies  $\tilde{E}^{(\text{intra})} + \tilde{E}^{(\text{inter})}$ , soit :

$$\epsilon(\xi) = \frac{1+2\xi}{2+\xi^2} - \tan \gamma \left( \frac{3+2\xi+\xi^2}{2+\xi^2} + \frac{3+2\xi^2+\xi^4}{(2+\xi^2)^2} \right)$$

ou encore :

$$\epsilon(\xi) = \frac{1+2\xi}{2+\xi^2} - \frac{K}{J} \frac{2\xi^4+2\xi^3+7\xi^2+4\xi+9}{(2+\xi^2)^2}$$

**Discussion** Dans cette partie, on analyse la fonction  $\epsilon(\xi)$ ,  $\xi \geq 1$ , paramétrée par  $\gamma$ , afin de tirer des conclusions sur la nature de l'état fondamental prévue par le traitement variationnel ci-dessus.

1. Connaissant le développement limité de  $\epsilon(\xi)$  près de  $\xi = 1$  donné dans le texte, on règle immédiatement la question de la stabilité de l'état dimérisé : cet état est stable si la concavité de la fonction  $\epsilon(\xi)$  est positive près de  $\xi = 1$ , soit ssi  $\tan \gamma > \frac{9}{5}$  :

$$\boxed{\text{État dimérisé stable} \iff \gamma > \gamma_c \stackrel{\text{def}}{=} \text{Arctg} \frac{9}{5}}$$

Ceci ne signifie pas qu'il n'existe pas d'autres états stables pour d'autres valeurs de  $\xi > 1$  (voir ci-dessous).

2. Le développement limité à l'infini de  $\epsilon(\xi)$  est :

$$\epsilon(\xi) = -2 \tan \gamma + 2(1 - \tan \gamma) \frac{1}{\xi} + \mathcal{O}(\xi^{-2}) ;$$

$\epsilon(\xi)$  tend donc vers  $-2 \tan \gamma$ , par au-dessus ou par au-dessous selon que  $\gamma$  est plus petit ou plus grand que  $\frac{\pi}{4}$ , soit selon que  $K < J$  ou  $K > J$  ; pour  $^{23}\text{Na}$ , c'est ce dernier cas qui est réalisé (voir p. 1092), et seul considéré dans la suite.

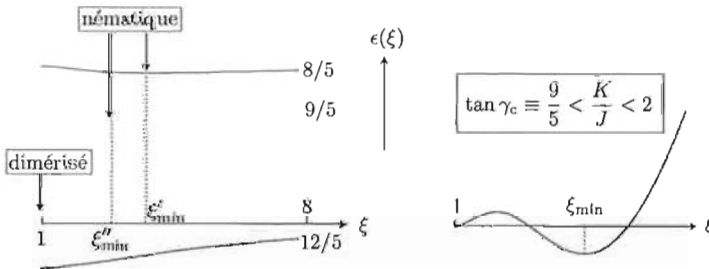


Figure 30.47: À gauche : énergie variationnelle pour quelques valeurs de  $\tan \gamma \stackrel{\text{def}}{=} \frac{K}{J}$  ; l'état dimérisé devient stable pour  $\frac{K}{J} > \frac{9}{5}$ , mais n'est l'état le plus bas que pour  $\frac{K}{J} > 2$ . À droite : agrandissement près de  $\xi = 1$  pour  $\frac{9}{5} < \frac{K}{J} < 2$ .

3. Comme  $\epsilon(1) = 1 - \frac{8}{3} \tan \gamma$ , cette valeur est supérieure à la valeur  $\epsilon(+\infty)$  si  $\tan \gamma < \frac{3}{2}$  ( $K < \frac{3}{2}J$ ) ; celle-ci étant atteinte par en-dessous,  $\epsilon(\xi)$  passe par un minimum pour une certaine valeur  $\xi_{\min} > 1$ . En fait, tant que  $\tan \gamma < \frac{9}{5}$  ( $K < \frac{9}{5}J$ ), l'état dimérisé est instable et il existe donc forcément un minimum pour une certaine valeur  $\xi_{\min} > 1$ , qui décroît quand  $K$  augmente. Dès que  $\tan \gamma > \frac{9}{5}$  ( $K > \frac{9}{5}J$ ), l'état dimérisé devient stable, mais le minimum absolu en  $\xi_{\min} > 1$  persiste (voir fig. 30.47) jusqu'à  $\tan \gamma = 2$ , valeur pour laquelle les deux énergies  $\epsilon(1)$  et  $\epsilon(2)$  sont égales entre elles. Au-delà de cette valeur, l'état dimérisé est le plus stable.

La dérivée de  $\epsilon(\xi)$  est :

$$\frac{d\epsilon}{d\xi} = 2 \frac{\xi - 1}{(\xi^2 + 2)^3} [\tan \gamma(\xi^3 + 4) - \xi^3 - 2\xi^2 - 2\xi - 4] ;$$

la valeur  $\xi_{\min}$  donnant le minimum est visible sur la fig. 30.48 ; monotone décroissante en fonction de  $\frac{K}{J}$ , elle est égale à 2 pour  $\frac{K}{J} = 2$ , et se termine, prenant la valeur finie  $\xi_{\min}(\gamma_1) = 1,679\,669\,950\dots$ , pour une valeur  $\gamma_1$  dont la tangente est obtenue en écrivant que le polynôme  $\tan \gamma(\xi^3 + 4) - \xi^3 - 2\xi^2 - 2\xi - 4$  a une racine double ; posant pour simplifier  $\tau = \tan \gamma_1$ , on obtient  $\tau$  par l'égalité :

$$\frac{2 + \sqrt{2(3\tau - 1)}}{3(\tau - 1)} = \sqrt{6\tau - 5} - 1 ,$$

dont la résolution donne la très vilaine expression :

$$\tan \gamma_1 = 1 + \frac{1}{6} \sqrt{4 + 6^{2/3}} + \frac{1}{6} \sqrt{8 - 6^{2/3} + \frac{20}{\sqrt{4 + 6^{2/3}}}} = 2,030\,105\,173\dots$$

Ces résultats peuvent se résumer en introduisant un "paramètre d'ordre" caractéristique, défini comme la valeur de  $\xi$  correspondant à l'état le plus stable ; en  $K = 2J$ , ce paramètre saute de 2 à 1, un fait qui évoque une transition du premier ordre au sens de Landau (voir fig. 30.48).

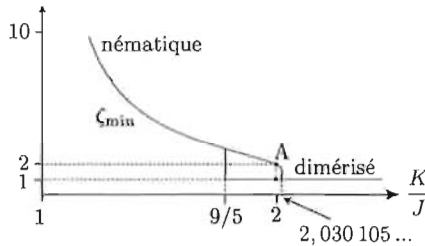


Figure 30.48: Variation en fonction de  $\frac{K}{J}$  du "paramètre d'ordre" associé à l'état le plus stable. La branche de type nématique s'arrête un peu au-delà du point A, précisément pour  $\frac{K}{J} = 2,030\,105\dots$ , où elle vaut  $1,679\,670\dots$ . Les deux petits segments verticaux complètent une sorte de cycle d'hystérésis.

- Suivant l'approche variationnelle ci-dessus, on peut conclure que l'état dimérisé est l'état le plus stable tant que  $K > 2J$ . Pour  $K < 2J$  cet état devient métastable, cependant qu'il existe un état de type nématique, caractérisé par la valeur  $\xi_{\min}$ , laquelle diverge quand  $J \rightarrow +\infty$  (limite nématique pure). L'état dimérisé ne conserve toutefois sa métastabilité que jusqu'à  $\frac{K}{J} = \frac{9}{5}$ , valeur au-dessous de laquelle il est instable. La transition d'un état à l'autre ressemble à une transition de phase du premier ordre, avec des arcs métastables.

## 30.15 Compétition entre confinement magnétique et interactions dans un réseau de plaquettes

Le but de ce problème est d'analyser les propriétés électroniques d'un réseau soumis à un champ magnétique  $\vec{B}$ . Le réseau choisi est une chaîne de *plaquettes carrées* (voir fig. 30.49, à droite). Dans la première partie, on se borne à une théorie à une particule et on met en évidence un phénomène de localisation remarquable quand le flux du champ par plaquette prend certaines valeurs bien déterminées [64]. Dans la deuxième partie, on analyse l'effet de l'interaction entre deux électrons sur le phénomène de localisation mis en évidence précédemment pour un électron célibataire [65]<sup>44</sup>.

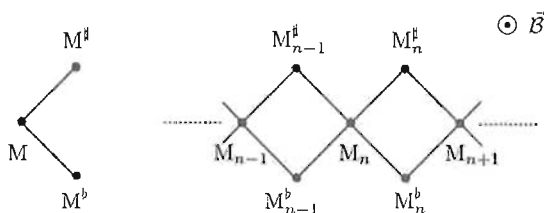


Figure 30.49: À gauche : un motif. À droite : réseau de plaquettes obtenu par juxtaposition des motifs.

Le site  $M_n$  a pour abscisse  $na$  ( $n \in \mathbb{Z}$ ). Sur chaque site, on introduit une même fonction atomique  $\phi$ , normalisée et de faible extension spatiale ; on note  $\phi_n$ ,  $\phi_n^a$  et  $\phi_n^b$  les fonctions centrées respectivement en  $M_n$ ,  $M_n^a$  et  $M_n^b$  (toutes ces fonctions se déduisent donc les unes des autres par des translations). On négligera tous les produits scalaires entre deux fonctions atomiques distinctes.

### États et dynamique d'un électron sur le réseau

**Étude d'un motif** Pour simplifier, on note  $\phi$ ,  $\phi^a$  et  $\phi^b$  les trois orbitales définies sur les trois atomes d'un motif unique. Dans cette sous-section,  $H_m$  désigne le Hamiltonien d'un électron situé dans ce motif isolé.

1. On note  $S$  l'opérateur associé à la symétrie par rapport à l'axe horizontal passant par le point  $M$ .
  - (a) Que vaut  $[H_m, S]$  ?
  - (b) Quelles sont les valeurs propres de  $S$  ?
  - (c) Écrire l'expression du vecteur propre de  $S$ ,  $|a\rangle$ , associé à la valeur propre négative de  $S$ .

<sup>44</sup>Des coquilles présentes dans cet article ont été rectifiées pour la rédaction de ce problème.

- (d) En déduire la forme générale des deux autres vecteurs propres de  $S$  ; quelle est la valeur propre de  $S$  correspondante ?
- (e) En déduire que  $|a\rangle$  est aussi vecteur propre de  $H_m$ .
2. Pour simplifier, on ne considère que les amplitudes de saut entre plus proches voisins, et on pose :

$$\langle \phi | H_m | \phi^\sharp \rangle = \langle \phi | H_m | \phi^b \rangle = v \quad (v \in \mathbb{R}_+) . \quad (30.150)$$

Les éléments diagonaux de  $H_m$ , tous égaux entre eux, définissent l'origine de l'énergie.

- (a) Quelles sont les valeurs propres de  $H_m$  ?
- (b) Exprimer les vecteurs propres correspondants en fonction de  $|\phi\rangle$ ,  $|\phi^\sharp\rangle$  et  $|\phi^b\rangle$ .

**États électroniques du réseau en présence d'un champ magnétique** On sait que pour une particule de masse  $m$  et de charge  $q$  en présence d'un champ magnétique  $\vec{B}$ , le Lagrangien s'écrit :

$$L = \frac{1}{2} m \vec{v}^2 + q \vec{A} \cdot \vec{v} , \quad (30.151)$$

où  $\vec{A}$  est le potentiel vecteur ( $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$ ).

1. Feynman a montré que le propagateur quantique  $U(\vec{r}, t; \vec{r}_0, t_0)$  peut le plus souvent<sup>45</sup> s'obtenir en effectuant une somme sur tous les chemins possibles de l'exponentielle de l'action, chemins allant de  $(\vec{r}_0, t_0)$  à  $(r, t)$ . Symboliquement, ce résultat s'écrit :

$$U(\vec{r}, t; \vec{r}_0, t_0) = \sum_{\text{chemins}} e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t L dt'} . \quad (30.152)$$

- (a) Écrire très précisément le facteur additionnel<sup>46</sup> survenant lorsque l'on applique le champ magnétique, en y faisant apparaître une intégrale curviligne représentant la circulation du potentiel-vecteur.
- (b) Ce facteur est-il invariant<sup>47</sup> de jauge ?
- (c) Qu'en est-il si l'intégrale curviligne est prise sur un circuit fermé (boucle) ?
2. Transposés au réseau traité en liaisons fortes, où l'électron passe d'un site à l'autre, les résultats précédents se traduisent par une phase additionnelle sur les éléments de matrice du Hamiltonien entre deux fonctions localisées sur les sites constituant les extrémités du chemin. Le champ  $\vec{B}$  est orthogonal au plan du réseau de plaquettes.

Par un choix judicieux de la jauge, il est possible de n'altérer qu'une seule des quatre amplitudes associées aux quatre liens d'une plaquette ; la figure 30.50 décrit précisément le choix adopté dans la suite – la flèche sur le lien de  $M_n^b$  vers  $M_{n+1}$  exprime le fait

<sup>45</sup>On admettra que c'est le cas ici.

<sup>46</sup>La phase additionnelle est responsable de l'effet de Bohm-Aharonov.

<sup>47</sup>On rappelle qu'un changement de jauge s'exprime notamment par  $\vec{A}' = \vec{A} + \vec{\nabla} f$ .

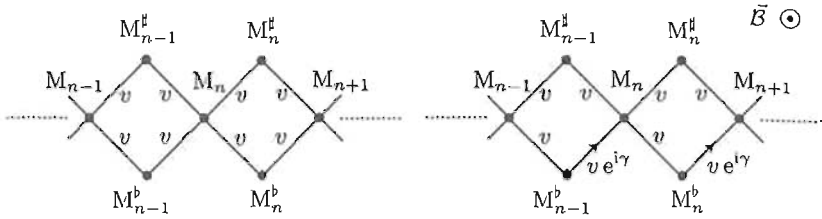


Figure 30.50: À gauche : situation en l'absence de champ magnétique. À droite :  $\gamma$  est la phase additionnelle due au champ magnétique, relative à l'un des quatre liens.

que l'élément de matrice correspondant est maintenant complexe.  $H$  désignant le Hamiltonien d'un électron se déplaçant sur le réseau en présence du champ magnétique, on a très précisément :

$$\langle \phi_{n+1} | H | \phi_n^b \rangle = v e^{i\gamma} , \quad (30.153)$$

les trois autres amplitudes de saut étant inchangées :

$$\langle \phi_n | H | \phi_n^b \rangle = \langle \phi_n | H | \phi_n^a \rangle = \langle \phi_n^a | H | \phi_{n+1} \rangle = v . \quad (30.154)$$

(a) Montrer que :

$$\gamma = \frac{e\mathcal{B}a^2}{2\hbar} \equiv 2\pi \frac{\mathcal{B}a^2}{2(\hbar/e)} , \quad (30.155)$$

et interpréter le résultat<sup>48</sup>.

(b) Estimer la valeur du champ  $\mathcal{B}$  pour avoir  $\gamma \sim 1$  dans les deux cas suivants :

- i. le réseau est de nature atomique ( $a \sim 1 \text{ \AA}$ ) ;
- ii. le réseau est constitué de "points quantiques" (*quantum dots*) reliés par des fils de longueur mésoscopique ( $a$  est de l'ordre du micron).

3. Il s'agit maintenant de trouver les états propres d'un électron sur le réseau.

(a) À l'aide des vecteurs  $|\phi_n\rangle$ ,  $|\phi_n^a\rangle$  et  $|\phi_n^b\rangle$ , former trois classes d'états de Bloch, notés  $|\psi_k\rangle$ ,  $|\psi_k^a\rangle$  et  $|\psi_k^b\rangle$  (justifier la réponse en montrant que les états ainsi construits satisfont bien le théorème de Bloch). Normaliser<sup>49</sup> ces états.

(b) On désigne par  $\mathcal{F}$  la transformation permettant de passer des  $|\phi\rangle$  aux  $|\psi\rangle$  :

$$|\phi\rangle \xrightarrow{\mathcal{F}} |\psi\rangle . \quad (30.156)$$

Les états  $|\psi\rangle$  sont-ils localisés ou étendus ?

(c) Calculer  $H|\psi_k\rangle$ ,  $H|\psi_k^a\rangle$  et  $H|\psi_k^b\rangle$

(d) En déduire la matrice de  $H$  sur la base  $(|\psi_k\rangle, |\psi_k^a\rangle, |\psi_k^b\rangle)$

<sup>48</sup>Le rapport  $\varphi_0 \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\hbar}{e}$  est appelé *flux élémentaire*.

<sup>49</sup>Ici comme ailleurs, on fera référence à des conditions cycliques de Born - von Kármán définies sur  $N \gg 1$  mailles élémentaires.

(e) On pose :

$$R(ka) = 2\sqrt{1 + \cos \frac{\gamma}{2} \cos \left(ka - \frac{\gamma}{2}\right)}. \quad (30.157)$$

Trouver les valeurs propres de  $H$ , que l'on notera  $\varepsilon_\alpha(k)$ ,  $\alpha = 0, \pm 1$ .

(f) Représenter la variation des  $\varepsilon_\alpha(\vec{k})$  dans la première zone de Brillouin. Comment se comparent-elles aux valeurs propres d'un motif isolé ?

(g) Que se passe-t-il pour les valeurs propres à *demi-flux*, c'est-à-dire si  $\gamma = \pi$  ?

(h) Revenant à  $\gamma$  quelconque, on pose :

$$\lambda_0 = 1 + e^{-ika}, \quad \lambda = 1 + e^{+i\gamma} e^{-ika}. \quad (30.158)$$

Former les vecteurs propres normalisés  $|\Psi_{k,\alpha}\rangle$  correspondants.

(i) Inversement, exprimer  $|\psi_k\rangle$  en fonction des  $|\Psi_{k,\pm 1}\rangle$ .

**Isolant vs. conducteur ?** Dans cette sous-section, on considère l'ensemble des électrons apportés par chaque atome et on remplit les bandes conformément à la prescription habituelle pour former l'état fondamental du cristal en l'absence d'interactions entre électrons.

1. Les bandes  $\varepsilon_\alpha(k)$  sont-elles toutes dispersées ?
2. Quelle est, en fonction de  $\gamma$ , la valeur du *gap* en bord de zone ?
3. Quelle est la vitesse (moyenne)  $v_\alpha(k)$  d'un électron de Bloch dans chacune de ces bandes ?
4. Soit respectivement  $n_e$ ,  $n_e^{\#}$  et  $n_e^b$  les nombres d'électrons apportés par chaque atome situé en  $M_n$ ,  $M_n^{\#}$  et  $M_n^b$  ; discuter brièvement les propriétés de conduction à température nulle du réseau dans les cas suivants :
  - (a)  $n_e = n_e^{\#} = n_e^b = 1$  ;
  - (b)  $n_e = 3$ ,  $n_e^{\#} = n_e^b = 1$ .
5. Si  $n_e = 2$ ,  $n_e^{\#} = n_e^b = 1$ , comment varie schématiquement en fonction de  $\mathcal{B}$  la conductivité à température donnée non-nulle<sup>50</sup> ?

**Dynamique d'un paquet d'ondes** On suppose l'électron initialement situé au site  $M_{n=0}$ , dans l'état  $|\phi_{n=0}\rangle$  :

$$|\Psi(t=0)\rangle = |\phi_0\rangle ; \quad (30.159)$$

il s'agit de trouver l'état à un instant ultérieur,  $|\Psi(t)\rangle$ , et d'analyser le mouvement spatial de l'électron ainsi préparé.

<sup>50</sup>C'est un exemple d'oscillation de la magnétorésistance.

1. En raisonnant intuitivement, décrire qualitativement le mouvement attendu du paquet d'ondes.
2. Exprimer  $|\phi_n\rangle$  en fonction des  $|\psi_k\rangle$ .
3. En déduire  $|\phi_{n=0}\rangle$  en fonction des  $|\psi_k\rangle$ , puis en fonction des  $|\Psi_{k,\alpha}\rangle$ .
4. Afin de calculer commodément l'évolution, on écrit la décomposition spectrale de l'opérateur d'évolution  $\mathcal{U}(t)$  :

$$\mathcal{U}(t) = \sum_k |\Psi_{k,0}\rangle \langle \Psi_{k,0}| + \dots ; \quad (30.160)$$

achever d'écrire le second membre.

5. En déduire l'expression de l'état  $|\Psi(t)\rangle$  développé sur les  $|\psi_k\rangle$ ,  $|\psi_k^{\#}\rangle$  et  $|\psi_k^b\rangle$ .
6. Soit  $A_{00}$  l'amplitude  $\langle \phi_0 | \Psi(t) \rangle$ . Que représente la quantité  $P_0(t) \stackrel{\text{def}}{=} |A_{00}(t)|^2$  ?
7. Montrer que dans la limite  $N \rightarrow \infty$  :

$$A_{00}(t) = \frac{1}{\pi} \int_0^{+\pi} \cos \left[ \frac{vt}{\hbar} R(x) \right] dx , \quad (30.161)$$

où la fonction  $R$  est définie en (30.157).

8. Comment varie  $P_0(t)$  aux petits temps ? Pourrait-on *a priori* observer l'effet Zénon ?
9. L'amplitude  $A_{00}(t)$  s'écrit aussi :

$$A_{00}(t) = \Re I(\tau) , \quad I(\tau) = \frac{1}{\pi} \int_0^{+\pi} e^{i\tau R(x)} dx , \quad \tau = \frac{vt}{\hbar} . \quad (30.162)$$

À l'aide d'un argument de phase stationnaire<sup>51</sup> on peut montrer que, pour  $\tau \gg 1$  :

$$\int_0^{+\pi} e^{i\tau R(x)} dx \simeq \eta \sqrt{\frac{2\pi}{\tau}} \sum_j \frac{1}{\sqrt{-iR''(x_j)}} e^{i\tau R(x_j)} ; \quad (30.163)$$

$x_j$  désigne un *extremum* de  $R(x)$  et  $\eta$  vaut 1 ou  $\frac{1}{2}$  selon que  $x_j$  est dans l'intervalle  $]0, \pi[$  ou à une extrémité. Le symbole  $\sqrt{z}$  désigne la branche de la racine carrée qui prend des valeurs réelles positives sur le demi-axe réel positif.

En déduire que pour  $t \gg \frac{\hbar}{v}$  et si  $0 \leq \gamma < \pi$  :

$$P_0(t) \simeq \frac{1}{4\pi\tau \cos(\gamma/2)} \left\{ \sum_{j=0,1} \sqrt{R_j} \cos \left[ \frac{vt}{\hbar} R_j - (-1)^j \frac{\pi}{4} \right] \right\}^2 , \quad (30.164)$$

où  $R_j \stackrel{\text{def}}{=} 2\sqrt{1 + (-1)^j \cos \frac{\gamma}{2}}$ . Commenter ce résultat. Dans quelle mesure confirmerait-il la prévision intuitive de la question 1 ci-dessus ?

<sup>51</sup> Il s'agit plus généralement d'une méthode de col (*saddle-point method*).

À titre de divertissement (!?), il est vivement suggéré d'une part d'établir la formule (30.163), d'autre part de comparer numériquement l'expression (30.164) au résultat exact obtenu par quadrature (numérique) de l'expression (30.161).

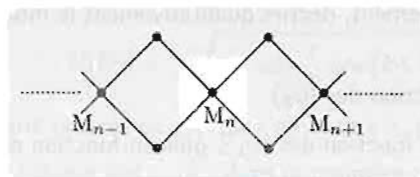


Figure 30.51: Vue d'artiste (!) de la cage de confinement d'un électron pour le cas de demi-flux ( $\gamma = \pi$ ).

10. L'expression (30.164) n'a pas de sens pour  $\gamma = \pi$  (demi-flux), une valeur pour laquelle un phénomène remarquable se produit.
- Trouver  $P_0(t)$  pour  $\gamma = \pi$ .
  - En déduire qu'à demi-flux l'électron reste *confiné*, tout en *respirant*.
  - Écrire explicitement l'expression de  $|\Psi(t)\rangle$ .
  - En déduire que l'électron oscille entre le site  $M_0$  et la couronne formée par ses plus proches voisins : on peut ainsi dire que<sup>52</sup> *l'électron est enfermé dans une cage*.
  - Que représente la figure 30.52 ? Commenter.
  - Soit  $A_0$  l'amplitude de probabilité en champ nul pour aller d'un atome à l'un de ses plus proches voisins. Expliquer le confinement à demi-flux en combinant les amplitudes des chemins possibles conduisant de  $M_n$  à  $M_{n+1}$ .

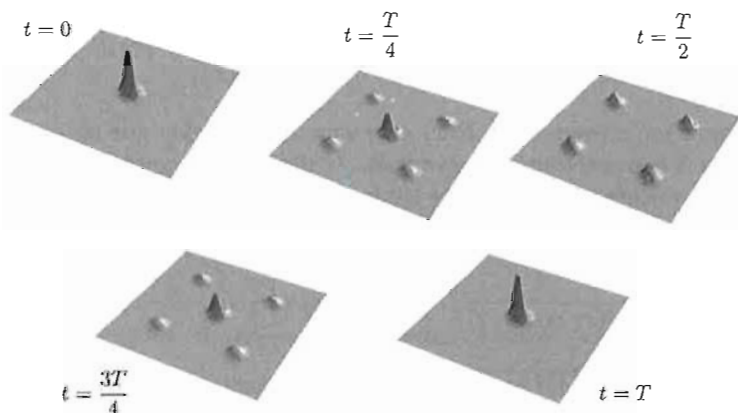


Figure 30.52: Que représentent ces dessins (identifier  $T$ ) ?

<sup>52</sup>Un tel domaine réservé est appelé *cage de Aharonov-Bohm*.

## Effet des interactions entre deux électrons

Les derniers résultats montrent qu'il existe un confinement – surprenant – aux valeurs demi-entières du flux réduit. Un point important est de savoir si cet effet de *localisation* est robuste et résiste à d'autres effets inévitables, comme l'interaction entre électrons. Dans toute cette section, on suppose que deux électrons sont déposés sur le réseau et interagissent entre eux.

Afin de modéliser le plus simplement possible leur répulsion, on choisit une interaction à *la* Hubbard : si les deux électrons ont des spins opposés *et* s'ils sont sur le même site, ils se repoussent avec l'énergie  $U > 0$  ; dans tous les autres cas, les deux électrons ne se voient pas (classiquement parlant). Formellement, le Hamiltonien des deux électrons s'écrit :

$$\mathcal{H} = H_1 + H_2 + H_{\text{int}} \quad (30.165)$$

**Propriétés générales du problème en interaction** Il s'agit de discuter sommairement le cadre général du problème des deux électrons en interaction, avec très peu de calculs.

1. Commenter brièvement ce choix pour  $H_{\text{int}}$ .
2. Dans cette question, on ignore le spin.
  - (a) Soit  $|\Psi_{k, \alpha}\rangle$  ( $\alpha = 0, \pm 1$ ) l'un quelconque des états obtenus dans la théorie à une particule (voir première partie) ;  $\mathcal{T}_n$  désignant l'opérateur de translation tel que  $\mathcal{T}_n f(x) = f(x - na)$ ,  $\forall f(x)$ , combien vaut  $\mathcal{T}_n |\Psi_{k, \alpha}\rangle$  ?
  - (b) Soit l'état à deux particules  $|\Psi_{k, \alpha}\rangle \otimes |\Psi_{k', \alpha'}\rangle \equiv |k, \alpha, k', \alpha'\rangle$ . Combien vaut  $\mathcal{T}_n |k, \alpha, k', \alpha'\rangle$  ?
  - (c) Le Hamiltonien  $\mathcal{H}$  défini en (30.165) est-il invariant par les translations du réseau ?
  - (d) Indépendamment du spin, les états à deux particules peuvent être cherchés comme des combinaisons linéaires des  $|k, \alpha, k', \alpha'\rangle$ . Expliquer pourquoi  $\mathcal{H}$  ne couple entre eux que des états ayant la même valeur pour la somme  $k + k' \equiv K$ .
  - (e) Quel sens physique peut-on attribuer à  $K$  ? Commenter en utilisant l'image d'une collision entre deux particules ayant des impulsions données et interagissant entre elles par un terme de contact.
3. Quelles sont les valeurs du spin total ?
4. Que se passe-t-il pour les états triplets ?
5. Avec deux orbitales quelconques  $f$  et  $g$ , on peut former les états  $|f\rangle \otimes |g\rangle \equiv |fg\rangle$ . Écrire la partie d'espace de l'état singulet construit avec ces deux orbitales (distinguer les deux cas  $f \neq g$  et  $f = g$ ). Un tel état est noté généralement  $|fg\rangle_S$  dans la suite.

**Étude détaillée du cas  $\gamma = \pi$**  La question étant de savoir si la localisation spectaculaire à demi-flux persiste en présence d'interaction, on choisit strictement  $\gamma = \pi$  dans toute la suite. Dans cette situation particulière, chaque électron préparé dans sa cage a envie d'y rester confiné, mais la répulsion de l'autre a plutôt tendance à l'en expulser : le point est donc de voir si la répulsion rend la localisation impossible ou si celle-ci est assez robuste pour se maintenir malgré tout. Techniquement, ce qu'il faut établir est l'existence ou l'inexistence, en présence de l'interaction, d'une dispersion pour les énergies d'une paire d'électrons.

1. Écrire précisément les vecteurs propres  $|\Psi_{k,\alpha}\rangle$  pour  $\gamma = \pi$ .
2. Effectuer la transformation  $\mathcal{F}^{-1}$  (voir (30.156)) sur les  $|\Psi_{k,\alpha}\rangle$  pour construire des états  $|\Phi_{n,\alpha}\rangle$  :

$$|\Psi_{k,\alpha}\rangle \xrightarrow{\mathcal{F}^{-1}} |\Phi_{n,\alpha}\rangle . \quad (30.166)$$

- (a) Quelle est la nature des états  $|\Phi_{n,\alpha}\rangle$  ?
  - (b) Faire des figures d'un fragment de réseau où sont portés (à un facteur près) les coefficients des  $|\Phi_{n,\alpha}\rangle$  développés sur les  $|\phi_n\rangle$ ,  $|\phi_n^{\#}\rangle$  et  $|\phi_n^b\rangle$ .
3. Compte tenu de la conservation de l'impulsion totale lors d'une collision entre deux électrons, on introduit les fonctions d'espace (singulet) correspondant à une impulsion totale donnée,  $K$  :

$$|\chi_L(K, \alpha, \alpha')\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{iKna} |\Phi_{n,\alpha} \Phi_{n+L,\alpha'}\rangle_S \quad (30.167)$$

$L \in \mathbb{Z}$  désigne la distance en unités  $a$  des deux électrons dans l'état  $|\chi_L(K, \alpha, \alpha')\rangle$ . Clairement, si  $L \geq 2$ , l'interaction de contact choisie est sans effet et les états  $|\chi_L\rangle$  sont propres de  $\mathcal{H}$ , avec une énergie propre qui est la simple somme  $\varepsilon_{\alpha} + \varepsilon_{\alpha'}$ .

Seuls importent donc les états  $L = 0, 1$ . On peut en fait montrer que  $\mathcal{H}$  ne couple pas<sup>53</sup>  $|\chi_{L=0}\rangle$  et  $|\chi_{L=1}\rangle$ , en raison des phases particulières qui apparaissent dans la définition des  $|\Phi_{n,\alpha}\rangle$ . Dans la suite, on se borne à étudier le mouvement d'une paire "liée"  $L = 0$  : la question posée se réduit à la possibilité de la cohabitation de deux électrons au sein d'une même cage en présence d'interaction.

- (a)  $K$  étant fixé, quelle est la dimension du sous-espace engendré par les vecteurs  $|\chi_0(K, \alpha, \alpha')\rangle$  a priori couplés entre eux par  $\mathcal{H}$  ?
- (b) Un calcul laborieux mais sans aucune difficulté permet d'établir le polynôme caractéristique fixant les valeurs propres  $\varepsilon$ . Elles sont données par :

$$P(\varepsilon; v, U, K) \stackrel{\text{def}}{=} \varepsilon^6 - 2U\varepsilon^5 + (U^2 - 20v^2)\varepsilon^4 + 28v^2U\varepsilon^3 + 8v^2(8v^2 - U^2)\varepsilon^2 - 8v^4U(7 + 3 \cos Ka)\varepsilon + 8v^4U^2(1 + \cos Ka) = 0 \quad (30.168)$$

*A priori*, que peut-on dire à propos de la dispersion des valeurs propres ?

<sup>53</sup>Au total, on peut dire que "L est un bon nombre quantique".



Dans un deuxième temps, on examinera la robustesse de cette localisation quand deux électrons interagissent entre eux. On verra que, dans un modèle de Hubbard, la localisation ne résiste pas à la répulsion entre électrons, chaque électron expulsant l'autre de la cage où on voudrait les confiner.

Le site  $M_n$  a pour abscisse  $na$  ( $n \in \mathbb{Z}$ ). Sur chaque site, on introduit une même fonction atomique  $\phi$ , normalisée et de faible extension spatiale ; on note  $\phi_n$ ,  $\phi_n^{\sharp}$  et  $\phi_n^{\flat}$  les fonctions centrées respectivement en  $M_n^{\sharp}$ ,  $M_n$  et  $M_n^{\flat}$ .

### États et dynamique d'un électron sur le réseau

**Étude d'un motif** Pour simplifier, on note  $\phi$ ,  $\phi^{\sharp}$  et  $\phi^{\flat}$  les trois orbitales définies sur les trois atomes d'un motif unique. Dans cette sous-section,  $H_m$  désigne le Hamiltonien d'un électron situé dans ce motif isolé.

1.  $\mathcal{S}$  désigne l'opérateur associé à la symétrie par rapport à l'axe horizontal passant par le point  $M$ .
  - (a) L'opération géométrique associée à  $\mathcal{S}$  étant une symétrie,  $H_m$  commute avec  $\mathcal{S} : [H_m, \mathcal{S}] = 0$ .
  - (b) Comme  $\mathcal{S}^2 = \mathbf{1}$  et en vertu du théorème de Cayley - Hamilton, les valeurs propres de  $\mathcal{S}$  sont  $\pm 1$ .
  - (c) On cherche  $|a\rangle$  tel  $\mathcal{S}|a\rangle = -|a\rangle$  ; de toute évidence,  $|a\rangle = |\phi^{\sharp}\rangle - |\phi^{\flat}\rangle$ , à une phase près.
  - (d) Les deux autres vecteurs propres de  $\mathcal{S}$  étant orthogonaux à  $|a\rangle$ , ils sont de la forme  $|\phi\rangle + \lambda(|\phi^{\sharp}\rangle + |\phi^{\flat}\rangle)$  ; visiblement invariants par  $\mathcal{S}$ , ils correspondent à la valeur propre  $+1$  de  $\mathcal{S}$ .
  - (e) Le sous-espace orthogonal à  $|a\rangle$  correspondant à une valeur propre  $+1$ , tout élément de matrice de  $H$  entre  $|a\rangle$  et ce sous-espace est forcément nul :  $|a\rangle$  est donc aussi propre de  $H_m$ .
2. Compte tenu des définitions données dans l'énoncé, la matrice de  $H_m$  sur la base ordonnée  $(|\phi\rangle, |\phi^{\sharp}\rangle, |\phi^{\flat}\rangle)$  est :

$$H_m \rightarrow \begin{bmatrix} 0 & v & v \\ v & 0 & 0 \\ v & 0 & 0 \end{bmatrix} .$$

- (a) L'équation caractéristique est :

$$\begin{vmatrix} -E & v & v \\ v & -E & 0 \\ v & 0 & -E \end{vmatrix} = 0 \iff -E^3 + 2v^2E = 0 ,$$

dont les solutions sont  $E = 0, \pm\sqrt{2}v$ .

(b) Les vecteurs propres normalisés correspondants sont :

$$|E = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\phi^{\sharp}\rangle - |\phi^{\flat}\rangle) \quad |E = \pm\sqrt{2}v\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\phi\rangle \pm \frac{1}{\sqrt{2}}(|\phi^{\sharp}\rangle + |\phi^{\flat}\rangle)]$$

**États électroniques du réseau en présence d'un champ magnétique** Pour une particule de masse  $m$  et de charge  $q$  en présence d'un champ magnétique  $\vec{B}$ , le Lagrangien est  $L = \frac{1}{2}m\vec{v}^2 + q\vec{A}\cdot\vec{v}$ .

1. Selon la prescription de Feynman, on admet que le propagateur quantique s'obtient en sommant sur tous les chemins possibles l'exponentielle de l'action,  $e^{\frac{i}{\hbar}\int L dt}$ .

(a) Par rapport à la situation en l'absence de champ magnétique, le facteur additionnel est :

$$e^{\frac{iq}{\hbar}\int_{t_0}^t \vec{A}\cdot\vec{v} dt'} = e^{\frac{iq}{\hbar}\int_{M_0}^{M_t} \vec{A}\cdot d\vec{l}}$$

(b) Par un changement de jauge  $\vec{A}' = \vec{A} + \vec{\nabla}f$ , ce facteur devient :

$$e^{\frac{iq}{\hbar}\int_{M_0}^{M_t} \vec{A}'\cdot d\vec{l}} = e^{\frac{iq}{\hbar}\int_{M_0}^{M_t} (\vec{A} + \vec{\nabla}f)\cdot d\vec{l}}$$

ce qui produit le facteur supplémentaire  $e^{\frac{iq}{\hbar}[f(M_t) - f(M_0)]}$  : à ce stade, il n'y a donc pas invariance de jauge.

(c) Si l'intégrale curviligne est prise sur un circuit fermé, le facteur supplémentaire est évidemment nul.

2. (a) Pour le réseau traité en liaisons fortes, le facteur invariant de jauge relatif à une plaquette de surface  $\frac{a^2}{2}$  implique l'intégrale :

$$\int_{\text{plaquette}} \vec{A}\cdot d\vec{l} = \iint (\vec{\nabla} \times \vec{A})\cdot d\vec{S} = \iint \vec{B}\cdot d\vec{S} = \mathcal{B} \times \frac{a^2}{2};$$

désignant par ABCD les sommets d'une plaquette, la phase du facteur de Feynman est la somme des intégrales sur chacun des quatre côtés ; comme un choix astucieux de jauge permet d'annuler la contribution venant de trois des quatre côtés, la phase totale se reporte exclusivement sur l'amplitude relative à un lien de la plaquette, par exemple celui reliant  $M_n^b$  à  $M_{n+1}$  ; la notant  $\gamma$ , on a ainsi :

$$\gamma = \frac{e\mathcal{B}a^2}{2\hbar} = 2\pi \frac{(\mathcal{B}a^2)/2}{h/e} \equiv 2\pi \frac{\phi}{\phi_0}$$

et  $\langle \phi_{n+1} | H | \phi_n^b \rangle = v e^{i\gamma}$ ,  $\langle \phi_n | H | \phi_n^b \rangle = \langle \phi_n | H | \phi_n^{\sharp} \rangle = \langle \phi_n^{\sharp} | H | \phi_{n+1} \rangle = v$ . La phase  $\gamma$  est ainsi simplement donnée par le rapport entre le flux du champ à travers une plaquette et le flux élémentaire  $\phi_0 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{h}{e}$ .

(b) Pour avoir  $\gamma \sim 1$ , il faut  $\mathcal{B}a^2 \sim \frac{2\hbar}{|e|} \simeq 1,3 \times 10^{-15}$  MKS.

- i. Avec un réseau de nature atomique ( $a \sim 1 \text{ \AA}$ ),  $\gamma \sim 1$  exigerait  $\mathcal{B} \sim 10^5 \text{ T} \dots$   
 ii. Au contraire, avec des "points quantiques",  $a$  est de l'ordre du micron, cette condition est facilement réalisable puisqu'elle demande  $\mathcal{B} \sim 10^{-3} \text{ T}$ .
3. Les états propres d'un électron sur le réseau se construisent en conformité avec le théorème de Bloch, le cadre de travail étant ici celui des liaisons fortes.

- (a) On peut de fait former trois classes d'états de Bloch, en prenant successivement les trois types d'orbitales localisées :

$$|\psi_k\rangle = C \sum_n e^{ikna} |\phi_n\rangle, \quad |\psi_k^{\# \text{ou} b}\rangle = C^{\# \text{ou} b} \sum_n e^{ikna} |\phi_n^{\# \text{ou} b}\rangle.$$

Ces états satisfont bien le théorème de Bloch. Par exemple, avec l'opérateur de translation  $\mathcal{T}(pa)$ , on a :

$$\mathcal{T}(pa)|\psi_k\rangle = C \sum_n e^{ikna} \mathcal{T}(pa)|\phi_n\rangle = C \sum_n e^{ikna} |\phi_{n+p}\rangle;$$

un simple glissement d'indice muet donne alors  $\mathcal{T}(pa)|\psi_k\rangle = e^{-ikpa}|\psi_k\rangle$ , qui est l'une des écritures du théorème de Bloch (voir éqs. (II-30.5) et (II-30.8)). Avec des conditions cycliques à  $N$  mailles, toutes les constantes de normalisation sont égales à  $\frac{1}{\sqrt{N}}$ .

- (b) Les états  $|\psi\rangle$  obtenus des  $|\phi\rangle$  par la transformation  $\mathcal{F}$  sont visiblement étendus ; en particulier, leur module est inchangé quand on leur applique n'importe quelle translation du réseau.
- (c) On a :

$$\begin{aligned} H|\psi_k\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikna} H|\phi_n\rangle = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikna} (v|\phi_n^{\#}\rangle + v|\phi_n^b\rangle + v|\phi_{n-1}^{\#}\rangle + ve^{-i\gamma}|\phi_{n-1}^b\rangle) = \\ &= v(|\psi_k^{\#}\rangle + |\psi_k^b\rangle + e^{ika}|\psi_k^{\#}\rangle + e^{-i\gamma}e^{ika}|\psi_k^b\rangle). \end{aligned}$$

On trouve de même :

$$\begin{aligned} H|\psi_k^{\#}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikna} (v|\phi_n\rangle + v|\phi_{n+1}\rangle) = v(|\psi_k\rangle + e^{-ika}|\psi_k\rangle), \\ H|\psi_k^b\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikna} (ve^{i\gamma}|\phi_{n+1}\rangle + v|\phi_n\rangle) = v(e^{-ika}e^{i\gamma}|\psi_k\rangle + |\psi_k\rangle). \end{aligned}$$

- (d) En conséquence, la matrice de  $H$  sur la base  $(|\psi_k\rangle, |\psi_k^{\#}\rangle, |\psi_k^b\rangle)$  est :

$$H \rightarrow \begin{bmatrix} 0 & 1 + e^{-ika} & 1 + e^{-ika} e^{i\gamma} \\ 1 + e^{ika} & 0 & 0 \\ 1 + e^{ika} e^{-i\gamma} & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

(e) L'équation donnant le spectre  $\{\varepsilon\}$  de  $H$  est :

$$\varepsilon[\varepsilon^2 - 2v^2[2 + \cos ka + \cos(ka - \gamma)]] = 0 ,$$

d'où les valeurs propres :

$$\varepsilon_0 = 0 \quad \varepsilon_{\pm} = \pm 2v \sqrt{1 + \cos \frac{\gamma}{2} \cos \left(ka - \frac{\gamma}{2}\right)}$$

Les valeurs propres sont  $\frac{2\pi}{a}$ -périodiques en  $k$  de sorte que le déphasage  $\frac{\gamma}{2}$  est inessentiel. En général, on a :

$$\varepsilon_{\alpha} = \pm \alpha v R(ka) \quad R(ka) \stackrel{\text{def}}{=} 2 \sqrt{1 + \cos \frac{\gamma}{2} \cos \left(ka - \frac{\gamma}{2}\right)} \quad \alpha = 0, \pm 1$$

(f) Les  $\varepsilon_{\alpha}(\vec{k})$  varient comme indiqué sur la fig. 30.53. La bande  $\varepsilon_0$  n'est pas dispersée ; les valeurs extrémales des  $\varepsilon_{\pm}$  sont  $\pm 2v \sqrt{1 \pm \cos \frac{\gamma}{2}}$ . Les valeurs propres d'un motif isolé sont  $0, \pm \sqrt{2}v$  : comme toujours, la possibilité de saut d'un site à l'autre induit une dispersion des énergies autour des valeurs atomiques.

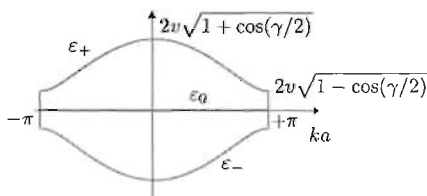


Figure 30.53: Valeurs propres  $\varepsilon_{\pm}$  en fonction de  $k$  ( $-\pi < \gamma < \pi$ ).

(g) À *demi-flux*,  $\gamma = \pi$ , le facteur  $\cos \frac{\gamma}{2}$  s'annule, et toutes les bandes deviennent plates :

$$\text{À demi-flux : } \varepsilon_{\alpha} = 2\alpha v \quad (\alpha = 0, \pm 1)$$

(h) Avec les notations  $\lambda_0 \stackrel{\text{def}}{=} 1 + e^{-ika}$ ,  $\lambda = 1 + e^{+i\gamma} e^{-ika}$ , la matrice de  $H$  est :

$$H \rightarrow \begin{bmatrix} 0 & \lambda_0 & \lambda \\ \lambda_0^* & 0 & 0 \\ \lambda^* & 0 & 0 \end{bmatrix} .$$

Notant  $c|\psi_k\rangle + c^{\sharp}|\psi_k^{\sharp}\rangle + c^b|\psi_k^b\rangle$  les vecteurs propres, il vient :

i.  $\varepsilon_0 : \lambda_0 c^{\sharp} + \lambda c^b = 0$ ,  $\lambda_0^* c = 0$ , d'où  $c = 0$  et  $\frac{c^{\sharp}}{\lambda} = \frac{c^b}{-\lambda_0}$  et le vecteur propre associé à  $\varepsilon_0 = 0$  :  $|\Psi_{k,0}\rangle = C(\lambda|\psi_k^{\sharp}\rangle - \lambda_0|\psi_k^b\rangle)$ ; la constante de

normalisation  $C$  est telle que  $|C|^2(|\lambda_0|^2 + |\lambda|^2) = 1$ , de sorte que le vecteur propre normalisé est :

$$|\Psi_{k,0}\rangle = \frac{1}{R}(\lambda|\psi_k^{\#}\rangle - \lambda_0|\psi_k^b\rangle)$$

ii. Pour la valeur propre  $\varepsilon_\alpha$ , on a :

$$-\alpha Rc + \lambda_0 c^{\#} + \lambda c^b = 0, \quad \lambda_0^* c - \alpha Rc^{\#} = 0, \quad \lambda^* c - \alpha Rc^b = 0;$$

les deux dernières égalités donnent  $c^{\#} = \frac{\lambda_0^*}{\alpha R} C'$ ,  $c^b = \frac{\lambda^*}{\alpha R} C'$ , avec :

$$|C'|^2 \left[ 1 + \frac{1}{R^2} (|\lambda_0|^2 + |\lambda|^2) \right] = 1 \iff C' = \frac{1}{\sqrt{2}},$$

d'où les vecteurs propres ( $\alpha = \pm 1$ ) :

$$|\Psi_{k,\alpha}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |\psi_k\rangle + \frac{\alpha}{R} (\lambda_0^* |\psi_k^{\#}\rangle + \lambda^* |\psi_k^b\rangle) \right]$$

(i) Inversement, on a :

$$|\psi_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Psi_{k,+1}\rangle - |\Psi_{k,-1}\rangle)$$

**Isolant vs. conducteur ?** Il s'agit ici, formant l'état fondamental du cristal dans une théorie supposée à une particule, de discuter les propriétés de conduction en suivant les arguments classiques.

1. Seules les bandes  $\varepsilon_{\pm 1}(k)$  sont dispersées ; la bande  $\varepsilon_0$  est plate.
2. Le *gap*  $E_{\text{gap}}$  est le minimum de  $|\varepsilon_0 - \varepsilon_{\pm}|$ , soit  $2v\sqrt{1 - \cos \frac{\gamma}{2}}$ , qui est de la forme :

$$E_{\text{gap}}(\mathcal{B}) = 2v\sqrt{1 - \cos(2\pi\mathcal{B}/\mathcal{B}_0)}$$

3. La vitesse (moyenne)  $v_\alpha(k)$  d'un électron dans la bande  $\varepsilon_\alpha$  est  $\hbar^{-1} \frac{d\varepsilon_\alpha}{dk}$  (voir éq. (II-30.67)). Elle est nulle pour  $\varepsilon_0$  ; pour les autres bandes :

$$v_\alpha(k) = -\alpha \frac{av}{\hbar} \cos \frac{\gamma}{2} \frac{\sin(ka - \frac{\gamma}{2})}{\sqrt{1 + \cos \frac{\gamma}{2} \cos(ka - \frac{\gamma}{2})}}$$

4. (a) avec  $n_e = n_e^{\#} = n_e^b = 1$ , il y a trois électrons par maille élémentaire. À température nulle, la bande inférieure  $\varepsilon_{-1}$  est pleine, et la bande  $\varepsilon_0$  est à moitié pleine/vide. Toutefois, comme elle est plate (pas de dispersion), le solide est *isolant*, un champ électrique ne pouvant pas faire gagner de l'énergie à un électron.

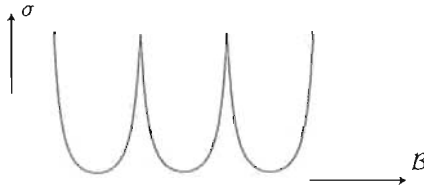


Figure 30.54: Allure schématique de la variation de la conductivité en fonction du champ magnétique quand  $n_e = 2$ ,  $n_e^{\sharp} = n_e^{\flat} = 1$ .

(b) Avec  $n_e = 3$ ,  $n_e^{\sharp} = n_e^{\flat} = 1$ , il y a 5 électrons par maille, donnant un remplissage total pour  $\varepsilon_{-1}$  et pour  $\varepsilon_0$ , alors que la bande supérieure  $\varepsilon_{+1}$  est à moitié pleine/vide : le solide est conducteur à température nulle.

5. Quand  $n_e = 2$ ,  $n_e^{\sharp} = n_e^{\flat} = 1$ , les deux bandes  $\varepsilon_{-1}$  et  $\varepsilon_0$  sont pleines ; en champ fini, le solide est isolant, ou en fait plutôt un semi-conducteur, puisque le *gap* est alors petit. Comme le *gap* est une fonction périodique du champ magnétique  $\mathcal{B}$ , il en va de même de la conductivité, qui varie comme illustré schématiquement sur la figure 30.54.

**Dynamique d'un paquet d'ondes** Il s'agit de trouver l'état  $|\Psi(t)\rangle$  à l'instant  $t$ , l'électron ayant été préparé dans l'état  $|\phi_{n=0}\rangle$ , et de l'analyser.

1. Les amplitudes de passage d'un site à ses voisins étant non nulles, on s'attend à ce que le paquet d'ondes initial se dilue dans la chaîne au cours du temps.
2. La transformation inverse  $\mathcal{F}^{-1}$  s'obtient à vue en jouant avec l'unitarité :

$$|\phi_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-inka} |\psi_k\rangle . \quad (30.171)$$

3. On en déduit  $|\phi_{n=0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k |\psi_k\rangle$ , puis :

$$|\phi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_k (|\Psi_{k,+1}\rangle - |\Psi_{k,-1}\rangle)$$

4. L'opérateur d'évolution  $\mathcal{U}(t)$  se décompose sur les états propres de  $H$  :

$$\begin{aligned} \mathcal{U}(t) = \sum_k \left[ |\Psi_{k,0}\rangle \langle \Psi_{k,0}| + e^{\frac{i}{\hbar} \varepsilon_{+1}(k)t} |\Psi_{k,+1}\rangle \langle \Psi_{k,+1}| + e^{\frac{i}{\hbar} \varepsilon_{-1}(k)t} |\Psi_{k,-1}\rangle \langle \Psi_{k,-1}| \right] = \\ \sum_k \left[ |\Psi_{k,0}\rangle \langle \Psi_{k,0}| + \left| \sum_{\alpha=\pm 1} e^{\frac{i}{\hbar} \alpha v R(ka)t} |\Psi_{k,\alpha}\rangle \langle \Psi_{k,\alpha}| \right] . \end{aligned}$$

5. L'état  $|\Psi(t)\rangle$  est égal à  $\mathcal{U}(t)|\Psi(0)\rangle$ , soit :

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_k \left[ |\Psi_{k,0}\rangle \langle \Psi_{k,0} | + \sum_{\alpha=\pm 1} e^{\frac{i}{\hbar} \alpha v R(ka)t} |\Psi_{k,\alpha}\rangle \langle \Psi_{k,\alpha} | \right] |\phi_0\rangle .$$

Le produit scalaire  $\langle \Psi_{k,0} | \phi_0 \rangle$  est nul ; par ailleurs :

$$\langle \Psi_{k,\alpha} | \phi_0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k'} \langle \Psi_{k,\alpha} | \psi_{k'} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k'} \delta_{kk'} \frac{\alpha}{\sqrt{2}} = \frac{\alpha}{\sqrt{2N}} ,$$

d'où  $|\Psi(t)\rangle = \frac{\alpha}{\sqrt{2N}} \sum_k \sum_{\alpha=\pm 1} e^{\frac{i}{\hbar} \alpha v R(ka)t} |\Psi_{k,\alpha}\rangle$ . Développant les exponentielles par les formules d'Euler, on obtient finalement :

$$|\Psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \left[ \cos \frac{vtR(ka)}{\hbar} |\psi_k\rangle - \frac{i}{R(ka)} \sin \frac{vtR(ka)}{\hbar} (\lambda_0^* |\psi_k^\# \rangle + \lambda^* |\psi_k^b \rangle) \right]$$

(30.172)

6.  $P_0(t) \stackrel{\text{def}}{=} |A_{00}(t)|^2$  est la probabilité pour que l'électron étant en  $n = 0$  au départ, on l'y retrouve à l'instant  $t$ .

7. Comme  $\langle \phi_0 | \psi_k \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}}$ , et d'après les résultats ci-dessus, l'amplitude est égale à :

$$A_{00}(t) = \frac{1}{N} \sum_k \cos \frac{vtR(ka)}{\hbar} .$$

Dans la limite  $N \rightarrow \infty$ , la somme devient une intégrale, l'élément différentiel s'obtenant par  $\delta k = \frac{2\pi}{Na}$  ; posant de plus  $ka - \frac{\gamma}{2} = x$ , on obtient :

$$A_{00}(t) = \frac{1}{\pi} \int_0^{+\pi} \cos \left[ 2 \frac{vt}{\hbar} \sqrt{1 - \cos \frac{\gamma}{2} \cos x} \right] dx$$

(30.173)

8. Avec  $\tau \stackrel{\text{def}}{=} \frac{vt}{\hbar}$  et  $\tau \ll 1$ , il vient :

$$A_{00}(t) = \frac{1}{\pi} \int_0^{+\pi} \left[ 1 - 2\tau^2 (1 - \cos \frac{\gamma}{2} \cos x) + \dots \right] dx \simeq 1 - 2\tau^2 ,$$

d'où  $P_0(t) \simeq 1 - 4\tau^2$  :  $P_0(t)$  s'écarte donc quadratiquement de sa valeur de départ, ce qui rend *a priori* possible l'effet Zénon (voir Tome II, p. 919), et son observation si cette phase de déclin quadratique est assez longue relativement à une échelle de temps expérimentalement accessible.

9. L'intégrale  $I(\tau)$  est :  $I(\tau) = \frac{1}{\pi} \int_0^{+\pi} e^{2i\tau\sqrt{1+\mu\cos x}} dx \equiv \frac{1}{\pi} \int_0^{+\pi} e^{iTf(x)} dx$ ,  $\mu = \cos \frac{\gamma}{2}$ . S'agissant de trouver le comportement de  $I(\tau)$  pour  $\tau \gg 1$ , la méthode standard consiste à chercher le(s) point(s) où la phase est stationnaire. Les extrema de  $f(x)$  sont en  $x = j\pi$  ( $j \in \mathbb{Z}$ ) ; au voisinage de ces points, on a :

$$f(x) = f(j\pi) + \frac{1}{2} \frac{\mu(-1)^{j+1}}{2\sqrt{1+(-1)^j\mu}} (x - j\pi)^2 + \dots$$

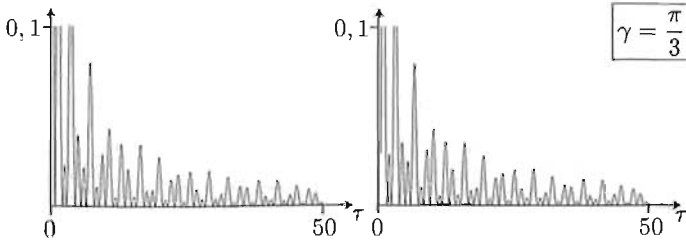


Figure 30.55: Variation de la probabilité  $P_0(t)$  en fonction du temps pour  $\gamma = \frac{\pi}{3}$ . À gauche : tracé exact par intégration numérique ; à droite, tracé de l'expression approchée (30.174), valide aux grands temps. Noter que l'approximation de la phase stationnaire est très bonne.

Reportant ce développement dans l'exponentielle, on obtient :

$$I(\tau) \simeq \frac{1}{\pi} \sum_{j=0,1} e^{iTf(j\pi)} \int_0^{+\pi} e^{i\mu T \frac{(-1)^{j+1}}{4\sqrt{1+(-1)^j\mu}} (x-j\pi)^2} dx .$$

En utilisant  $\int_0^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2}\sqrt{\pi} a^{-1/2}$ ,  $-\pi < \text{Arg } a < +\pi$ , chaque intégrale de la somme ci-dessus est à peu près égale à  $\frac{1}{2} \sqrt{\frac{4\pi\sqrt{1+(-1)^j\mu}}{(-1)^j i\mu T}}$ , d'où, pour  $\tau \gg 1$  :

$$A_{00}(t) \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi\tau \cos \frac{\gamma}{2}}} \Re \left[ (1+\mu)^{1/4} e^{i(\tau\sqrt{1+\mu} - \frac{\pi}{4})} + (1-\mu)^{1/4} e^{i(\tau\sqrt{1-\mu} + \frac{\pi}{4})} \right]$$

et finalement :

$$P_0(t) \simeq \frac{\hbar}{2\pi v t \cos(\gamma/2)} \left\{ \sum_{j=0,1} R_j^{1/2} \cos \left[ \frac{vt}{\hbar} R_j - (-1)^j \frac{\pi}{4} \right] \right\}^2 \quad (30.174)$$

avec  $R_j \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{1+(-1)^j \cos \frac{\gamma}{2}}$ . Ce résultat montre que la probabilité de trouver l'électron sur son site de départ tend vers zéro quand  $t \rightarrow +\infty$ , confirmant l'idée intuitive suivant laquelle l'excitation localisée se dilue le long de la chaîne au cours du temps.

10. L'expression asymptotique de  $P_0(t)$  n'a visiblement pas de sens pour  $\gamma = \pi$  (demi-flux), une valeur pour laquelle un phénomène remarquable se produit, comme on va le voir.

(a) Quand  $\gamma = \pi$ , la fonction  $R(ka)$  est constante et vaut 2 ; l'expression (30.173) de l'amplitude donne immédiatement :

$$\gamma = \pi : P_0(t) = \cos^2 \frac{2vt}{\hbar}$$

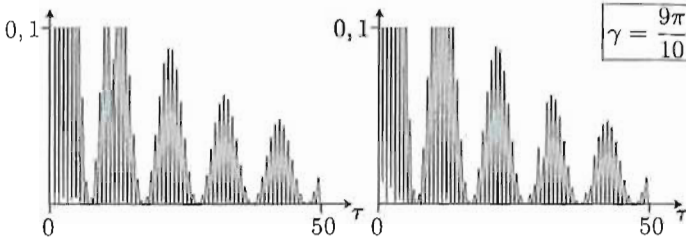


Figure 30.56: Identique à la figure 30.55 pour  $\gamma = \frac{9\pi}{10}$ . Noter que l'approximation de la phase stationnaire est encore très bonne. Pour cette valeur de  $\gamma$  proche de la valeur critique  $\pi$ , la probabilité présente des bouffées résurgentes (*revivals*) très nettes au début du mouvement tendant à reformer la localisation initiale, avant de finalement s'amortir avec une enveloppe  $\propto \frac{1}{t}$ .

- (b) Ce résultat montre qu'à demi-flux, la probabilité de retour l'origine oscille périodiquement dans le temps, avec la période  $T_\pi = \frac{\hbar}{4v}$ , attestant du fait que l'électron reste *confiné* au voisinage de son point de départ.
- (c) Pour cette valeur de  $\gamma$ , l'expression (30.172) donne :

$$|\Psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \left[ \cos \frac{2vt}{\hbar} |\psi_k\rangle - \frac{i}{2} \sin \frac{2vt}{\hbar} (\lambda_0^* |\psi_k^\# \rangle + \lambda^* |\psi_k^b \rangle) \right],$$

avec  $\lambda^* = 1 - e^{ika}$ ,  $\lambda_0^* = 1 + e^{ika}$ . Compte tenu de la relation de Fourier inverse, (30.171), le vecteur d'état est :

$$|\Psi(t)\rangle = \cos \frac{2vt}{\hbar} |\phi_0\rangle - \frac{i}{2} \sin \frac{2vt}{\hbar} (|\phi_0^\# \rangle + |\phi_{-1}^\# \rangle + |\phi_0^b \rangle - |\phi_{-1}^b \rangle)$$

- (d) Cette expression montre que, à demi-flux et à tout instant,  $|\Psi(t)\rangle$  n'a des composantes non nulles que sur le site de départ et ses quatre plus proches voisins : l'électron est bel et bien enfermé dans une cage. Pour  $t = \pi \frac{\hbar}{4v} \equiv \frac{1}{2} T_\pi$ , on a :

$$|\Psi(\frac{1}{2} T_\pi)\rangle = -\frac{i}{2} (|\phi_0^\# \rangle + |\phi_{-1}^\# \rangle + |\phi_0^b \rangle - |\phi_{-1}^b \rangle);$$

à chaque multiple impair d'une demi-période  $T_\pi$ , le site central est totalement dépeuplé et chacun de ses voisins porte une probabilité égale à  $\frac{1}{4}$ .

- (e) La figure 30.52 p. 1102 représente les probabilités sur le site central et ses quatre premiers voisins à des instants séparés d'un quart de période du mouvement strictement périodique à demi-flux.
- (f) Si  $\mathcal{A}_0$  est l'amplitude de probabilité en champ nul pour aller d'un atome à l'un de ses plus proches voisins, les valeurs des quatre amplitudes en champ fini et à demi-flux ont les valeurs indiquées sur la figure 30.57. L'amplitude de saut de  $M_n$  à  $M_{n+1}$  est donc la somme des amplitudes sur les deux chemins :

$$\mathcal{A}_{M_n \rightarrow M_{n+1}} = \mathcal{A}_{M_n M_n^\# M_{n+1}} + \mathcal{A}_{M_n M_n^b M_{n+1}} \equiv \mathcal{A}_0 \times \mathcal{A}_0 + \mathcal{A}_0 \times (-\mathcal{A}_0) = 0$$

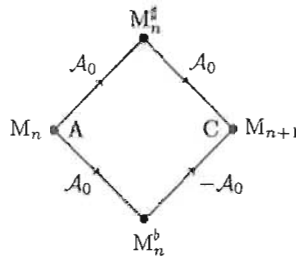


Figure 30.57: Amplitudes pour relier un site à ses voisins à demi-flux ( $\gamma = \pi$ ) : la somme des amplitudes pour aller de A à C est nulle.

### Effet des interactions entre deux électrons

Un point important est de savoir si la localisation trouvée ci-dessus à demi-flux est stable au sens où elle résiste à d'autres effets inévitables, comme l'interaction entre électrons. Dans toute cette section, on suppose que deux électrons sont déposés sur le réseau et interagissent entre eux à la Hubbard, de paramètre  $U > 0$ , leur Hamiltonien s'écrivant formellement comme en (30.165). Le terme d'interaction, qu'il n'est pas nécessaire d'explicitier pour l'instant, est effectif exclusivement pour deux électrons de spins opposés et localisés sur un même site du réseau de plaquettes.

### Propriétés générales du problème en interaction

1. L'interaction de Hubbard modélise à l'extrême le fait que, en raison du trou de Fermi, deux électrons de même spin interagissent moins fortement que deux électrons de spins contraires ; radicalisant ce constat, elle ne retient que la répulsion de deux électrons  $\uparrow$  et  $\downarrow$  situés près l'un de l'autre, c'est-à-dire ici, s'ils sont sur le même site du réseau de plaquettes.
2. Dans cette question, on ignore provisoirement le spin.
  - (a) Les états obtenus dans la théorie à une particule  $|\Psi_{k,\alpha}\rangle$  sont des combinaisons linéaires du type  $c_{k\alpha}|\psi_k\rangle + c_{k\alpha}^a|\psi_k^a\rangle + c_{k\alpha}^b|\psi_k^b\rangle$  ; chacun des vecteurs de cette combinaison acquiert le même facteur de phase  $e^{ikna}$  sous l'effet de  $\mathcal{T}_n$ , d'où :

$$\mathcal{T}_n|\Psi_{k,\alpha}\rangle = e^{ikna}|\Psi_{k,\alpha}\rangle$$

- (b) Compte tenu du dernier résultat, l'état à deux particules  $|\Psi_{k,\alpha}\rangle \otimes |\Psi_{k',\alpha'}\rangle$ , aussi noté  $|k, \alpha, k', \alpha'\rangle$ , satisfait l'égalité :

$$\mathcal{T}_n|k, \alpha, k', \alpha'\rangle = e^{i(k+k')na}|k, \alpha, k', \alpha'\rangle$$

- (c) Le Hamiltonien  $\mathcal{H}$  défini en (30.165) est évidemment invariant par les translations du réseau puisque les termes à une particule le sont, et que le terme d'interaction est invariant dans toute translation infinitésimale (homogénéité euclidienne).
- (d) Les états à deux particules définis ci-dessus sont donc propres de tout  $T_n$ , associés à la valeur propre  $e^{i(k+k')na}$  ; la commutation de  $\mathcal{H}$  avec tout  $T_n$  entraîne que  $\langle k_1, \alpha_1, k_2, \alpha_2 | [\mathcal{H}, T_n] | k'_1, \alpha'_1, k'_2, \alpha'_2 \rangle = 0$ , d'où :

$$(e^{i(k'_1+k'_2)na} - e^{i(k_1+k_2)na}) \langle k_1, \alpha_1, k_2, \alpha_2 | [\mathcal{H}, T_n] | k'_1, \alpha'_1, k'_2, \alpha'_2 \rangle = 0 ;$$

il en résulte que si  $k_1 + k_2 \neq k'_1 + k'_2$ , l'élément de matrice de  $\mathcal{H}$  est nul :  $\mathcal{H}$  ne couple que les états à deux particules ayant la même impulsion totale  $k_1 + k_2 = K = k'_1 + k'_2$ .

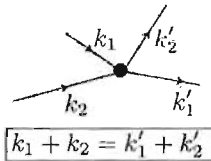


Figure 30.58: Illustration schématique de la conservation de la (quasi-)impulsion totale.

- (e) Le sens physique de cette condition est clair : l'impulsion totale est une constante du mouvement (à un vecteur du réseau réciproque près). On peut se la représenter comme la collision de deux particules en interaction, ici de contact puisque c'est le choix de Hubbard qui a été adopté.
3. Les valeurs possibles du spin total sont  $S = 0$  et  $S = 1$ .
  4. En ce qui concerne les états triplets, ils sont in affectés par l'interaction entre électrons, par définition du terme de Hubbard.
  5. La partie d'espace singulet construite avec deux orbitales  $f \neq g$  est :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [f(1)g(2) + f(2)g(1)] ,$$

puisque la partie de spin est antisymétrique dans l'échange ; si  $f = g$ , la partie d'espace est simplement  $f(1)f(2)$ .

**Étude détaillée du cas  $\gamma = \pi$**  La question est maintenant de savoir si la répulsion de deux électrons dans la même cage est capable de détruire la localisation observée à demi-flux pour chacun d'entre eux indépendamment de l'autre. Le point est donc de trancher entre l'existence ou l'inexistence, en présence de l'interaction, d'une *dispersion* pour les énergies d'une paire d'électrons. Dans toute la suite, on fixe  $\gamma = \pi$ .

1. Pour  $\gamma = \pi$ ,  $\lambda_0 = 1 + e^{-ika}$ ,  $\lambda = 1 - e^{-ika}$ , de sorte que :

$$|\Psi_{k,0}\rangle = \frac{1}{2} [(1 + e^{-ika})|\psi_k^{\#}\rangle + (1 - e^{-ika})|\psi_k^b\rangle] ,$$

$$|\Psi_{k,\alpha}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |\psi_k\rangle + \frac{\alpha}{2} [(1 + e^{ika})|\psi_k^{\#}\rangle + (1 - e^{ika})|\psi_k^b\rangle] \right] .$$

2. La transformation de Fourier inverse  $\mathcal{F}^{-1}$  permet d'écrire :

$$|\Phi_{n,0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-ikna} |\Psi_{k,0}\rangle = \frac{1}{2\sqrt{N}} \sum_k (1 + e^{-ika}) e^{-ikna} |\psi_k^{\#}\rangle + (1 - e^{-ika}) e^{-ikna} |\psi_k^b\rangle$$

soit :

$$|\Phi_{n,0}\rangle = \frac{1}{2} (|\phi_n^{\#}\rangle + |\phi_{n+1}^{\#}\rangle + |\phi_n^b\rangle - |\phi_{n+1}^b\rangle) ,$$

et de même :

$$|\Phi_{n,\alpha}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |\phi_n\rangle + \frac{\alpha}{2} (|\phi_n^{\#}\rangle + |\phi_{n+1}^{\#}\rangle + |\phi_n^b\rangle - |\phi_{n+1}^b\rangle) \right] .$$

(a) Tous ces états  $|\Phi_{n,\alpha}\rangle$  sont visiblement *localisés*, au contraire des  $|\Psi_{k,\alpha}\rangle$ , qui sont *étendus*.

(b) La figure 30.59 précise les coefficients des états localisés  $|\Phi_{n,\alpha}\rangle$  sur les états de site.

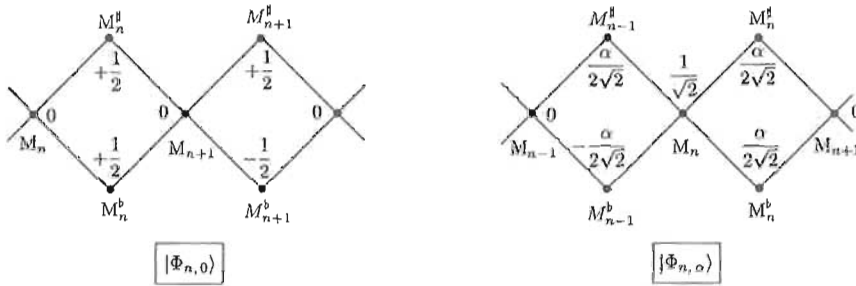


Figure 30.59: Poids des différents états  $|\Phi_{n,\alpha}\rangle$  sur les  $|\phi_n\rangle$ ,  $|\phi_n^{\#}\rangle$  et  $|\phi_n^b\rangle$ .

3. Les fonctions d'espace (singulet) correspondant à une impulsion totale donnée,  $K$  sont  $|\chi_L(K, \alpha, \alpha')\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{iKna} |\Phi_{n,\alpha} \Phi_{n+L,\alpha'}\rangle_S$ ,  $L \in \mathbb{Z}$  désignant la distance en unités  $a$  des deux électrons dans l'état  $|\chi_L(K, \alpha, \alpha')\rangle$ . Clairement, si  $L \geq 2$ , l'interaction de contact choisie est sans effet, puisque les couples  $(|\Phi_{n,\alpha}, \Phi_{n+L,\alpha'}\rangle)$  impliquent alors des fonctions de sites n'ayant aucun indice commun ; les états  $|\chi_L\rangle$  sont donc propres de  $\mathcal{H}$ , avec une énergie propre qui est la simple somme  $\varepsilon_\alpha + \varepsilon_{\alpha'}$ .

En revanche, les états  $L = 0, 1$  impliquent des couples ayant des fonctions de site communes, *a priori* sensibles à l'interaction. Un examen attentif (et un peu

laborieux) permet toutefois de voir que  $\mathcal{H}$  ne couple pas  $|\chi_{L=0}\rangle$  et  $|\chi_{L=1}\rangle$ , les différentes contributions non nulles se compensant exactement en raison des signes spécifiques apparaissant dans la définition des  $|\Phi_{n,\alpha}\rangle$ . Ceci justifie que l'on se focalise sur la question centrale de la résistance à la localisation pour une paire "liée"  $L = 0$ , c'est-à-dire de la possibilité pour deux électrons de cohabiter au sein d'une même cage même quand ils se repoussent effectivement.

- (a)  $K$  étant fixé, chacun des indices  $\alpha$  et  $\alpha'$  peut prendre les trois valeurs  $0, \pm 1$  ; il y a donc 9 couples possibles, mais comme il s'agit d'états singulets, la partie d'espace  $|\Phi_{n,\alpha}\Phi_{n,\alpha'}\rangle_S$  est symétrique dans l'échange : il suffit de garder les six couples où  $(\alpha, \alpha')$  où  $\alpha' \leq \alpha$ . La dimension du sous-espace engendré par les vecteurs  $|\chi_0(K, \alpha, \alpha')\rangle$  *a priori* couplés par  $\mathcal{H}$  est donc égale à 6.
- (b) Un calcul laborieux<sup>57</sup> mais sans réelle difficulté permet d'établir le polynôme caractéristique fixant les valeurs propres  $\varepsilon$ , égal à [64] :

$$\mathcal{P}(\varepsilon; v, U, K) \stackrel{\text{déf}}{=} \varepsilon^6 - 2U\varepsilon^5 + (U^2 - 20v^2)\varepsilon^4 + 28v^2U\varepsilon^3 + 8v^2(8v^2 - U^2)\varepsilon^2 - 8v^4U(7 + 3 \cos Ka)\varepsilon + 8v^4U^2(1 + \cos Ka) .$$

Ce polynôme étant paramétré par  $K$ , ses zéros  $\varepsilon$  sont des fonctions de  $K$  : tout comme pour les magnons (voir problème 30.10 p. 1033), l'énergie d'une paire dépend *a priori* de l'impulsion totale, en raison de la présence du réseau, et on attend donc des valeurs propres dispersées.

- (c) L'existence de solutions non dispersées est toutefois possible si la dépendance en  $K$  disparaît. On note d'abord que l'équation caractéristique peut s'exprimer uniquement avec les variables  $X \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\varepsilon}{U}$  et  $\rho \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{v}{U}$  :

$$\mathcal{P}(X; \rho, K) \stackrel{\text{déf}}{=} X^6 - 2X^5 + (1 - 20\rho^2)X^4 + 28\rho^2X^3 + 8\rho^2(8\rho^2 - 1)X^2 - 8\rho^4(7 + 3 \cos Ka)X + 8\rho^4(1 + \cos Ka) = 0 .$$

- i. La condition pour qu'il en soit ainsi est que le coefficient du terme en  $\cos Ka$  soit nul, c'est-à-dire  $-24\rho^4X + 8\rho^4 = 0$ , soit  $X = \frac{1}{3}$  :

$\varepsilon \text{ indépendant de } K \iff \varepsilon = \frac{U}{3}$

- ii. Cela étant, encore faut-il que cette valeur de  $\varepsilon$  annule le polynôme caractéristique, c'est-à-dire qu'il faut et suffit d'avoir l'égalité  $\mathcal{P}(\frac{1}{3}; \rho) = 0$ , laquelle s'écrit explicitement  $648\rho^4 + 18\rho^2 - 1 = 0$  ; les racines de cette équation sont  $\rho = \pm \frac{1}{6}$  et  $\pm \frac{i}{3\sqrt{2}}$  ; seule la racine  $\frac{1}{6}$  est acceptable, équivalente à  $U = 6v$ . Lorsque  $U$  et  $v$  sont reliés de la sorte, il existe donc une valeur propre sans dispersion, égale à  $\frac{U}{3}$ .

- (d) Il s'agit maintenant de trouver les valeurs propres approchées dans les deux limites  $U \ll v$  et  $v \ll U$ .

---

<sup>57</sup>C'est typiquement pour ce genre de calculs que les logiciels de calcul formel sont d'une extrême utilité.  $U$  est le paramètre de Hubbard, modélisant l'interaction suivant  $UN_{n\uparrow}N_{n\downarrow}$ .

i.  $\sigma \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{U}{v} \ll 1$

A. Pour analyser la limite  $\sigma \ll 1$ , il est commode de récrire l'équation caractéristique avec la variable  $Y \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\varepsilon}{v}$ , et de l'ordonner suivant les puissances croissantes de  $\sigma$  :

$$\tilde{\mathcal{P}}(Y; \sigma, K) \stackrel{\text{déf}}{=} Y^6 - 20Y^4 + 64Y^2 + [-2Y^5 + 28Y^3 - 8(7 + 3 \cos Ka)Y]\sigma + (Y^4 - 8Y^2 + 1 + \cos Ka)\sigma^2 = 0 ,$$

Si  $U = 0$ , cette équation se réduit à  $Y^6 - 20Y^4 + 64Y^2 = 0$ , dont les racines  $Y_0$  sont 0,  $\pm 2$  et  $\pm 4$ , soit  $\varepsilon^{(0)} = 0, \pm 2v, \pm 4v$ , correspondant bien aux valeurs  $\varepsilon_\alpha + \varepsilon_{\alpha'}$  des deux électrons en l'absence d'interaction (et pour  $\gamma = \pi$ ) ; seule la valeur propre 0 est dégénérée (deux fois).

B. Un comptage rapide des puissances montre que la première correction relative est en  $\sigma$ . Posant  $\varepsilon = \varepsilon^{(0)}(1 + c\sigma)$ , soit  $Y = Y_0 + \eta\sigma$ ,  $\sigma \ll 1$ , le développement limité du premier membre donne l'expression suivante pour  $\tilde{\mathcal{P}}(Y_0 + \eta\sigma; \sigma, K)$ , à  $\mathcal{O}(\sigma^2)$  près :

$$(-56Y_0 - 24Y_0 \cos Ka + 128Y_0\eta + 28Y_0^3 - 80Y_0^3\eta - 2Y_0^5 + 6Y_0^5\eta)\sigma ;$$

à cet ordre, il faut donc :

$$(6Y_0^5 - 80Y_0^3 + 128Y_0\eta - 2Y_0^5 + 28Y_0^3 - 8(7 + 3 \cos Ka)Y_0) = 0 ,$$

égalité donnant la valeur de  $\eta$  selon la solution  $Y_0$  d'ordre zéro :

$$Y_0 = \pm 2 : \eta = \pm \frac{1}{4}(1 - \cos Ka) , \quad Y_0 = \pm 4 : \eta = \pm \frac{1}{16}(5 + \cos Ka) ,$$

étant entendu qu'il n'y a pas de correction au premier ordre pour la valeur propre nulle. On obtient ainsi les six valeurs propres :

$$\boxed{\mathcal{O}\left(\frac{U^2}{v}\right) \quad \pm \left[2v + \frac{1}{4}(1 - \cos Ka)U\right] \quad \pm \left[4v + \frac{1}{16}(5 + \cos Ka)U\right]}$$

la valeur propre nulle restant dégénérée deux fois à cet ordre.

ii.  $\rho \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{v}{U} \ll 1$

A. Dans cette limite, on ordonne maintenant  $\mathcal{P}(X; \rho, K)$  suivant les puissances croissantes de  $\rho$  :

$$\mathcal{P}(X; \rho, K) = X^4(X - 1)^2 - 4X^2(5X^2 - 7X + 2)\rho^2 + 8(8X^2 - 7X - 3X \cos Ka + 1 + \cos Ka)\rho^4 .$$

Quand  $v = 0$ , les valeurs propres  $\varepsilon^{(\infty)}$  sont les zéros de  $X^4(X - 1)^2$ , soit  $X_0 = 0$ , dégénérée quatre fois et  $X_0 = 1$ , deux fois dégénérée.

B. On pose  $\varepsilon = \varepsilon^{(\infty)} + C\rho^\nu \equiv U(X_0 + \xi\rho^\nu)$ . En raison de la forte dégénérescence des  $\varepsilon^{(\infty)}$  à l'ordre zéro, il est ici plus clair d'examiner successivement les deux familles de solutions perturbées. En ce qui concerne les solutions qui tendent vers zéro quand  $\rho \rightarrow 0$ , le comptage des puissances montre immédiatement que ces solutions sont  $\propto \rho$  ; avec  $X = \xi\rho$ , on obtient immédiatement :

$$\xi^4 - 8\xi^2 + 8(1 + \cos Ka) = 0 \iff \xi = \pm 2\sqrt{1 \pm \left| \sin \frac{Ka}{2} \right|},$$

les signes étant indépendants.

Pour les solutions tendant vers 1, on écrit le développement limité du polynôme centré en  $X = 1$  :

$$\mathcal{P}(X; \rho, K) = 16(1 - \cos Ka)\rho^4 - 12\rho^2[1 - 2(3 - \cos Ka)\rho^2](X - 1) + (1 - 44\rho^2 + 64\rho^4)(X - 1)^2 + \mathcal{O}((X - 1)^3).$$

L'inspection des puissances montre que  $X - 1 \propto \rho^2$  ; posant cette fois  $X - 1 = \xi\rho^2$ , on obtient  $\xi^2 - 12\xi + 16(1 - \cos Ka) = 0$ , équation dont les solutions sont  $\xi = 2(3 \pm 2\sqrt{5 + 4 \cos Ka})$ .

Au total, dans la limite  $v \ll U$ , les six valeurs propres sont approximativement données par :

$$\varepsilon_{\pm\pm} \simeq \pm 2v\sqrt{1 \pm \left| \sin \frac{Ka}{2} \right|} \quad \varepsilon_{1\pm} \simeq U + 2(3 \pm 2\sqrt{5 + 4 \cos Ka}) \frac{v^2}{U}$$

On note que, dans cette limite, les quatre valeurs propres  $\varepsilon_{\pm\pm}$  ne dépendent pas de  $U$ .

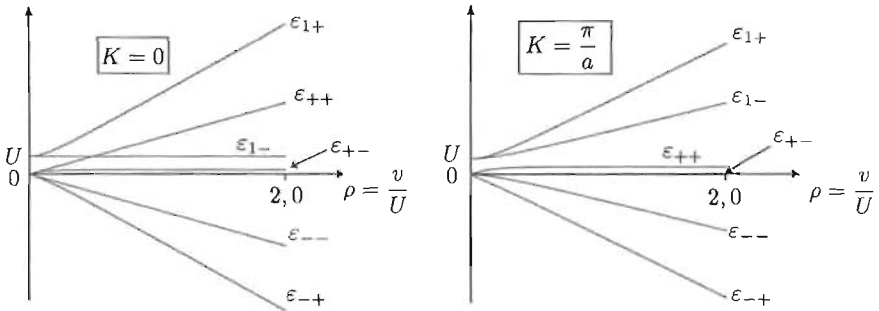


Figure 30.60: Valeurs propres en fonction du rapport  $\rho \stackrel{\text{def}}{=} \frac{v}{U}$  pour  $Ka = 0, \pi$ . La numérotation est celle définie dans le cas-limite  $\rho \ll 1$ . Pour  $Ka = \pi$ , la valeur propre  $\varepsilon_{+-}$  est nulle  $\forall \rho$ .

- (e) Les résultats précédents montrent que, dans les deux limites  $v \ll U$  et  $U \ll v$ , les bandes sont en général toutes dispersées, un fait prouvant que la répulsion

entre les électrons, traitée de cette façon, fait disparaître le phénomène de localisation à demi-flux.

Pour les valeurs  $K = 0$  et  $Ka = \pi$ , le polynôme caractéristique se factorise, et il est possible d'obtenir les expressions analytiques des solutions. Pour  $K = 0$ , on a :

$$\mathcal{P}(X; \rho, 0) = (X - 1)(X^2 - 4\rho^2)(X^3 - X^2 - 16\rho^2X + 4\rho^2)$$

dont les zéros sont  $X_{00} = 1$ ,  $X_{0\pm} = \pm 2\rho$ ,  $X_{01}$ ,  $X_{02}$  et  $X_{03}$  où :

$$X_{01} = \frac{1}{3} \left[ 1 + \frac{f(\rho)}{[g_0(\rho)]^{1/3}} + [g_0(\rho)]^{1/3} \right],$$

$$X_{02} = \frac{1}{3} \left[ 1 - \frac{1}{2}(1 + i\sqrt{3}) \frac{f(\rho)}{[g_0(\rho)]^{1/3}} - \frac{1}{2}(1 - i\sqrt{3})[g_0(\rho)]^{1/3} \right],$$

$$X_{03} = \frac{1}{3} \left[ 1 - \frac{1}{2}(1 - i\sqrt{3}) \frac{f(\rho)}{[g_0(\rho)]^{1/3}} - \frac{1}{2}(1 + i\sqrt{3})[g_0(\rho)]^{1/3} \right],$$

avec  $f(\rho) \stackrel{\text{def}}{=} 1 + 48\rho^2$ ,  $g_0(\rho) \stackrel{\text{def}}{=} 1 + 18\rho^2 + 6i\sqrt{3}\rho\sqrt{1024\rho^4 + 61\rho^2 + 1}$ .

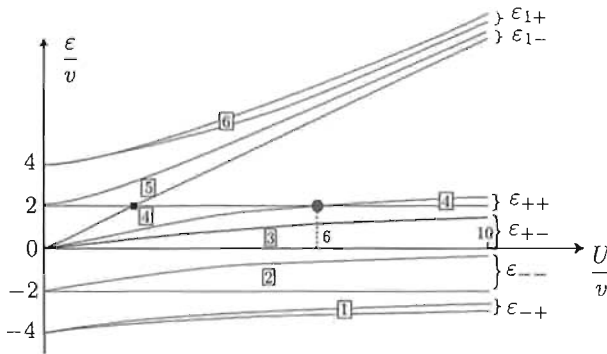


Figure 30.61: Valeurs extrêmes, quand  $K$  varie, des énergies propres dispersées  $\frac{\varepsilon}{v}$  en fonction du rapport  $\sigma \stackrel{\text{def}}{=} \frac{U}{v}$ . L'indexation des  $\varepsilon_{ss'}$  est celle définie dans le cas-limite  $\sigma \gg 1$  ; pour la clarté, l'intérieur de chaque bande est signalé par un numéro d'ordre encadré. Noter le pincement de la bande  $\boxed{4}$  pour  $U = 6v$ , où elle vaut  $\frac{U}{3}$ , et le croisement évité des deux bandes  $\boxed{4}$  et  $\boxed{5}$  au point désigné par ■.

Pour  $Ka = \pi$ , on a :

$$\mathcal{P}(X; \rho, \pi) = X(X^2 - X - 4\rho^2)(X^3 - X^2 - 16\rho^2X + 8\rho^2),$$

dont les zéros sont  $X_{\pi 0} = 0$ ,  $X_{\pi \pm} = \frac{1}{2}(1 \pm \sqrt{1 + 16\rho^2})$ ,  $X_{\pi 1}$ ,  $X_{\pi 2}$  et  $X_{\pi 3}$  où :

$$X_{\pi 1} = \frac{1}{3} \left[ 1 + \frac{f(\rho)}{[g_\pi(\rho)]^{1/3}} + [g_\pi(\rho)]^{1/3} \right],$$

$$X_{\pi_2} = \frac{1}{3} \left[ 1 - \frac{1}{2}(1 + i\sqrt{3}) \frac{f(\rho)}{[g_\pi(\rho)]^{1/3}} - \frac{1}{2}(1 - i\sqrt{3}) [g_\pi(\rho)]^{1/3} \right] ,$$

$$X_{\pi_3} = \frac{1}{3} \left[ 1 - \frac{1}{2}(1 - i\sqrt{3}) \frac{f(\rho)}{[g_\pi(\rho)]^{1/3}} - \frac{1}{2}(1 + i\sqrt{3}) [g_\pi(\rho)]^{1/3} \right] ,$$

avec :

$$g_\pi(\rho) \stackrel{\text{déf}}{=} 1 - 36\rho^2 + 6i\sqrt{6}\rho\sqrt{512\rho^4 + 26\rho^2 + 1} .$$

Toutes ces racines sont évidemment réelles malgré les apparences<sup>58</sup>, leurs expressions complexes étant moins vilaines que leur équivalents réels ; la racine  $[g_{K\alpha}(\rho)]^{1/3}$  est sans ambiguïté, ayant pour argument un angle  $\frac{1}{3}\text{Arctg } h_{K\alpha}(\rho)$ , compris entre 0 et  $\frac{\pi}{6}$ , la fonction  $h_{K\alpha}(\rho)$  se lisant facilement sur les expressions ci-dessus.

Ces résultats permettent le tracé exact des valeurs propres en fonction de  $U$  (voir fig. 30.61). Noter le pincement de la bande  $\varepsilon_{++}$  pour le rapport particulier  $\frac{U}{v} = 6$ , où elle vaut  $\frac{U}{3} = \frac{v}{2}$ . À l'exception de ce point remarquable, toutes les bandes sont dispersées dès que  $U > 0$ , si toutefois la dispersion reste relativement faible (même à grand  $U$ ) – souvenir atténué de l'absence totale de dispersion à demi-flux et pour  $U = 0$ .

---

<sup>58</sup>On peut aussi s'en assurer géométriquement en traçant à la main le graphe de  $X^3 - X^2 - 16\rho^2 X + 8\rho^2$ .

# Vibrations d'un solide ordonné

## 31.1 Vibration d'une chaîne monoatomique 1D

Soit un réseau de Bravais unidimensionnel de paramètre  $a$ , dont le motif est un atome de masse  $M$ . Chaque atome effectue des petites vibrations le long du réseau dont l'amplitude est notée  $u_n$  ; à l'instant  $t$ , la position de l'atome situé près du site d'indice  $n$  est  $x_n(t) = na + u_n(t)$ . Le cas échéant, on utilisera des conditions cycliques en identifiant  $N + 1$  et 1.

Dans l'hypothèse des petites vibrations et d'interactions à courte portée, l'énergie potentielle de vibration est :

$$U_h = \frac{1}{2} K \sum_{n \in \mathbb{Z}} (u_{n+1} - u_n)^2 . \quad (31.1)$$

Quel est le signe de  $K$  et pourquoi ? Dans toute la suite, on pose  $\omega_0 = \sqrt{K/M}$ .

### Équations du mouvement

1. Écrire les équations du mouvement (classiques) pour les déplacements  $u_n$  et les interpréter.
2. Pour résoudre ces équations, on pose  $u_n(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} U_n(\omega) e^{-i\omega t} d\omega$ . Écrire les équations satisfaites par les amplitudes  $U_n(\omega)$ .
3. Les solutions du système obtenu plus haut sont de la forme  $U_n(\omega) = C e^{in k a}$ , où  $\omega$  est fonction de  $k$ . Dédurre des résultats précédents la relation entre  $\omega$  et  $k$ .

4. Suivant l'un des résultats précédents, il faut  $\omega = +\omega(k)$  ou  $\omega = -\omega(k)$ , où  $\omega(k)$  est une certaine fonction positive à préciser. Il en résulte que les déplacements peuvent être décomposés comme suit :

$$u_n(t) = \sum_k e^{inka} (\xi_{k+} e^{i\omega(k)t} + \xi_{k-} e^{-i\omega(k)t}) , \quad (31.2)$$

où la somme sur  $k$  court sur les valeurs discrétisées situées, par exemple, dans la première zone de Brillouin. Donner les développements des déplacements initiaux  $u_n(0)$  et des vitesses initiales correspondantes  $\dot{u}_n(0)$ .

5. Dans toute la suite, on suppose qu'à l'instant initial chaque atome est écarté de sa position d'équilibre sans vitesse initiale. Dans cette hypothèse, que devient l'expression de  $u_n(t)$  ?
6. En utilisant les relations de Fourier<sup>1</sup>, exprimer  $u_n(t)$  en combinaison linéaire des déplacements initiaux  $u_n(0)$ .
7. Dans la limite  $N \gg 1$ , toutes les sommes discrètes sur  $k$  peuvent être remplacées par des intégrales. Écrire la forme finale de  $u_n(t)$  qui résulte de cette substitution.
8. Établir l'égalité (II-31.52).

## Étude à grande échelle

Dans cette partie, on suppose que le champ des déplacements varie très lentement à l'échelle  $a$  et on pose  $a\omega_0 = c$ .

1. Dans cette situation, que devient la loi de dispersion  $\omega(k)$  ?
2. Quelle est la vitesse de groupe  $v_g$  ? Comment se compare-t-elle à la vitesse de phase  $v_\phi$  ?
3. Pour les champs lentement variables, il est licite de transformer les expressions obtenues précédemment en prenant la limite continue d'espace – ce qui revient à faire tendre le paramètre  $a$  vers zéro. On posera :

$$\lim_{a \rightarrow 0, n \rightarrow +\infty} na = x , \quad \lim_{a \rightarrow 0, n \rightarrow +\infty} u_n(t) = u(x, t) . \quad (31.4)$$

Montrer que  $u(x, t)$  se met alors sous la forme :

$$u(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(x - x', t) u(x', 0) dx' \quad (31.5)$$

et donner l'expression intégrale de la fonction  $G$ .

<sup>1</sup>Pour des variables conjuguées de Fourier, on a :

$$\alpha_n = \sum_k A_k e^{ikna} \iff A_k = \frac{1}{N} \sum_n \alpha_n e^{-ikna} . \quad (31.3)$$

- En déduire l'équation de propagation satisfaite par le champ des déplacements  $u(x, t)$ . Connaissant  $u(x, 0)$ , donner l'expression formelle de  $u(x, t)$  et commenter. Illustrer ces résultats par un schéma représentant la variation spatiale de  $u$  à  $t = 0$  et à un instant quelconque  $t$ .

### Retour au réseau discret

On suppose maintenant que le champ des déplacements varie vite à l'échelle  $a$  ; dans ces conditions, il convient de garder la loi de dispersion trouvée pour le réseau et l'expression première des déplacements  $u_n(t)$ .

- Tracer le graphe de la variation de la vitesse de groupe,  $v_g$ , en fonction de  $k$ .
- Donner l'expression approchée de  $v_g$  lorsque  $k$  est en bord de zone.
- On suppose que les écarts initiaux sont répartis suivant  $u_n(0) = (-1)^n u_0$ , où  $u_0$  est donné, ce qui définit une structure alternée présentant un ordre à longue distance. Trouver  $u_n(t)$  sachant que :

$$\lim_{N \rightarrow +\infty} \sum_n e^{inqa} = 2\pi \delta(qa) \quad \left(-\frac{\pi}{a} \leq q \leq +\frac{\pi}{a}\right) \quad (31.6)$$

Que devient l'ordre initial au cours du temps ?

===== ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? =====

Dans l'hypothèse harmonique et pour des interactions à courte portée, l'énergie potentielle de vibration est  $U_h = \frac{1}{2} K \sum_{n \in \mathbb{Z}} (u_{n+1} - u_n)^2$ . Comme le réseau est réputé avoir une configuration d'équilibre stable où tous les écarts  $u_n$  sont nuls, la constante  $K$  est strictement positive.

### Équations du mouvement

- Le Lagrangien (classique) de la chaîne est :

$$L(\{x_n\}, \{\dot{x}_n\}) = \sum_n \frac{1}{2} M \dot{x}_n^2 - \frac{1}{2} K \sum_n (x_{n+1} - x_n - a)^2 .$$

Avec  $x_n(t) = na + u_n(t)$ , on a  $\dot{x}_n = \dot{u}_n$ , d'où une autre expression du Lagrangien :

$$\tilde{L}(\{u_n\}, \{\dot{u}_n\}) = \sum_n \frac{1}{2} M \dot{u}_n^2 - \frac{1}{2} K \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 ,$$

donnant les  $N$  équations de Lagrange  $\frac{d}{dt} \frac{\partial \tilde{L}}{\partial \dot{u}_n} - \frac{\partial \tilde{L}}{\partial u_n} = 0$ . On a  $\frac{\partial \tilde{L}}{\partial \dot{u}_n} = M \dot{u}_n$  et :

$$\frac{\partial \tilde{L}}{\partial u_n} = -\frac{1}{2} K \sum_{n'} \frac{\partial \tilde{L}}{\partial u_n} (u_{n'+1} - u_{n'})^2 = -\frac{1}{2} K \sum_{n'} (2\delta_{nn'+1} - 2\delta_{nn'}) (u_{n'+1} - u_{n'}) = -K [(u_n - u_{n-1}) - (u_{n+1} - u_n)] ,$$

d'où les  $N$  équations classiques du mouvement :

$$\left\{ \frac{d}{dt} (M \dot{u}_n) + K (2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}) = 0 \right\}_n ,$$

soit :

$$\boxed{\{ \ddot{u}_n = -K (2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}) \}_{n=1, 2, \dots, N}}$$

Ces équations sont bien les équations de Newton écrites pour chaque atome : le second membre est  $-K [(u_n - u_{n-1}) + (u_n - u_{n+1})]$  : c'est la somme des forces de rappel exercées sur l'atome en  $na$  par ses deux voisins.

2. Avec  $u_n(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} U_n(\omega) e^{-i\omega t} d\omega$ , on a  $\ddot{u}_n = (-i\omega)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} U_n(\omega) e^{-i\omega t} d\omega$  ; la transformation (de Fourier) effectuée sur les équations du mouvement donne le système d'équations ( $K = M\omega_0^2$ ) :

$$\boxed{\{ (\omega^2 - 2\omega_0^2) U_n(\omega) + \omega_0^2 [U_{n+1}(\omega) + U_{n-1}(\omega)] = 0 \}_n}$$

3. Ce système (linéaire) pour les  $U_n(\omega)$  est aux différences finies, et admet forcément de ce fait des solutions du genre  $U_n(\omega) = e^{n\phi}$ . Le paramètre (complexe)  $\phi$  doit avoir une partie réelle nulle, faute de quoi on aurait des divergences exponentielles d'un côté ou de l'autre dans la limite  $N \rightarrow +\infty$ .  $\phi$  étant imaginaire pur, et compte tenu de l'échelle de longueur  $a$  disponible, il est naturel d'écrire  $\phi = ika$ , où  $k$  est un nombre d'onde réel. Finalement, posant  $U_n(\omega) = C e^{in ka}$ , le report dans le système donne, après simplification par  $e^{in ka}$  :

$$(\omega^2 - 2\omega_0^2) + 2\omega_0^2 \cos ka = 0 \iff \boxed{\omega^2 = 4\omega_0^2 \sin^2 \frac{ka}{2}}$$

4. Ce dernier résultat montre que la pulsation  $\omega$  doit être égale à  $+\omega(k)$  ou  $-\omega(k)$ , où  $\omega(k)$  est la fonction positive par définition :

$$\boxed{\omega(k) \stackrel{\text{def}}{=} 2\omega_0 \left| \sin \frac{ka}{2} \right|}$$

En vertu des conditions cycliques adoptées, les valeurs de  $k$  sont discrétisées suivant une grille très fine  $k \in \{k_q\}_q$ , où  $k_q = q \frac{2\pi}{Na}$ , l'entier  $q$  prenant  $N$  valeurs de façon à épuiser toutes les valeurs non redondantes du nombre d'onde  $k$ , par exemple  $q = 1, 2, \dots, N$ . Formellement, la transformation (intégrale) de Fourier implique un

intégrant où apparaît le peigne de Dirac  $\sum_q \delta(k - k_q)$ , de sorte que la relation intégrale inverse est en fait, à tout instant  $t$ , une somme *discrète* :

$$u_n(t) = \sum_q [U_n(\omega(k_q)) e^{i\omega(k_q)t} + U_n(-\omega(k_q)) e^{ink_q a} e^{-i\omega(k_q)t}] ,$$

ce que l'on peut récrire plus sobrement :

$$u_n(t) = \sum_k e^{ink a} (\xi_{k+} e^{i\omega(k)t} + \xi_{k-} e^{-i\omega(k)t}) ,$$

où il est sous-entendu que la somme sur  $k$  court sur les valeurs discrétisées situées, par exemple, dans la première zone de Brillouin. Les amplitudes  $\xi_{k\pm}$  sont pour l'instant quelconques, et sont de fait les  $2N$  constantes d'intégrations, que l'on déterminera ultérieurement à l'aide des  $2N$  conditions initiales  $u_n(0)$  et  $\dot{u}_n(0)$ .

On en déduit, avec en plus une dérivation en temps :

$$u_n(0) = \sum_k e^{ink a} (\xi_{k+} + \xi_{k-}) \quad \dot{u}_n(0) = i \sum_k e^{ink a} \omega(k) (\xi_{k+} - \xi_{k-})$$

5. Les conditions initiales  $u_n(0)$  quelconque et  $\dot{u}_n(0) = 0$  donnent  $\xi_{k+} - \xi_{k-} = 0$ , soit  $\xi_{k+} = \xi_{k-} \equiv \xi_k$  quel que soit  $k$ , d'où, pour cet état de départ :

$$u_n(t) = \sum_k 2\xi_k e^{ink a} \cos \omega(k)t$$

6. En utilisant les relations de Fourier pour des variables conjuguées :

$$\alpha_n = \sum_k A_k e^{ikna} \quad \Leftrightarrow \quad A_k = \frac{1}{N} \sum_n \alpha_n e^{-ikna}$$

avec  $\alpha_n = u_n(0)$  et  $A_k = 2\xi_k$ , on a  $2\xi_k = \frac{1}{N} \sum_n u_n(0) e^{-ikna}$  ; reportant cette expression de  $\xi_k$  dans celle de  $u_n(t)$ , on obtient :

$$u_n(t) = \frac{1}{N} \sum_k \sum_{n'} u_{n'}(0) e^{i(n-n')ka} \cos \omega(k)t$$

égalité qui achève la résolution du problème dynamique, exprimant la déformation à l'instant  $t$  en fonction de la déformation initiale.

7. Dans la limite  $N \gg 1$ , les sommes discrètes sur  $k$  peuvent être remplacées par des intégrales selon la substitution habituelle  $\sum_k \rightarrow \frac{1}{\delta k} \int dk$ , avec  $\delta k = \frac{2\pi}{Na}$ , donnant :

$$u_n(t) = \frac{a}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \sum_{n'} u_{n'}(0) e^{i(n-n')ka} \cos \omega(k)t \quad (31.7)$$

8. Posant  $\frac{ka}{2} = \phi$  et  $n - n' = m \in \mathbb{Z}$ , l'intégrale sur  $k$  apparaissant dans l'expression précédente de  $u_n(t)$  est :

$$I \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} e^{2im\phi} \cos(2\omega_0 t \sin \phi) d\phi = \frac{1}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} e^{2im\phi} (e^{2i\omega_0 t \sin \phi} + e^{-2i\omega_0 t \sin \phi}) d\phi.$$

Posant  $\phi' = \phi + \pi$  dans l'intégrale avec  $-\omega_0$  et utilisant la relation de Chasles :

$$I = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} e^{2im\phi} e^{2i\omega_0 t \sin \phi} d\phi \equiv J_m(2\omega_0 t)$$

où  $J_m$  est une fonction de Bessel d'indice entier  $m$ . On en déduit :

$$u_n(t) = \sum_{n'} u_{n'}(0) J_{n-n'}(2\omega_0 t)$$

qui est l'égalité (II-31.52). Comme seule la fonction  $J_0$  est non-nulle à l'origine, l'égalité précédente est bien satisfaite à  $t = 0$ .

### Étude à grande échelle

Il est évident physiquement que si le champ des déplacements au départ varie très lentement à l'échelle  $a$ , il en ira de même à tout instant ultérieur.

1. Cette situation revient à regarder le réseau "de loin", le pas du réseau  $a$  devenant très petit pour la résolution oculaire ; la contrepartie formelle consiste à prendre la limite  $a \rightarrow 0$  (limite du réseau "continu"), auquel cas la loi de dispersion  $\omega(k)$  devient :

$$\omega(k) \rightarrow kc$$

où  $c \stackrel{\text{déf}}{=} a\omega_0$ . Dans cette limite, la loi de dispersion est *linéaire*.

2. La vitesse de groupe (formelle)  $v_g$  s'obtient par dérivation de la relation de dispersion :

$$v_g = \left| \frac{d\omega}{dk} \right| = a\omega_0 \cos \frac{ka}{2},$$

qui, dans la limite continue, tend vers  $a\omega_0 \equiv c$  :

$$v_g = \left| \frac{d\omega}{dk} \right| \rightarrow c$$

La vitesse de phase  $v_\phi$  est  $\frac{1}{k}\omega(k)$ , qui tend vers  $\frac{2\omega_0}{k} \frac{ka}{2}$ , soit :

$$v_\phi = \frac{1}{k}\omega(k) \rightarrow c$$

À la limite continue, vitesse de phase et vitesse de groupe coïncident en conséquence du fait que la relation de dispersion devient linéaire : le milieu n'est plus dispersif (toutes les composantes en fréquence se propagent à la même vitesse, il n'y a plus d'étalement d'un paquet d'ondes).

3. Tous les champs des déformations étant lentement variables, on peut effectuer la limite continue d'espace, précisément définie comme  $\lim_{a \rightarrow 0, n \rightarrow +\infty} na = x$ ,  $\lim_{a \rightarrow 0, n \rightarrow +\infty} u_n(t) = u(x, t)$ . Dans cette limite, la combinaison  $a \sum_{n'}$  dans l'expression (31.7) devient  $\int dx'$ , et on obtient :

$$u(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \int_{-\infty}^{+\infty} dx' e^{ik(x-x')} u(x', 0) \cos kct, \quad (31.8)$$

d'où la fonction  $G(x, t)$  par identification :

$$G(x, t) \stackrel{\text{d'éf}}{=} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} \cos kct dk \quad (31.9)$$

et l'expression compacte  $u(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(x-x', t) u(x', 0) dx'$ , qui fait apparaître la fonction  $G(x-x', t)$  comme le *propagateur* (ou fonction de Green) du champ des déplacements.  $u(x, t)$  se met alors sous la forme :

$$u(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(x-x', t) u(x', 0) dx' \quad (31.10)$$

Formellement parlant, cette expression est tout à fait générale et ne repose que sur l'approximation harmonique pour l'énergie potentielle, quelle que soit la nature précise des couplages harmoniques (à courte ou longue portée). La *linéarité* inhérente à cette approximation est la raison assurant que la réponse à l'instant  $t$  est *exactement* reliée à la perturbation initiale par une simple proportionnalité.

4. La dérivation de l'égalité (31.8) donne :

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} u(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \int_{-\infty}^{+\infty} dx' e^{ik(x-x')} u(x', 0) (-k^2 c^2) \cos kct ;$$

par ailleurs, on a aussi :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \int_{-\infty}^{+\infty} dx' (-k^2) e^{ik(x-x')} u(x', 0) \cos kct ,$$

d'où :

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = 0$$

Cette équation est identique à celle donnant la dynamique d'une corde vibrante, ou à l'équation de propagation pour une composante du champ électromagnétique

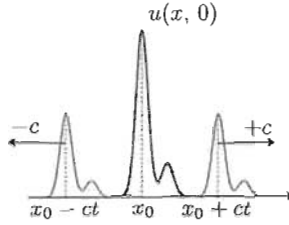


Figure 31.1: Propagation du champ des déplacements dans la limite continue.

en jauge de Lorentz. On aura d'ailleurs reconnu en la chaîne d'oscillateurs l'un des prémisses de la quantification du champ (voir Tome II, chapitre 25, plus particulièrement sous-section 25.1.1).

L'équation aux dérivées partielles ci-dessus a pour solutions toutes les fonctions du genre  $f(x \pm ct)$  ; la solution générale est donc de la forme  $f_+(x - ct) + f_-(x + ct)$  où les deux fonctions  $f_{\pm}$  sont pour l'instant quelconques. Le calage sur la condition initiale  $u(x, 0) = u_0(x)$ , donne  $f_+(x) + f_-(x) = u_0(x)$ . Par ailleurs, la symétrie par renversement du temps<sup>2</sup> exige  $u(x, -t) = u(x, t)$ , d'où  $f_+(x) = f_-(x) = u_0(x)$  ; finalement, on obtient :

$$u(x, t) = \frac{1}{2}[u_0(x - ct) + u_0(x + ct)]$$

Ce résultat peut d'ailleurs s'obtenir directement en remarquant que le propagateur (31.9) a pour expression :

$$G(x, t) = \frac{1}{2}[\delta(x - ct) + \delta(x + ct)] \quad (31.11)$$

(on a utilisé  $\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} e^{ikx} dx$ ).

Le champ des déplacements se sépare ainsi en deux parties se déplaçant en sens contraire ; au bout d'un temps tel que  $ct$  est grand devant toute échelle caractérisant le paquet initial, les deux paquets sont bien séparés : le profil de  $u(x, t)$  ne change pratiquement plus au cours du temps, les deux composantes s'éloignant en bloc à vitesse constante l'une de l'autre (voir fig. 31.1), chacune d'entre elles étant le clone du champ initial, simplement réduit d'un facteur  $\frac{1}{2}$ . Cette dynamique très particulière, spécifique d'un milieu non dispersif, vient fondamentalement du fait que, la relation de dispersion étant linéaire, toutes les composantes de Fourier avancent à la même vitesse (vitesse de phase et vitesse de groupe coïncident).

## Retour au réseau discret

Quand le champ des déplacements varie vite à l'échelle  $a$ , il faut garder la loi de dispersion trouvée pour le réseau et les déplacements discrets  $u_n(t)$ .

<sup>2</sup>conséquence du fait que l'équation dynamique est du second ordre en temps.

1. La vitesse de groupe est  $v_g = \frac{d\omega}{dk} = a\omega_0 \cos \frac{ka}{2}$ .

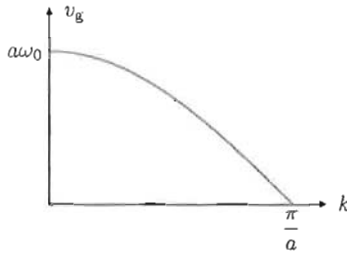


Figure 31.2: Variation de la vitesse de groupe.

2. Quand  $k$  est en bord de zone,  $k = \frac{\pi}{a} - \varepsilon$ , on a  $v_g = a\omega_0 \sin \frac{a\varepsilon}{2} \simeq a\omega_0 \frac{a\varepsilon}{2}$ , d'où :

$$k \lesssim \frac{\pi}{a} : v_g \simeq \frac{c}{2}(\pi - ka)$$

La vitesse de groupe s'annule linéairement en bord de zone. Un paquet d'ondes ayant majoritairement des composantes  $k$  près de  $\frac{\pi}{a}$  se déplace donc très lentement relativement à  $a\omega_0$ .

3. Le champ initial des déplacements  $u_n(0) = (-1)^n u_0$ ,  $u_0$  donné, correspond à une dimérisation du réseau ; notamment, il varie vite à l'échelle  $a$ . Revenant à l'expression (31.7), on a :

$$u_n(t) = \frac{a}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} dk \sum_{n'} (-1)^{n'} u_0 e^{i(n-n')ka} \cos \omega(k)t .$$

Comme  $(-1)^{n'} = e^{-in'\pi}$ , la somme discrète est :

$$u_0 e^{in'ka} \sum_n (-1)^{n'} e^{in'(\pi - ka)} = u_0 e^{in'ka} 2\pi \delta(ka - \pi) ;$$

l'écart  $u_n(t)$  est alors :

$$u_n(t) = a u_0 \int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} e^{in'ka} \cos \omega(k)t \delta(ka - \pi) dk .$$

Avec  $\delta(ka - \pi) = \frac{1}{a} \delta(k - \frac{\pi}{a})$ , et  $\omega(k = \frac{\pi}{a}) = 2\omega_0$ , il vient :

$$u_n(t) = u_n(0) \cos 2\omega_0 t$$

On voit ainsi que l'ordre initial se maintient au cours du temps, la chaîne retrouvant périodiquement sa configuration de départ pour  $t = \text{entier} \times \frac{\pi}{\omega_0}$ . Cela tient au fait que la distribution initiale est de la forme  $u_0 e^{in'ka}$  avec  $ka = \pi$  : le paquet d'ondes n'a des composantes non-nulles que pour les valeurs de  $k$  qui annulent la vitesse de groupe.



2. Les équations pour les composantes de Fourier  $X_{1,j}$  et  $X_{2,j}$  s'en déduisent immédiatement :

$$[M\omega^2 - (K + K_i)] X_{1,j} + K X_{2,j-1} + K_i X_{2,j} = 0 ,$$

et :

$$[M\omega^2 - (K_i + K)] X_{2,j} + K_i X_{1,j} + K X_{1,j+1} = 0 .$$

Posant  $\Omega_0^2 = \frac{K}{M}$ ,  $\Omega_i^2 = \frac{K_i}{M}$ , il vient :

$$(\omega^2 - \Omega_0^2 - \Omega_i^2) X_{1,j} + \Omega_0^2 X_{2,j-1} + \Omega_i^2 X_{2,j} = 0 ,$$

et :

$$(\omega^2 - \Omega_0^2 - \Omega_i^2) X_{2,j} + \Omega_i^2 X_{1,j} + \Omega_0^2 X_{1,j+1} = 0 .$$

3. Avec  $X_{1,j} = C_1 e^{ijk_a}$ ,  $X_{2,j} = C_2 e^{ijk_a}$ , on obtient le système homogène :

$$\begin{cases} (\omega^2 - \Omega_0^2 - \Omega_i^2) C_1 + (\Omega_i^2 e^{-ika} + \Omega_0^2) C_2 = 0 \\ (\omega^2 - \Omega_0^2 - \Omega_i^2) C_2 + (\Omega_i^2 + \Omega_0^2 e^{ika}) C_1 = 0 \end{cases} ,$$

qui admet une solution non triviale ssi :

$$\begin{vmatrix} \omega^2 - \Omega_0^2 - \Omega_i^2 & \Omega_i^2 e^{-ika} + \Omega_0^2 \\ \Omega_i^2 + \Omega_0^2 e^{ika} & \omega^2 - \Omega_0^2 - \Omega_i^2 \end{vmatrix} = 0 ,$$

soit :

$$\omega^2 = \Omega_0^2 + \Omega_i^2 \pm (\Omega_0^4 + 2\Omega_0^2\Omega_i^2 \cos ka + \Omega_i^4)^{1/2} = \frac{1}{M} \left[ K + K_i \pm [(K + K_i)^2 - 4KK_i \sin^2 \frac{ka}{2}]^{1/2} \right] ,$$

et donne à nouveau une branche acoustique et une branche optique :

$$\omega_{\text{ac}}(k) = \left[ \Omega_0^2 + \Omega_i^2 - (\Omega_0^4 + 2\Omega_0^2\Omega_i^2 \cos ka + \Omega_i^4)^{1/2} \right]^{1/2}$$

$$\omega_{\text{opt}}(k) = \left[ \Omega_0^2 + \Omega_i^2 + (\Omega_0^4 + 2\Omega_0^2\Omega_i^2 \cos ka + \Omega_i^4)^{1/2} \right]^{1/2}$$

tracées sur la figure 31.4 avec  $\frac{K}{K_i} = 0,5$ . En bord de zone, ces branches prennent les valeurs  $\sqrt{\Omega_0^2 + \Omega_i^2} \pm |\Omega_0^2 - \Omega_i^2|$  ; quand  $K < K_i$  (cas physique),  $\omega_{\text{ac}}(\frac{\pi}{a}) = \sqrt{2}\Omega_0$ ,  $\omega_{\text{opt}}(\frac{\pi}{a}) = \sqrt{2}\Omega_i$ .

4. Le gap en bord de zone est donc en général :

$$(\omega_{\text{opt}} - \omega_{\text{ac}})_{k=\frac{\pi}{a}} = \sqrt{2} |\Omega_i - \Omega_0|$$

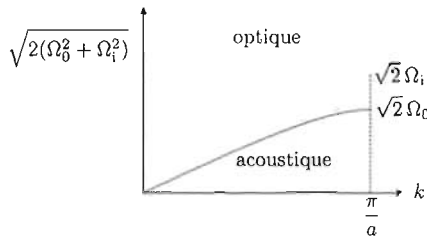


Figure 31.4: Relations de dispersion pour le réseau de dimères.

5. En centre de zone ( $k \rightarrow 0$ ), on a :

$$\omega_{ac} \simeq \sqrt{\frac{KK_i}{2M(K+K_i)}} |k|a, \quad \omega_{opt} \simeq \sqrt{2\frac{K+K_i}{M}} \left[ 1 - \frac{KK_i}{8(K+K_i)^2} k^2 a^2 \right].$$

En bord de zone ( $ka \rightarrow \pi$ ), et si  $K_i > K$  :

$$\omega_{opt} \simeq \sqrt{2\frac{K_i}{M}} \left[ 1 + \frac{K}{8(K_i-K)} (\pi-ka)^2 \right], \quad \omega_{ac} \simeq \sqrt{2\frac{K}{M}} \left[ 1 - \frac{K_i}{8(K_i-K)} (\pi-ka)^2 \right].$$

### 31.3 Vibration d'un réseau avec des couplages harmoniques à longue portée

Dans toute la suite, on considère un réseau unidimensionnel de pas  $a$  formé de  $N$  atomes identiques de masse  $M$ .  $r_n$  désigne<sup>4</sup> la position instantanée du  $n^e$  atome :

$$r_n = R_n + u_n, \quad R_n = na. \tag{31.13}$$

$u_n$  est l'écart à la position d'équilibre. Afin de dépasser l'approximation ordinaire où l'on n'introduit que des couplages entre premiers voisins, l'énergie de vibration harmonique est écrite sous la forme suivante :

$$U_h = \sum_{n'=1}^N \sum_{m>0} \frac{1}{2} K_m (u_{n'} - u_{n'+m})^2. \tag{31.14}$$

Il s'agit principalement de trouver la relation de dispersion de ce modèle et d'étudier ses particularités en fonction de la décroissance spatiale, lente ou rapide, des constantes de raideur  $K_m$ , supposées toutes positives.

1. Écrire le Lagrangien du réseau,  $\mathcal{L}$ .
2. Écrire l'équation de Lagrange pour  $u_n$  à l'aide de  $\frac{\partial U_h}{\partial u_n}$ .

<sup>4</sup>Comme on l'a vu,  $r_n$  (ou  $u_n$ ) est indifféremment une variable classique ou la valeur moyenne quantique de l'opérateur position dans la description de Heisenberg.



Il s'agit principalement de trouver la relation de dispersion de ce modèle et d'étudier ses particularités en fonction de la décroissance spatiale, lente ou rapide, des constantes de raideur  $K_m$ , supposées toutes positives.

L'énergie de vibration harmonique est écrite sous la forme :

$$U_h = \sum_{n'=1}^N \sum_{m>0} \frac{1}{2} K_m (u_{n'} - u_{n'+m})^2 ,$$

les  $u_n$  étant les écarts aux positions d'équilibre. Le cas ordinaire correspond à une somme sur  $m$  bornée au seul terme  $m = 1$ .

1. Le Lagrangien du réseau dans l'approximation harmonique est :

$$\mathcal{L} = \sum_{n=1}^N \frac{1}{2} M \dot{u}_n^2 - \sum_{n=1}^N \sum_{m>0} \frac{1}{2} K_m (u_n - u_{n+m})^2 \quad \iff \quad \mathcal{L} = T - U_h .$$

2. L'équation de Lagrange pour  $u_n$  est  $\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{u}_n} = - \frac{\partial U_h}{\partial u_n}$ .

3. La dérivée  $\frac{\partial U_h}{\partial u_n}$  est :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial u_n} \sum_{n'=1}^N \sum_{m>0} \frac{1}{2} K_m (u_{n'} - u_{n'+m})^2 = \\ \sum_{n'=1}^N \sum_{m>0} K_m [(u_{n'} - u_{n'+m}) \delta_{n'n} - (u_{n'} - u_{n'+m}) \delta_{n'+mn}] = \\ \sum_{m>0} K_m (2u_n - u_{n+m} - u_{n-m}) . \end{aligned}$$

4. On en déduit l'équation du mouvement de  $u_n$  :

$$M \ddot{u}_n = - \sum_{m>0} F_m (u_n, u_{n+m}, u_{n-m}) ,$$

où  $F_m = K_m (2u_n - u_{n+m} - u_{n-m})$ , fonction linéaire de ses arguments.

5. On pose  $u_n = C e^{-i\omega t} e^{ikna}$ , où  $C$  est une constante, le nombre d'onde  $k$  étant forcément réel.

6. Reportant cette forme de  $u_n$  dans l'équation du mouvement, il vient ( $K_m = M\omega_m^2$ ) :

$$M(-i\omega)^2 = - \sum_{m>0} K_m (2 - e^{imka} - e^{-imka})$$

d'où  $\omega^2 = \sum_{m>0} 2\omega_m^2 (1 - \cos mka)$ , soit  $\omega = \pm\omega(k)$  où :

$$\boxed{\omega(k) = 2 \left[ \sum_{m>0} \lambda_m(k) \right]^{1/2} \quad \lambda_m(k) \stackrel{\text{def}}{=} \omega_m^2 \sin^2 \frac{mka}{2}} \quad (31.21)$$

7. Dans l'approximation des grandes longueurs d'onde,  $\lambda_m(k) \simeq \frac{1}{4}\omega_m^2(mka)^2$ , et on peut écrire :

$$\omega(k) \simeq |k|a \left[ \sum_{m>0} m^2 \omega_m^2 \right]^{1/2} ;$$

cette écriture exige bien sûr que la série  $S \equiv \sum_m m^2 \omega_m^2$  soit convergente. Par identification, la vitesse du son a pour expression :

$$c = a \left[ \sum_{m>0} m^2 \omega_m^2 \right]^{1/2}$$

8. Si  $K_m$  a une décroissance algébrique  $K_m = \frac{K}{m^p} \equiv \frac{M\omega_1^2}{m^p}$ , la série  $S$  est  $\omega_1^2 \sum_m m^{2-p}$ , et converge ssi  $p > 3$  ; lorsque tel est le cas,  $S = \omega_1^2 \zeta(p-2)$ , où  $\zeta$  est la fonction de Riemann, et alors :

$$\tilde{c}(p) = a\omega_1 \sqrt{\zeta(p-2)}$$

La vitesse du son diverge quand  $p \rightarrow 3$ , et tend vers  $a\omega_1$  quand  $p \rightarrow +\infty$ , limite reproduisant essentiellement le cas usuel de couplage entre premiers voisins (voir fig. 31.5).

9. Lorsque la série diverge, il faut revenir un cran en arrière et repartir de l'expression (31.21). Si l'on s'en tient à la limite des grandes longueurs d'onde,  $\lambda \gg a$ , la variable  $kma \equiv 2\pi m \frac{\lambda}{a}$  est quasi-continue et on peut remplacer la somme  $\sum_m$  par une intégrale sur l'abscisse continue  $x$  :

$$\sum_{m>0} K_m \sin^2 \frac{kma}{2} \rightarrow K a^q \int_0^{+\infty} dx x^{-p} \sin^2 \frac{kx}{2} \stackrel{\text{def}}{=} I ;$$

par l'analyse dimensionnelle, on a  $[K_m] = [K]L^q L^{1-p}$ , d'où  $q = p - 1$ .

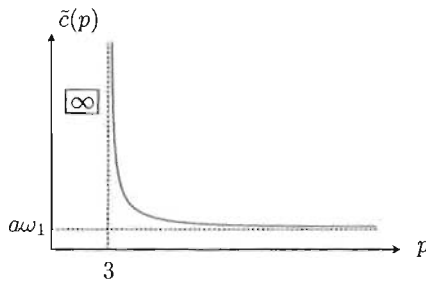


Figure 31.5: Vitesse du son  $\tilde{c}(p)$  avec des constantes élastiques  $K_m = \frac{K}{m^p}$ .

10. Posant  $X = kx$ , l'intégrale  $I$  devient :

$$I = M\omega_1^2 a^{p-1} |k|^{p-1} \int_0^{+\infty} X^{-p} \sin^2 \frac{X}{2} dX ,$$

d'où  $\omega^2(k) = 4\omega_1^2 |ka|^{p-1} C_p$ ,  $C_p \stackrel{\text{déf}}{=} \int_0^{+\infty} X^{-p} \sin^2 \frac{X}{2} dX$  soit :

$$\omega(k) = 2A_p \omega_1 |ka|^{(p-1)/2}$$

où  $A_p = \left( \int_0^{+\infty} X^{-p} \sin^2 \frac{X}{2} dX \right)^{1/2}$ . L'intégrale donnant  $A_p$  est finie si  $2-p > -1$  (sommabilité à l'origine) et si  $p > 1$  (sommabilité à l'infini). Au total, il faut  $1 < p < 3$ , ce qui est supposé. D'ailleurs, l'intégrale  $C_p$  se calcule aisément et vaut :

$$C_p = -\frac{1}{2} \Gamma(1-p) \sin \frac{p\pi}{2} = -\frac{\pi}{4\Gamma(p) \cos \frac{p\pi}{2}}$$

la deuxième écriture, résultant de la formule des compléments  $\Gamma(z)\Gamma(1-z) = \frac{\pi}{\sin \pi z}$ , montre clairement que la constante  $C_p$  est bien positive si  $1 < p < 3$ .

La vitesse de groupe est  $v_g = (p-1)a A_p \omega_0 (ka)^{(p-3)/2}$  : elle diverge à l'origine ; la courbe  $\omega(k)$  tend donc vers zéro en  $k = 0$  avec une tangente verticale. Par exemple, pour  $p = 2$ , on a :

$$A_2^2 = C_2 = \frac{\pi}{4} \quad \omega(k) = \sqrt{\pi} \omega_1 \sqrt{|k|a}$$

Quant à la vitesse du son, elle est la limite du rapport  $\frac{1}{k}\omega(k)$  quand  $k$  tend vers zéro. Ici :

$$\frac{1}{k}\omega(k) = 2 A_p \omega_1 (ka)^{(p-3)/2}$$

qui diverge à l'origine pour  $p \leq 3$  ; en pareil cas, on ne peut pas définir une vitesse du son. Il est bien clair que toutes ces particularités découlent de la décroissance algébrique des constantes de couplage  $K_m$  ; si, par exemple, celles-ci ont un comportement exponentiel, la vitesse du son est toujours finie.

### ■ Complément

C'est une bonne occasion d'analyser le propagateur  $G(x, t)$  (voir problème 31.1 p.1123, éq.(31.9)) dans le cas où la relation de dispersion n'est plus linéaire à basse fréquence. On a d'une façon générale, dans la limite continue :

$$G(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} \cos \omega(k)t dk \quad (31.22)$$

$G(x, t)$  permettant de construire le champ des déplacements à l'instant  $t$  par la relation intégrale (31.10).

Le propagateur  $G(x, t)$  est ici plus spécifiquement ( $\tau \stackrel{\text{déf}}{=} 2A_p \omega_1 t$ ) :

$$G(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} \cos(\tau|ka|^{(p-1)/2}) dk = \frac{1}{\pi} \int_0^{+\infty} \cos kx \cos(\tau(ka)^{(p-1)/2}) dk$$

soit  $G(x, t) \equiv \mathcal{G}(x, t) + \mathcal{G}(x, -t)$ , où  $\mathcal{G}(x, t) \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \frac{1}{2\pi} \int_0^{+\infty} \cos(kx + \tau(ka)^{(p-1)/2}) dk$  ; la derni\u00e8re \u00e9galit\u00e9 montre que  $G(x, t)$  est la composante paire en temps de la fonction  $\mathcal{G}(x, t)$ . Noter que  $\mathcal{G}(x, t)$  est invariante dans l'inversion espace - temps :

$$\mathcal{G}(x, t) = \mathcal{G}(-x, -t) ,$$

et satisfait  $\mathcal{G}(x, 0) = \frac{1}{2}\delta(x)$ . De toute \u00e9vidence, on a aussi :

$$G(x, t) = G(-x, t) = G(x, -t) = G(-x, -t) , \quad G(x, 0) = \delta(x) ,$$

et :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} G(x, t) dx = 1 \quad \forall t ;$$

cette \u00e9galit\u00e9 est caract\u00e9ristique des lois de dispersion qui s'annulent en  $k = 0$ .

Le champ des d\u00e9placements \u00e0 l'instant  $t$  est \u00e0 nouveau la somme de deux fonctions identiques se d\u00e9pla\u00e7ant en sens contraire :

$$u(x, t) = f(x, +t) + f(x, -t) , \quad f(x, t) \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{G}(x - x', t) u_0(x', 0) dx' .$$

Prenons plus particuli\u00e8rement  $p = 2$ , auquel cas  $A_2 = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$  ; il vient ( $\tau = \sqrt{\pi} \omega_1 t$ ) :

$$G(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} \cos(\tau\sqrt{|k|a}) dk ,$$

$$\mathcal{G}(x, t) \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \frac{1}{2\pi} \int_0^{+\infty} \cos(kx + \tau\sqrt{ka}) dk = \Re \frac{1}{2\pi a} \int_0^{+\infty} e^{i(KX + \tau\sqrt{K})} dK ,$$

avec  $X = \frac{x}{a}$ . Comme  $\mathcal{G}(-x, t) = \mathcal{G}(x, -t)$ , le calcul ci-dessous est fait avec  $x > 0$ .

Posant  $K = u^2$ , on obtient :

$$G(x, t) = \Re \frac{1}{\pi a} \int_0^{+\infty} e^{i(Xu^2 + \tau u)} u du = \Re \frac{1}{i\pi a} \frac{\partial}{\partial \tau} \int_0^{+\infty} e^{i(Xu^2 + \tau u)} du .$$

En compl\u00e9tant le carr\u00e9 de l'exponentielle, cette derni\u00e8re int\u00e9grale est mise sous la forme  $e^{-i\frac{\tau^2}{4X}} J$ , o\u00f9 :

$$J = \int_0^{+\infty} e^{iX(u + \frac{\tau}{2X})^2} du = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{-iX}} - \int_0^{\frac{\tau}{2X}} e^{iXu^2} du .$$

Posant  $u = e^{i\frac{\pi}{4}} X^{-1/2} \xi$ , la derni\u00e8re int\u00e9grale s'écrit  $\frac{e^{i\frac{\pi}{4}}}{\sqrt{X}} \int_0^z e^{-\xi^2} d\xi$ ,  $z \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} e^{-i\pi/4} \frac{\tau}{2\sqrt{X}}$  et s'exprime donc avec la fonction Erreur<sup>5</sup>  $\Phi(z) \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\xi^2} d\xi$  ; il vient ainsi :

$$J = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{X}} e^{i\frac{\pi}{4}} [1 - \Phi(z)] .$$

<sup>5</sup> aussi not\u00e9e Erf(z).

On a donc maintenant :

$$\mathcal{G}(x, t) = \frac{1}{2a\sqrt{\pi X}} \Re e^{-i\frac{\pi}{4}} \frac{\partial}{\partial \tau} e^{-i\frac{\tau^2}{4X}} [1 - \Phi(z)] ,$$

soit :

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(x, t) &= \frac{1}{2a\sqrt{\pi X}} \Re e^{-i(\frac{\pi}{4} + \frac{\tau^2}{4X})} \left[ -i\frac{\tau}{2X} [1 - \Phi(z)] - \frac{e^{-i\frac{\pi}{4}}}{2\sqrt{X}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-z^2} \right] = \\ &= \frac{\tau}{4aX\sqrt{\pi X}} \Re \left[ e^{i(\frac{\pi}{4} - \frac{\tau^2}{4X})} [\Phi(z) - 1] \right] . \end{aligned}$$

Utilisant  $\Phi(-z) = -\Phi(z)$ , on en déduit finalement l'expression de  $G(x, t)$ , avec toujours  $\tau = \sqrt{\pi} \omega_1 t$  :

$$\boxed{G(x, t) = \frac{\tau}{4|x|\sqrt{\pi(|x|/a)}} \Re \left[ e^{i(\frac{\pi}{4} - \frac{a\tau^2}{4|x|})} \Phi \left( e^{-i\pi/4} \frac{\tau}{2\sqrt{|x|/a}} \right) \right]}$$

Le propagateur contient visiblement une singularité essentielle à l'origine  $x = 0$ .

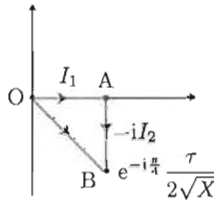


Figure 31.6: Chemin d'intégration permettant de mettre en évidence les parties réelle et imaginaire de  $\Phi(z)$ .

Noter que, la fonction  $e^{-u^2}$  étant holomorphe, peu importe le chemin d'intégration ; le trajet OAB (voir fig. 31.6) permet de mettre en avant les parties réelle et imaginaire de  $\Phi(z)$  :

$$\Phi \left( e^{-i\pi/4} \frac{\tau}{2\sqrt{X}} \right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( \int_0^{\tau/(2\sqrt{2X})} e^{-x^2} dx + \int_0^{-\tau/(2\sqrt{2X})} e^{-(iy)^2} d(iy) \right) \equiv I_1 - iI_2 ,$$

avec :

$$I_1 = \Phi \left( \frac{\tau}{2\sqrt{2X}} \right) , \quad I_2 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\tau/(2\sqrt{2X})} e^{y^2} dy .$$

Avec ces éléments, et compte tenu de la symétrie de  $\mathcal{G}(x, t)$ , on peut finalement récrire  $\forall x$  :

$$\mathcal{G}(x, t) = \frac{\tau}{4|x|\sqrt{\pi(|x|/a)}} \left[ (I_1 - 1) \cos \left( \frac{\pi}{4} - \frac{a\tau^2}{4|x|} \right) + I_2 \sin \left( \frac{\pi}{4} - \frac{a\tau^2}{4|x|} \right) \right] ,$$

d'où, utilisant le fait que  $I_1$  et  $I_2$  sont des fonctions impaires de  $\tau$  :

$$G(x, t) = \frac{\tau}{2|x|\sqrt{\pi(|x|/a)}} \left[ I_1 \cos\left(\frac{\pi}{4} - \frac{a\tau^2}{4|x|}\right) + I_2 \sin\left(\frac{\pi}{4} - \frac{a\tau^2}{4|x|}\right) \right]$$

Ce propagateur est bien différent de celui obtenu pour une loi de dispersion linéaire (voir éq. (31.11)), en raison essentiellement de l'accumulation de composantes ayant une vitesse de phase très petite. Selon (31.10),  $G(x, t)$  donne le champ des déplacements quand celui-ci est initialement  $u_0\delta(x)$  - au facteur  $u_0$  près. Au fil du temps, la distribution des déplacements s'étire le long de la chaîne, mais acquiert simultanément une structure de plus en plus irrégulière au voisinage de l'endroit initialement étiré. Dans cette limite continue, elle n'est pas en fait représentable graphiquement près de l'origine, en raison des oscillations de plus en plus serrées au fur et à mesure que l'on s'approche du point  $x = 0$ .

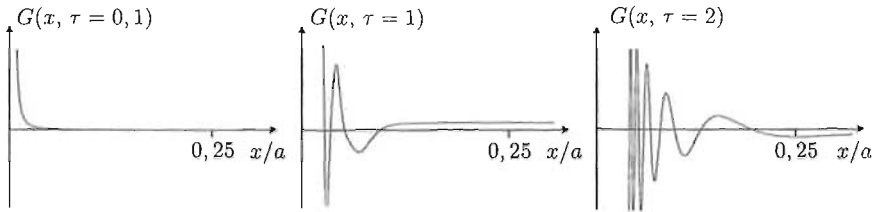


Figure 31.7: Propagateur  $G(x, t)$  à différents instants. Noter que la singularité essentielle à l'origine est d'autant plus manifeste que le temps augmente.

On remarque que la variable pertinente pour  $p = 2$  est la combinaison  $\frac{t^2}{x}$ , qui est en quelque sorte la variable duale de celle,  $\frac{x^2}{t}$ , que l'on obtient pour une relation de dispersion  $\omega \propto k^2$  (voir par exemple le propagateur quantique d'une particule libre (Tome I, éq. (I-14.129)). Il est aisé d'en comprendre les raisons.

Dimensionnellement parlant, l'expression générale (31.22) implique essentiellement la combinaison  $t|k|^{(p-1)/2}$ , de sorte que, traduite dans les unités naturelles du problème, le propagateur (au facteur  $\frac{1}{a}$  près), est une fonction de la seule variable :

$$\frac{\omega_1 t}{(x/a)^{(p-1)/2}} \propto \frac{t}{x^{(p-1)/2}} ,$$

ou, si l'on préfère, de la variable  $\frac{t^2}{x^{p-1}}$ . La relation de dispersion "usuelle" pour une particule massive est  $\omega \propto k^2$ , et correspond à  $p = 5$  ; en pareil cas, la bonne variable est  $\frac{\omega_1 t}{(x/a)^2} \propto \frac{t}{x^2}$  ou, de façon équivalente, son inverse  $\frac{x^2}{t}$ .

Ces considérations se transposent aisément en termes d'équation dynamique, à condition qu'elle soit linéaire, puisque le propagateur est une combinaison linéaire d'exponentielles  $e^{i[kx - \omega(k)]t}$ . L'équation de propagation ordinaire est associée à une loi de dispersion linéaire  $\omega = kc$  :

$$\omega = kc \quad \Longleftrightarrow \quad \frac{\partial^2}{\partial t^2} \bullet = c^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \bullet ,$$

ce qui se transcrit de façon équivalente dans le langage de Fourier :

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \bullet = c^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \bullet \iff \bullet = e^{i[kx - \omega(k)t]} , \quad \omega = kc .$$

Dans la même veine, et si l'équation est du premier ordre en temps, la loi  $\omega \propto k^2$  donne :

$$\frac{\partial}{\partial t} \bullet = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \bullet \iff \bullet = e^{i[kx - \omega(k)t]} , \quad \omega = -iDk^2 .$$

Lorsque la constante  $D$  est réelle positive, c'est l'équation de diffusion classique pour une densité de probabilité  $P(x, t)$ . Si  $D$  est imaginaire pure, c'est essentiellement l'équation de Schrödinger pour une particule libre,  $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}$ .

Si l'équation est du deuxième ordre en temps, une relation de dispersion quadratique  $\omega \propto k^2$  est équivalente à une équation du *quatrième* ordre en espace :

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \bullet = -A \frac{\partial^4}{\partial x^4} \bullet \iff \omega = \sqrt{A} k^2 .$$

Une telle équation apparaît en élasticité (équation de Helmholtz), et fut l'une des premières pistes explorées par Schrödinger [66].

Formellement, une relation de dispersion  $\omega = C\omega^\mu$ , l'exposant  $\mu$  étant quelconque, est l'équivalent d'une équation aux dérivées partielles contenant des dérivations *non entières*. Par exemple, pour une équation du premier ordre en temps, la relation précédente est la transcription dans le langage de Fourier de l'égalité *formelle* :

$$\frac{\partial}{\partial t} \bullet = i^{\mu-1} A \frac{\partial^\mu}{\partial x^\mu} \bullet .$$

Dans le contexte de la diffusion classique, ces analogies ont été le point de départ de travaux tendant à mettre en évidence, dans un contexte dynamique, les lois de Lévy  $L_\alpha(x)$  en tant que généralisation de la loi de Gauss, laquelle arrive tout naturellement comme solution de l'équation de diffusion ordinaire. Ces lois, larges mais stables par l'addition tout comme la loi de Gauss, sont en effet caractérisées par une décroissance en puissance,  $L_\alpha(x) \sim |x|^{-(\alpha+1)}$ , un fait lié à l'apparition d'exposants non entiers dans leurs transformées de Fourier,  $\mathcal{L}_\alpha(k)$  : un comportement en  $|x|^{-(\alpha+1)}$  à l'infini implique, par la dualité usuelle de la transformation de Fourier, un comportement en  $k^\alpha$  à l'origine pour  $\mathcal{L}_\alpha(k)$ . ■

## 31.4 Instabilité de Peierls

Il s'agit de montrer qu'un gaz d'électrons sur un réseau unidimensionnel déformable est instable et a tendance à induire une surstructure cristalline. Dans le cas considéré ici (un électron par atome), on assiste à une dimérisation du réseau, l'ion initialement situé en  $x_n^{(0)} = na$

quand le réseau est rigide étant finalement décalé d'une petite quantité  $u_n = (-1)^n u$ , où  $u$  est un déplacement constant ( $x_n = na + (-1)^n u$ ). Un exemple physique de cette situation est constitué par certaines longues chaînes carbonées, comme le polyacétylène, rencontré dans le chapitre 28, sous-section 28.2.5 (voir aussi problème 28.5, p. 891).

La partie 1 est une analyse qualitative du phénomène ; la partie 2 en fournit une description détaillée sur la base d'un modèle simplifié.

1. (a) Dans toute la suite, les électrons sont supposés indépendants, de sorte que l'on raisonne dans le cadre d'une théorie à une particule ; par ailleurs, le cas échéant, on invoquera les conditions cycliques de Born - von Kármán relatives à une chaîne bouclée sur elle-même et contenant  $N$  sites.  
Soit  $\varepsilon(k)$  la loi de dispersion de la plus haute bande occupée, présentant un minimum en centre de zone et recevant les  $N$  électrons de valence atomiques. Quel est son taux de remplissage ? Combien vaut  $k_F$ , nombre d'onde de Fermi associé aux plus hauts niveaux occupés ?
  - (b) Le réseau d'ions n'étant pas rigide, expliquer pourquoi l'énergie du gaz d'électrons,  $E_e$ , est abaissée si les ions sont déplacés de  $u_n$ .
  - (c) L'abaissement de  $E_e$  consécutif à la déformation de réseau est en compétition avec l'augmentation d'énergie élastique de réseau,  $E_{\text{harm}}$ . Dans toute la suite, on suppose le réseau pas trop mou pour qu'un compromis énergétique puisse être effectivement réalisé ; quelle est la conséquence de la dimérisation sur les propriétés de conduction électrique du solide ?
2. Le Hamiltonien d'un électron sur le réseau est écrit comme suit :

$$H = - \sum_n t_{nn+1} (|\phi_n\rangle\langle\phi_{n+1}| + |\phi_{n+1}\rangle\langle\phi_n|) . \quad (31.23)$$

$|\phi_n\rangle$  est une fonction bien localisée centrée sur le site d'abscisse  $x_n$  ; les  $|\phi_n\rangle$  sont orthonormalisées :

$$\langle\phi_n|\phi_n\rangle = \delta_{nn'} . \quad (31.24)$$

$t_{nn+1}$  est l'amplitude (réelle positive) permettant le saut de l'électron d'un site vers les premiers voisins et dépend de la distance  $x_n - x_{n+1}$  entre deux sites ; en partant de l'idée que le déplacement  $u$  est toujours très petit devant  $a$ , on se borne ici<sup>6</sup> à une variation linéaire et on pose :

$$t_{nn+1} = t_0 - \alpha(x_n - x_{n+1} + a) . \quad (31.25)$$

$t_0$  et  $\alpha$  sont des quantités positives, dont les ordres de grandeur sont :

$$t_0 \sim 1 \text{ eV} , \quad \alpha \sim 1 \text{ eV}/\text{\AA} .$$

<sup>6</sup>Le cas d'une dépendance exponentielle a été considéré dans le problème 28.5.

- (a) On décompose le Hamiltonien (31.23) comme suit :

$$H = -t_0 \sum_n (|\phi_n\rangle\langle\phi_{n+1}| + |\phi_{n+1}\rangle\langle\phi_n|) + V . \quad (31.26)$$

Donner l'expression de  $V$ .

- (b) Soit l'état de Bloch normalisé  $|\psi_k\rangle$  :

$$|\psi_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikna} |\phi_n\rangle \quad (k = \text{entier } \frac{2\pi}{N}) . \quad (31.27)$$

Montrer que  $|\psi_k\rangle$  est un état propre de  $H_0$  ; quelle est l'énergie propre correspondante,  $\varepsilon^{(0)}(k)$  ? La tracer sur l'intervalle  $[-2k_F, +2k_F]$ .

- (c) Dessiner le schéma en zones réduites sur l'intervalle  $[-k_F, +k_F]$ . Dans toute la suite, on pose,  $\forall k \in [-k_F, +k_F]$  :

$$\varepsilon_-^{(0)}(k) = \varepsilon^{(0)}(k) , \quad \varepsilon_+^{(0)}(k) = \varepsilon^{(0)}(k + 2k_F) , \quad (31.28)$$

$$|\psi_{k,-}\rangle = |\psi_k\rangle , \quad |\psi_{k,+}\rangle = |\psi_{k+2k_F}\rangle . \quad (31.29)$$

- (d) Écrire le développement de  $|\psi_{k,+}\rangle$  sur les  $|\phi_n\rangle$ .  
 (e) Combien vaut  $V|\psi_{k,-}\rangle$  ? En déduire que  $H$  est une somme d'opérateurs  $H_k$  définis chacun dans le sous-espace engendré par  $|\psi_{k,-}\rangle$  et  $|\psi_{k,+}\rangle$ . Écrire la matrice représentant  $H_k$  sur cette base.  
 (f) En déduire que les valeurs propres de  $H$  sont  $\pm\varepsilon(k)$  où :

$$\varepsilon(k) = -2t_0 \sqrt{1 - \Lambda \sin^2 ka} ; \quad (31.30)$$

préciser le paramètre  $\Lambda$ . Représenter la variation de  $\varepsilon(k)$  sur  $[-k_F, +k_F]$  ; illustrer par un schéma la répartition des électrons dans l'état fondamental (mer de Fermi).

- (g) Donner l'expression de  $E_e$ , énergie du gaz d'électrons dans l'état fondamental. Dans la limite  $N \rightarrow +\infty$ , exprimer  $\varepsilon_e \equiv E_e/N$  à l'aide de la fonction  $\mathbf{E}(\Lambda)$ , fonction elliptique complète de deuxième espèce, définie comme :

$$\mathbf{E}(\Lambda) \stackrel{\text{déf}}{=} \int_0^{\pi/2} \sqrt{1 - \Lambda \sin^2 x} dx \quad (\Lambda \leq 1) . \quad (31.31)$$

- (h) L'énergie élastique de déformation est écrite sous la forme la plus simple possible :

$$E_{\text{harm}} = \sum_n \frac{1}{2} K (x_{n+1} - x_n - a)^2 . \quad (31.32)$$

Combien vaut  $\varepsilon_{\text{harm}} \stackrel{\text{déf}}{=} E_{\text{harm}}/N$  ?

- (i) Au total, l'énergie par particule,  $\varepsilon$ , est telle que :

$$\tilde{\varepsilon} \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\varepsilon}{2t_0} = -\frac{2}{\pi} \mathbf{E}(\Lambda) + \frac{K}{t_0} u^2 . \quad (31.33)$$



On sait que la présence du potentiel de réseau provoque un croisement évité en levant la dégénérescence, tout en maintenant constant le nombre d'états disponibles dans chacune des deux bandes. Il est alors évident que l'énergie  $E_e$  de la bande déformée est plus basse que celle de la bande non perturbée : placé dans ces conditions, le gaz d'électrons est effectivement instable.

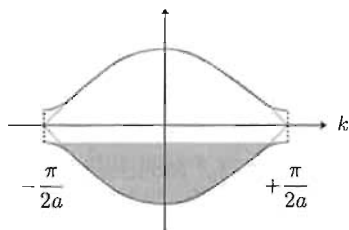


Figure 31.8: Abaissement de l'énergie du gaz d'électrons dans une bande à moitié remplie, par ouverture d'un *gap* en bord de zone coïncidant alors avec le nombre d'onde de Fermi.

(c) L'abaissement de  $E_e$  consécutif à l'ouverture des *gaps* est contrecarré par l'augmentation d'énergie élastique de réseau,  $E_{\text{harm}}$ . À condition que le réseau soit assez raide, un compromis peut être trouvé pour une certaine valeur  $u_0$  du déplacement alterné de chaque ion : une fois cet équilibre établi, le système est stable. Cela étant, la bande électronique est séparée par un *gap*, avec pour conséquence que le solide est isolant (à température nulle).

2. Le Hamiltonien correspond à un modèle de liaisons fortes, les possibilités de saut d'un électron (*hopping*) étant strictement réduites aux premiers voisins :

$$H = - \sum_n t_{nn+1} (|\phi_n\rangle\langle\phi_{n+1}| + |\phi_{n+1}\rangle\langle\phi_n|) .$$

$t_{nn+1}$  est l'amplitude, supposée réelle positive<sup>8</sup>, permettant le saut de l'électron d'un site vers les premiers voisins ; en partant de l'idée que le déplacement  $u$  est toujours très petit devant  $a$ , on se borne ici à une variation *linéaire*, posant  $t_{nn+1} = t_0 - \alpha(x_{n+1} - x_n - a)$  ; avec  $x_n = na + (-1)^n u$ , il vient :

$$t_{nn+1} = t_0 + 2\alpha(-1)^n u .$$

(a) Le Hamiltonien de liaisons fortes s'écrit :

$$H = - \sum_n [t_0 + 2\alpha(-1)^n u] (|\phi_n\rangle\langle\phi_{n+1}| + |\phi_{n+1}\rangle\langle\phi_n|) \equiv$$

<sup>8</sup>Un tel choix est toujours possible, d'autant plus que le signe de  $t_{nn+1}$  est sans incidence physique, comme il se doit puisqu'il s'agit d'un élément de matrice non-diagonal. Le changement de signe de  $t_{nn+1}$  peut s'obtenir par un rephasage  $(-1)^n$  de chaque  $\phi_n$ , ce qui remplace simplement  $k$  par  $k - \frac{\pi}{a} (\frac{2\pi}{a})$  : rien ne change (physiquement), que l'on se place dans la première zone de Brillouin ( $k$  dans l'intervalle  $[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$ ) ou dans une zone décalée de  $\frac{\pi}{a}$  ( $k \in [0, \frac{2\pi}{a}]$ ).

Choisir  $t_0 > 0$  permet de faire commodément les petits dessins dans la première zone de Brillouin : on remplit alors la cuvette par le centre, au lieu de remplir l'"anti-cuvette" par les bords. . .

$$-t_0 \sum_n (|\phi_n\rangle\langle\phi_{n+1}| + |\phi_{n+1}\rangle\langle\phi_n|) - 2\alpha u \sum_n (-1)^n (|\phi_n\rangle\langle\phi_{n+1}| + |\phi_{n+1}\rangle\langle\phi_n|) ,$$

d'où par identification l'opérateur  $V$  :

$$V = -2\alpha u \sum_n (-1)^n (|\phi_n\rangle\langle\phi_{n+1}| + |\phi_{n+1}\rangle\langle\phi_n|)$$

et  $H = H_0 + V$ ,  $H_0$  étant le Hamiltonien pour le réseau non déformé.

(b) L'action de  $H_0$  sur l'état de Bloch normalisé  $|\psi_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikna} |\phi_n\rangle$  est :

$$\begin{aligned} -\frac{t_0}{\sqrt{N}} \sum_{n, n'} e^{ikna} (|\phi_{n'}\rangle\langle\phi_{n'+1}| + |\phi_{n'+1}\rangle\langle\phi_{n'}|) |\psi_k\rangle &= \\ -\frac{t_0}{\sqrt{N}} \sum_{n, n'} e^{ikna} (|\phi_{n'}\rangle\delta_{n'+1n} + |\phi_{n'+1}\rangle\delta_{n'n}) &= \\ -\frac{t_0}{\sqrt{N}} \sum_{n'} (e^{ik(n'+1)a} |\phi_{n'}\rangle + e^{ikn'a} |\phi_{n'+1}\rangle) &\equiv -2t_0 \cos ka |\psi_k\rangle , \end{aligned}$$

d'où :

$$H_0 |\psi_k\rangle = \varepsilon^{(0)}(k) |\psi_k\rangle \quad \varepsilon^{(0)}(k) = -2t_0 \cos ka$$

La relation de dispersion est donc un simple cosinus inversé, minimum en  $k = 0$ , à  $\frac{2\pi}{a}$  près.

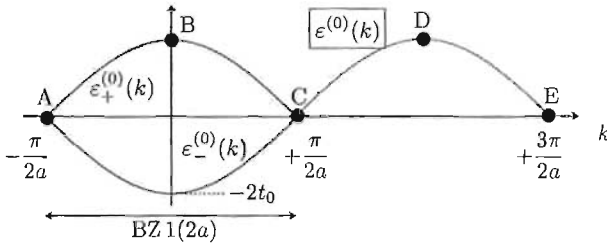


Figure 31.9: Bande du réseau uniforme tracée dans la première zone de Brillouin du réseau de maille  $2a$ . L'arc ABC est l'arc CDE translaté de  $-\frac{\pi}{a}$

(c) Pour le réseau de maille  $2a$ , la première zone de Brillouin s'étend entre  $\pm \frac{\pi}{2a}$ , soit justement  $\pm k_F$  ; une translation de  $-\frac{\pi}{a}$  permet de tracer  $\varepsilon^{(0)}(k)$  dans cette zone (voir fig. 31.9), en définissant précisément :

$$\varepsilon_-^{(0)}(k) = \varepsilon^{(0)}(k) , \quad \varepsilon_+^{(0)}(k) = \varepsilon^{(0)}(k + 2k_F) \quad (-k_F < k < +k_F) .$$

(d) Les deux classes d'états  $|\psi_{k, \pm}\rangle$  sont définis comme :

$$|\psi_{k, -}\rangle = |\psi_k\rangle , \quad |\psi_{k, +}\rangle = |\psi_{k+2k_F}\rangle \quad (-k_F < k < +k_F) ;$$

d'après les résultats précédents, et puisque  $\cos(k + 2k_F) = -\cos ka$ , on a  $H_0|\psi_{k,\pm}\rangle = \pm 2t_0 \cos ka |\psi_{k,\pm}\rangle \equiv \mp \varepsilon^{(0)} |\psi_{k,\pm}\rangle$ . De plus, comme  $k_F = \frac{\pi}{2a}$ , le développement de  $|\psi_{k,+}\rangle$  sur les  $|\phi_n\rangle$  est :

$$|\psi_{k,+}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{in(k+2k_F)a} |\phi_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n (-1)^n e^{in ka} |\phi_n\rangle .$$

(e) L'opérateur  $V$  agissant sur  $|\psi_{k,-}\rangle$  donne :

$$\begin{aligned} & -\frac{2\alpha u}{\sqrt{N}} \sum_{n,n'} (-1)^n e^{in'ka} (|\phi_n\rangle \langle \phi_{n+1}| + |\phi_{n+1}\rangle \langle \phi_n|) |\phi_{n'}\rangle = \\ & -\frac{2\alpha u}{\sqrt{N}} \sum_{n,n'} (-1)^n e^{in'ka} (|\phi_n\rangle \delta_{n+1n'} + |\phi_{n+1}\rangle \delta_{nn'}) = \\ & -\frac{2\alpha u}{\sqrt{N}} \sum_n (-1)^n (e^{i(n+1)ka} |\phi_n\rangle + e^{in ka} |\phi_{n+1}\rangle) ; \end{aligned}$$

en décalant l'indice du deuxième terme, on trouve :

$$V|\psi_{k,-}\rangle = -\frac{4i\alpha u \sin ka}{\sqrt{N}} \sum_n (-1)^n e^{in ka} |\phi_n\rangle \equiv -4i\alpha u \sin ka |\psi_{k,+}\rangle$$

Au total, on a :

$$H|\psi_{k,-}\rangle = \varepsilon^{(0)}(k) |\psi_{k,-}\rangle - 4i\alpha u \sin ka |\psi_{k,+}\rangle ,$$

et, par conjugaison hermitique :

$$H|\psi_{k,+}\rangle = -\varepsilon^{(0)}(k) |\psi_{k,+}\rangle + 4i\alpha u \sin ka |\psi_{k,-}\rangle .$$

Le sous-espace  $(|\psi_{k,-}\rangle, |\psi_{k,+}\rangle)$  est donc stable par  $H$ , ce qui veut dire que  $H$  est une somme d'opérateurs  $H_k : H = \oplus_k H_k$ .

La matrice représentant  $H_k$  sur cette base est :

$$\begin{bmatrix} \varepsilon^{(0)}(k) & +4i\alpha u \sin ka \\ -4i\alpha u \sin ka & -\varepsilon^{(0)}(k) \end{bmatrix}$$

(f) Les valeurs propres  $\varepsilon$  sont les solutions de l'équation :

$$\begin{vmatrix} \varepsilon^{(0)}(k) - \varepsilon & +4i\alpha u \sin ka \\ -4i\alpha u \sin ka & -\varepsilon^{(0)}(k) - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 ,$$

soit  $\varepsilon = \pm \varepsilon(k)$  avec :

$$\varepsilon(k) = \sqrt{(2t_0 \cos ka)^2 + (4\alpha u \sin ka)^2} = \sqrt{4t_0^2 - [4t_0^2 - (4\alpha u)^2] \sin^2 ka} ,$$

soit encore :

$$\boxed{\varepsilon_{\pm}(k) = \pm 2t_0 \sqrt{1 - \Lambda \sin^2 ka} \quad \Lambda \stackrel{\text{déf}}{=} 1 - \left(\frac{2\alpha u}{t_0}\right)^2}$$

La variation des  $\varepsilon_{\pm}(k)$  sur  $[-k_F, +k_F]$  est tracée sur la figure 31.10 ; comprises entre  $\pm 2t_0$  et  $\pm 2t_0\sqrt{1-\Lambda}$ , elles sont séparées par le *gap*  $4t_0\sqrt{1-\Lambda} = 8\alpha u$  : le *gap* est simplement proportionnel au déplacement de chaque atome du réseau. Dans l'état fondamental, la bande inférieure est pleine, la bande supérieure est vide.

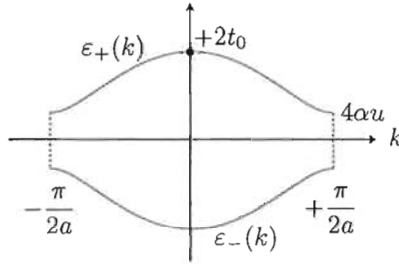


Figure 31.10: Bandes du réseau dimérisé, tracées dans la première zone de Brillouin du réseau de maille  $2a$ .

(g) L'expression de l'énergie du gaz d'électrons dans l'état fondamental,  $E_e$ , est :

$$E_e = 2 \sum_{|k| \leq k_F} \varepsilon_-(k) ,$$

le facteur 2 provenant du spin. Dans la limite  $N \gg 1$ , cette somme est représentable par l'intégrale :

$$E_e = -4t_0 \frac{1}{\delta k} \int_{-\frac{\pi}{2a}}^{+\frac{\pi}{2a}} \sqrt{1 - \Lambda \sin^2 ka} dk , \quad \delta k = \frac{2\pi}{Na} ;$$

en jouant avec la parité, on obtient :

$$E_e = -\frac{4Nt_0}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1 - \Lambda \sin^2 x} dx$$

donnant l'énergie par particule  $N^{-1}E_e$  dans la limite  $N$  infini :

$$\boxed{N^{-1}E_e = -\frac{4t_0}{\pi} \mathbf{E}(\Lambda)}$$

$\mathbf{E}(\Lambda)$  est la fonction elliptique complète de deuxième espèce, définie dans l'énoncé.

(h) L'énergie élastique étant écrite dans l'approximation harmonique :

$$E_{\text{harm}} = \sum_n \frac{1}{2} K (x_{n+1} - x_n - a)^2 ,$$

l'énergie de déformation est du réseau dimérisé est :

$$E_{\text{harm}} = \sum_n \frac{1}{2} K ((-1)^{n+1} u - (-1)^n u)^2 = 2NKu^2 ,$$

d'où  $\varepsilon_{\text{harm}} \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} E_{\text{harm}}/N = 2Ku^2$ .

(i) L'énergie totale par particule,  $\varepsilon$ , est donc :

$$\tilde{\varepsilon} \equiv \frac{\varepsilon}{2t_0} = -\frac{2}{\pi} \mathbf{E}(\Lambda) + \frac{K}{t_0} u^2$$

L'expression intégrale de  $\mathbf{E}(\Lambda)$  montre clairement qu'il s'agit d'une fonction *décroissante* de  $\Lambda$ , donc croissante de  $u$  :  $-\mathbf{E}(\Lambda(u))$  est donc une fonction paire de  $u$ , décroissant de part et d'autre de  $u = 0$ , ce qui confirme l'instabilité du gaz d'électrons dès que des *gaps* peuvent s'ouvrir au niveau de Fermi.

En jouant avec  $\frac{\alpha u}{t_0} \ll 1$ , on peut utiliser le développement de  $\mathbf{E}(\Lambda)$  pour  $\Lambda \lesssim 1$  :

$$\mathbf{E}(\Lambda) \simeq 1 + \frac{1}{4} \left( \frac{2\alpha u}{t_0} \right)^2 \left( \ln \frac{16t_0^2}{(2\alpha u)^2} - 1 \right) = 1 + \left( \frac{\alpha u}{t_0} \right)^2 \left( 2 \ln \frac{2t_0}{\alpha u} - 1 \right) .$$

Posant  $y \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \frac{\alpha u}{t_0}$ , il vient :

$$\tilde{\varepsilon} - \frac{2}{\pi} \left[ 1 - y^2 \left( 2 \ln \frac{y}{2} + 1 \right) \right] + \frac{Kt_0}{\alpha^2} y^2 ,$$

soit, avec  $\xi \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \frac{Kt_0}{\alpha^2}$  :

$$\tilde{\varepsilon} = -\frac{2}{\pi} \left[ 1 - y^2 \left( 2 \ln \frac{y}{2} + 1 \right) \right] + \xi y^2 \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} f(y; \xi) \tag{31.37}$$

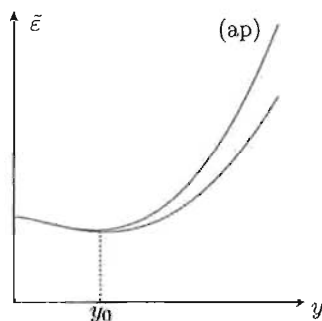


Figure 31.11: Variation de  $\tilde{\varepsilon} = \frac{\varepsilon}{2t_0}$  en fonction de  $y = \frac{\alpha u}{t_0}$  ; la courbe marquée (ap) est la forme approchée (31.37) résultant de l'approximation de  $\mathbf{E}(\Lambda)$  pour  $\Lambda \lesssim 1$ .



La valeur moyenne cherchée se trouve en calculant la trace  $\text{Tr}(e^{\gamma b + \mu b^\dagger} \rho)$ , soit :

$$\langle e^{\gamma b + \mu b^\dagger} \rangle = (1 - e^{-\varepsilon}) \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-n\varepsilon} \langle n | e^{\gamma b + \mu b^\dagger} | n \rangle .$$

Une fois encore, la formule de Glauber (voir éq. (I-13.215)) se révèle très utile ; on peut ici écrire :

$$e^{\gamma b + \mu b^\dagger} = e^{\mu b^\dagger} e^{\gamma b} e^{-\frac{1}{2}[\mu b^\dagger, \gamma b]} = e^{\frac{1}{2}\gamma\mu} e^{\mu b^\dagger} e^{\gamma b} .$$

Calculons maintenant l'élément de matrice diagonal  $\langle n | e^{\mu b^\dagger} e^{\gamma b} | n \rangle$ , égal au produit scalaire  $(e^{\mu^\ast b} | n \rangle, e^{\gamma b} | n \rangle)$ . On a :

$$e^{\gamma b} | n \rangle = | n \rangle + \gamma \sqrt{n} | n - 1 \rangle + \frac{\gamma^2}{2!} \sqrt{n(n-1)} | n - 2 \rangle + \dots = \sum_{p=0}^n \frac{\gamma^p}{p!} \sqrt{\frac{n!}{(n-p)!}} | n - p \rangle ,$$

et de même :

$$e^{\mu^\ast b} | n \rangle = | n \rangle + \mu^\ast \sqrt{n} | n - 1 \rangle + \frac{(\mu^\ast)^2}{2!} \sqrt{n(n-1)} | n - 2 \rangle + \dots = \sum_{p=0}^n \frac{(\mu^\ast)^p}{p!} \sqrt{\frac{n!}{(n-p)!}} | n - p \rangle ;$$

la base  $\{|n\rangle\}_n$  étant orthonormalisée, on en déduit le produit scalaire (sesquilinéaire) en faisant la somme des produit deux à deux des composantes, puis la moyenne cherchée sous la forme d'une série double :

$$\langle e^{\gamma b + \mu b^\dagger} \rangle = (1 - e^{-\varepsilon}) e^{\frac{1}{2}\gamma\mu} \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-n\varepsilon} \sum_{p=0}^n \frac{(\gamma\mu)^p}{p!^2} \frac{n!}{(n-p)!} .$$

Chacune des séries est uniformément convergente ; en échangeant l'ordre des sommations, et posant  $n' = n - p$ , on obtient :

$$\langle e^{\gamma b + \mu b^\dagger} \rangle = (1 - e^{-\varepsilon}) e^{\frac{1}{2}\gamma\mu} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(\gamma\mu)^p}{p!} e^{-p\varepsilon} \sum_{n'=0}^{+\infty} e^{-n'\varepsilon} \frac{(n' + p)!}{p!n'!} ;$$

la série interne est en fait un certain développement de Taylor ; en effet, on a :

$$\left. \frac{d^n}{dx^n} \frac{1}{(1-x)^{p+1}} \right|_{x=0} = \frac{(p+1)\dots(p+n)}{(1-x)^{p+1+n}} \Big|_{x=0} = \frac{(p+n)!}{p!} ,$$

d'où l'on déduit le développement de Taylor en  $x = 0$  de la fonction  $(1-x)^{-(p+1)}$ , qui est analytique en ce point :

$$\frac{1}{(1-x)^{p+1}} = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{1}{n!} \frac{(p+n)!}{p!} x^n .$$

Utilisant cette égalité avec  $x = e^{-\varepsilon}$ , on obtient :

$$\langle e^{\gamma b + \mu b^\dagger} \rangle = (1 - e^{-\varepsilon}) e^{\frac{1}{2}\gamma\mu} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(\gamma\mu)^p}{p!} e^{-p\varepsilon} \frac{1}{(1 - e^{-\varepsilon})^{p+1}} ,$$

d'où :

$$\langle e^{\gamma b + \mu b^\dagger} \rangle = e^{\frac{1}{2}\gamma\mu} e^{\gamma\mu \frac{e^{-\epsilon}}{1-e^{-\epsilon}}} = e^{\frac{1}{2}\gamma\mu \frac{1+e^{-\epsilon}}{1-e^{-\epsilon}}} = e^{\frac{1}{2}\gamma\mu \coth \frac{\epsilon}{2}} .$$

Calculons maintenant  $\langle \frac{1}{2}(\gamma b + \mu b^\dagger)^2 \rangle$  :

$$\langle (\gamma b + \mu b^\dagger)^2 \rangle = \langle \gamma^2 b^2 + \mu^2 (b^\dagger)^2 + \gamma\mu (bb^\dagger + b^\dagger b) \rangle ;$$

comme  $b^2$  et  $(b^\dagger)^2$  ont tous leurs éléments diagonaux nuls, leurs moyennes sont nulles ; de plus, utilisant  $bb^\dagger = 1 + b^\dagger b$ , il vient :

$$\langle \frac{1}{2}(\gamma b + \mu b^\dagger)^2 \rangle = \frac{1}{2}\gamma\mu(1 + 2\langle b^\dagger b \rangle) . \quad (31.38)$$

Comme  $b^\dagger b |n\rangle = n |n\rangle$ , on a :

$$\langle \frac{1}{2}(\gamma b + \mu b^\dagger)^2 \rangle = \frac{1}{2}\gamma\mu \left[ 1 + 2(1 - e^\epsilon) \sum_{n=0}^{+\infty} n e^{-n\epsilon} \right] ;$$

la série de droite vaut  $\frac{e^{-\epsilon}}{(1-e^{-\epsilon})^2}$ , d'où finalement :

$$\langle \frac{1}{2}(\gamma b + \mu b^\dagger)^2 \rangle = \frac{1}{2}\gamma\mu \left( 1 + 2 \frac{e^{-\epsilon}}{1-e^{-\epsilon}} \right) = \frac{1}{2}\gamma\mu \frac{1+e^{-\epsilon}}{1-e^{-\epsilon}} = \frac{1}{2}\gamma\mu \coth \frac{\epsilon}{2}$$

Rapprochant ceci du premier calcul, on obtient bien :

$$\boxed{\langle e^{\gamma b + \mu b^\dagger} \rangle = e^{\langle \frac{1}{2}(\gamma b + \mu b^\dagger)^2 \rangle}}$$

2. Si  $\gamma = \mu = i\alpha$ , le résultat précédent se récrit :

$$\langle e^{i\alpha(b+b^\dagger)} \rangle = e^{-\langle \frac{1}{2}\alpha^2(b+b^\dagger)^2 \rangle} .$$

D'un autre côté, la somme  $b + b^\dagger$  est proportionnelle à la coordonnée  $x$  :

$$b + b^\dagger = \sqrt{2\hbar^{-1}m\omega} x ;$$

la moyenne  $\langle e^{i\alpha(b+b^\dagger)} \rangle$  est donc égale à  $\langle e^{ikx} \rangle$ , avec  $k = \alpha\sqrt{2\hbar^{-1}m\omega}$ . On connaît le noyau de l'opérateur densité canonique de l'oscillateur harmonique (éq. (I-16.157)) :

$$\rho(x, \beta; x') = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \tanh \frac{\beta\hbar\omega}{2} e^{-\frac{1}{\hbar} \frac{m\omega}{2 \sinh \frac{\beta\hbar\omega}{2}} [(x^2 + x'^2) \cosh \beta\hbar\omega - 2xx']} ,$$

avec lequel on peut exprimer la moyenne de  $e^{ikx}$  :

$$\langle e^{ikx} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} \rho(x, \beta; x) dx ,$$

ainsi donnée par l'intégrale :

$$\langle e^{ikx} \rangle = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \tanh \frac{\beta\hbar\omega}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} e^{-\frac{1}{\hbar} \frac{m\omega}{2 \sinh \frac{\beta\hbar\omega}{2}} [x^2 \cosh \beta\hbar\omega - x^2]} dx .$$

L'argument de l'exponentielle est  $-\frac{m\omega x^2}{\hbar} \tanh \frac{\beta\hbar\omega}{2}$  ; l'intégrale gaussienne se fait immédiatement, et on obtient :

$$\langle e^{ikx} \rangle = e^{-\frac{\hbar k^2}{4m\omega} \coth \frac{\beta\hbar\omega}{2}} \equiv e^{-\frac{1}{2}k^2 \langle x^2 \rangle} ,$$

où on a utilisé le résultat bien connu<sup>9</sup>  $\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \coth \frac{\beta\hbar\omega}{2}$ . La dernière égalité est réminiscente de celle qui tient pour la fonction caractéristique  $\phi(k)$  d'une variable aléatoire gaussienne centrée  $X$  :

$$\phi(k) \stackrel{\text{def}}{=} \langle e^{ikX} \rangle = e^{-\frac{1}{2}k^2 x^2} .$$

3. Avec  $\gamma = -\mu = i\alpha$ , on a  $\langle e^{i\alpha(b-b^\dagger)} \rangle = e^{-\langle \frac{1}{2}\alpha^2(b-b^\dagger)^2 \rangle}$ . La valeur moyenne en argument de l'exponentielle à droite se calcule comme précédemment :

$$\langle -\frac{1}{2}\alpha^2(b-b^\dagger)^2 \rangle = -\frac{1}{2}\alpha^2 \langle (b^2 + (b^\dagger)^2 - b^\dagger b - bb^\dagger) \rangle = \frac{1}{2}\alpha^2 \langle (b^\dagger b + bb^\dagger) \rangle = \frac{1}{2}\alpha^2 \langle (1 + 2\langle b^\dagger b \rangle) \rangle ,$$

d'où  $\langle -\frac{1}{2}\alpha^2(b-b^\dagger)^2 \rangle = \frac{1}{2}\alpha^2 \coth \frac{\beta\hbar\omega}{2}$ . Par ailleurs,  $i\alpha(b-b^\dagger) = -\alpha\sqrt{\frac{2}{m\hbar\omega}} p \equiv -\frac{X}{\hbar} p$  ; cette dernière moyenne peut se calculer avec le noyau de l'opérateur densité canonique :

$$\langle e^{-\frac{X}{\hbar} p} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ e^{\frac{iX}{\hbar} \frac{d}{dx'}} \rho(x, \beta; x') \right]_{x'=x} dx .$$

En utilisant  $e^{a\frac{d}{dx}} f(x) = f(x+a)$ , il vient :

$$\langle e^{-\frac{X}{\hbar} p} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ e^{\frac{iX}{\hbar} \frac{d}{dx'}} \rho(x, \beta; x') \right]_{x'=x} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x, \beta; x+iX) dx ,$$

d'où :

$$\langle e^{-\frac{X}{\hbar} p} \rangle = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \tanh \frac{\beta\hbar\omega}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{\hbar} \frac{m\omega}{2 \sinh \frac{\beta\hbar\omega}{2}} [x^2 + (x+iX)^2] \cosh \beta\hbar\omega - 2x(x+iX)} dx ;$$

l'intégrale gaussienne se calcule immédiatement et on trouve :

$$\langle e^{-\frac{X}{\hbar} p} \rangle = e^{\frac{m\omega}{4\hbar} X^2 \coth \frac{\beta\hbar\omega}{2}} ,$$

d'où l'égalité, à nouveau réminiscente d'une variable aléatoire gaussienne :

$$\langle e^{-\frac{X}{\hbar} p} \rangle = e^{\frac{m\omega}{4\hbar} X^2 \coth \frac{\beta\hbar\omega}{2}} = e^{\frac{1}{2} \frac{X^2}{\hbar^2} \langle p^2 \rangle}$$

Noter que ces relations tiennent quelle que soit la nature de l'argument, réel ou complexe, de la fonction caractéristique : quand l'aléatoire  $X$  est gaussienne, la moyenne  $\phi(k) \stackrel{\text{def}}{=} \langle e^{ikX} \rangle$  est finie  $\forall k \in \mathbb{C}$ , et  $\phi(k)$  est une fonction entière, également gaussienne d'ailleurs.

<sup>9</sup>Noter que  $\langle x^2 \rangle_{T=0} = \frac{\hbar}{2m\omega}$ , valeur moyenne de l'écart quadratique dans l'état fondamental de l'oscillateur harmonique), et  $\langle x^2 \rangle_{T=\infty} = \frac{k_B T}{m\omega^2}$ , avatar du théorème d'équipartition.

# Notions de transport dans les solides

## 32.1 Variation en température du *gap* supraconducteur (couplage faible)

1. Comportement à basse température :

- (a) Établir l'équation (II-32.111).
- (b) Simplifier cette équation dans la limite  $T \ll T_c$ .
- (c) Par un changement de variable dans l'intégrale, montrer que l'équation du *gap* s'écrit :

$$\ln \frac{\Delta(0)}{\Delta(T)} \simeq 2K_0(\beta\Delta(T)) \quad (32.1)$$

où  $K_0(x) \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^{+\infty} e^{-x \cosh t} dt$  est une certaine fonction de Bessel.

- (d) Sachant que pour  $x \gg 1$ ,  $K_0(x) \sim \sqrt{\frac{\pi}{2x}} e^{-x}$ , établir l'expression à très basse température du *gap* (voir (II-32.114)).

2. Pour trouver le comportement à  $T \lesssim T_c$ , on revient à la forme (II-32.102).

- (a) On pose  $\delta(T) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2}\beta\Delta(T)$ . Montrer que l'équation s'écrit :

$$\int_{\frac{1}{2}\beta_c E_{\max}}^{\frac{1}{2}\beta E_{\max}} \frac{\tanh \sqrt{x^2 + \delta^2}}{\sqrt{x^2 + \delta^2}} dx = \int_0^{\frac{1}{2}\beta_c E_{\max}} \left( \frac{\tanh x}{x} - \frac{\tanh \sqrt{x^2 + \delta^2}}{\sqrt{x^2 + \delta^2}} \right) dx \quad (32.2)$$

(b) En déduire que l'on a :

$$\ln \frac{T}{T_c} \simeq \mathcal{I} \delta^2, \tag{32.3}$$

où  $\mathcal{I}$  est une certaine intégrale, dont on vérifiera qu'elle est finie.

(c) Montrer que ce résultat permet de retrouver le type de comportement (II-32.113) de  $\Delta(T)$  pour  $T$  juste au-dessous de  $T_c$ .

(d) En effectuant plusieurs intégrations par parties, montrer que l'intégrale  $\mathcal{I}$  est égale à  $-\frac{1}{2} \int_0^{+\infty} \frac{\sinh x}{x \cosh^3 x} dx$ , que l'on calcule sans peine par résidus. En déduire l'expression (II-32.113).

3. Autre petit exercice avec les fonctions analytiques : établir les égalités (II-32.108) en suivant la procédure indiquée.

===== ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? ! ? =====

L'une des équations fondamentales de la théorie BCS est l'équation (II-32.102), rappelée pour mémoire :

$$\frac{1}{V_0 \mathcal{D}(E_F)} = \int_0^{E_{\max}} \frac{1}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2(T)}} \tanh\left(\frac{1}{2}\beta\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2(T)}\right) d\epsilon \tag{32.4}$$

Elle donne le *gap* supraconducteur  $\Delta(T)$  en fonction de la température.

1. Pour élucider commodément le comportement à basse température, on commence par transformer l'équation (32.4).

(a) À température nulle, l'équation (32.4) devient :

$$\frac{1}{V_0 \mathcal{D}(E_F)} = \int_0^{E_{\max}} \frac{1}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2(0)}} d\epsilon,$$

qui s'intègre d'ailleurs immédiatement en  $\frac{1}{V_0 \mathcal{D}(E_F)} = \text{Argsinh} \frac{E_{\max}}{\Delta(0)}$ . Effectuant la différence membre à membre avec (32.4), et utilisant  $\tanh x = 1 - \frac{2e^{-2x}}{1+e^{-2x}}$ , il vient :

$$0 = \int_0^{E_{\max}} \left[ \frac{1}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2(0)}} - \frac{1}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2(T)}} \left(1 - \frac{2e^{-U}}{1+e^{-U}}\right) \right] d\epsilon,$$

avec  $U \stackrel{\text{déf}}{=} \beta\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2(T)}$ . On en déduit :

$$\text{Argsinh} \frac{E_{\max}}{\Delta(T)} - \text{Argsinh} \frac{E_{\max}}{\Delta(0)} = 2 \int_0^{E_{\max}} \frac{1}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2(T)}} \frac{1}{e^U + 1} d\epsilon.$$

Comme  $E_{\max} \gg \Delta(0)$ ,  $\phi \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \text{Argsinh} \frac{E_{\max}}{\Delta(T)} \geq \text{Argsinh} \frac{E_{\max}}{\Delta(0)} \gg 1$ , entraînant  $\sinh \phi \simeq \frac{1}{2} e^\phi$ , soit  $\phi \simeq \ln \frac{2E_{\max}}{\Delta(T)}$ , à toute température  $T \leq T_c$ . Reportant cette forme approchée au premier membre, on en déduit :

$$\ln \frac{\Delta(0)}{\Delta(T)} \simeq 2 \int_0^{E_{\max}} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2(T)}} \frac{1}{e^{\beta\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2(T)}} + 1} d\varepsilon$$

(b) À très basse température,  $T \ll T_c$ , l'intégrand peut être simplifié :

$$\ln \frac{\Delta(0)}{\Delta(T)} \simeq 2 \int_0^{E_{\max}} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2(T)}} e^{-\beta\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2(T)}} d\varepsilon .$$

(c) Effectuant maintenant le changement de variable  $\varepsilon = \Delta \sinh t$ , il vient :

$$\ln \frac{\Delta(0)}{\Delta(T)} \simeq 2 \int_0^{\text{Argsinh} \frac{E_{\max}}{\Delta}} e^{-\beta\Delta \cosh t} dt ;$$

$K_0(x) \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \int_0^{+\infty} e^{-x \cosh t} dt$  est une fonction de Bessel, de sorte que :

$$\ln \frac{\Delta(0)}{\Delta(T)} \simeq 2K_0(\beta\Delta(T))$$

(d) À très basse température,  $\beta\Delta(T) \gg 1$ , on peut utiliser l'expression asymptotique de  $K_0(x) \simeq \sqrt{\frac{\pi}{2x}} e^{-x}$  donnée dans l'énoncé ; cela fait, on obtient :

$$\ln \frac{\Delta(0)}{\Delta(T)} \simeq \sqrt{\frac{2\pi}{\beta\Delta(T)}} e^{-\beta\Delta(T)} .$$

Comme à une telle température  $\Delta(T) \simeq \Delta(0)$ , on peut mettre partout  $\Delta(0)$  au second membre ; de surcroît, avec  $\frac{\Delta(0)}{\Delta(T)} = 1 + \eta$ ,  $\eta \ll 1$ , on a  $\ln(1 + \eta) \simeq \eta$ . Au même ordre d'approximation, on trouve ainsi l'expression approchée du *gap* :

$$\Delta(T) = \Delta(0) - \sqrt{2\pi k_B T \Delta(0)} e^{-\frac{\Delta(0)}{k_B T}} \quad (T \ll T_c)$$

2. S'agissant maintenant de trouver le comportement à  $T \lesssim T_c$ , on retourne à la forme (32.4).

(a) Posant  $\delta(T) \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \frac{1}{2}\beta\Delta(T)$  et  $\varepsilon = \frac{2}{\beta}x$ , l'équation (32.4) s'écrit :

$$\frac{1}{V_0 \mathcal{D}(E_F)} = \int_0^{\frac{1}{2}\beta E_{\max}} \frac{1}{\sqrt{x^2 + \delta^2}} \tanh \sqrt{x^2 + \delta^2} dx .$$

À  $T = T_c$ , le *gap* est nul, et cette équation se simplifie en

$$\frac{1}{V_0 \mathcal{D}(E_F)} = \int_0^{\frac{1}{2}\beta_c E_{\max}} \frac{1}{x} \tanh x dx ,$$

d'où, par différence membre à membre :

$$\int_0^{\frac{1}{2}\beta E_{\max}} \frac{1}{\sqrt{x^2 + \delta^2}} \tanh \sqrt{x^2 + \delta^2} dx = \int_0^{\frac{1}{2}\beta_c E_{\max}} \frac{1}{x} \tanh x dx .$$

Utilisant la relation de Chasles pour l'intégrale au premier membre, on en déduit :

$$\int_{\frac{1}{2}\beta_c E_{\max}}^{\frac{1}{2}\beta E_{\max}} \frac{\tanh \sqrt{x^2 + \delta^2}}{\sqrt{x^2 + \delta^2}} dx = \int_0^{\frac{1}{2}\beta_c E_{\max}} \left( \frac{\tanh x}{x} - \frac{\tanh \sqrt{x^2 + \delta^2}}{\sqrt{x^2 + \delta^2}} \right) dx$$

- (b) L'intégrale du premier membre implique le très petit intervalle  $\propto [\beta_c, \beta]$  ; de surcroît la *gap*  $y$  étant très petit, on peut omettre  $\delta$  devant  $x$  ; enfin, comme  $\beta_c E_{\max} \gg 1$ , il est légitime de remplacer la tangente hyperbolique par 1, obtenant alors après intégration de ce premier membre :

$$\ln \frac{\beta}{\beta_c} = \int_0^{\frac{1}{2}\beta_c E_{\max}} \left( \frac{\tanh x}{x} - \frac{\tanh \sqrt{x^2 + \delta^2}}{\sqrt{x^2 + \delta^2}} \right) dx ;$$

la fonction  $\frac{1}{x} \tanh x$  étant monotone décroissante, l'intégrale est positive, comme il se doit puisque  $\beta \geq \beta_c$ . Dans l'intégrale du second membre, on développe en Taylor le deuxième terme ; il vient :

$$\frac{\tanh \sqrt{X+a}}{\sqrt{X+a}} = \frac{\tanh \sqrt{a}}{\sqrt{a}} + \left[ -\frac{1}{2(X+a)^{3/2}} \tanh \sqrt{X+a} + \frac{1}{2} \frac{1}{X+a} \frac{1}{\cosh^2 \sqrt{X+a}} \right]_{X=0} X + \dots$$

Substituant ceci dans l'intégrand au second membre, avec  $a \rightarrow x^2$  et  $X \rightarrow \delta^2$ , il vient :

$$\ln \frac{\beta_c}{\beta} = \int_0^{\frac{1}{2}\beta_c E_{\max}} \left( \frac{1}{2x^2} - \frac{\tanh x}{2x^3} - \frac{\tanh^2 x}{2x^2} \right) \delta^2 dx \equiv \mathcal{I} \delta^2$$

Compte tenu des diverses approximations faites pour en arriver à ce point, il est important de vérifier que l'intégrale ci-dessus à droite est finie ; on trouve sans peine que l'intégrand tend vers  $-\frac{1}{3}$  quand  $x \rightarrow 0$  : l'intégrale n'a donc aucun souci (et on s'assurera ultérieurement que son approximation fournit bien une quantité négative).

- (c) Avec  $T \lesssim T_c$  et  $\ln \frac{T}{T_c} = \mathcal{I} \delta^2$ , on a  $\mathcal{I} \delta^2 \simeq \frac{T}{T_c} - 1$  et :

$$\Delta(T \lesssim T_c) \simeq \frac{2k_B T_c}{\sqrt{-\mathcal{I}}} \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}}$$

qui redonne le comportement  $\Delta(T \lesssim T_c) \propto (T_c - T)^{1/2}$  (en espérant que l'intégrale  $\mathcal{I}$  est bien négative...), typique d'une théorie de champ moyen.

- (d) Comme  $\frac{1}{2}\beta_c E_{\max} \gg 1$ , on rejette à  $+\infty$  la borne supérieure de  $\mathcal{I}$ , qui prend aussi la forme :

$$\mathcal{I} = \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} \left( \frac{1}{x^2 \cosh^2 x} - \frac{1}{x^3} \tanh x \right) dx .$$

L'intégrand est égal à  $\frac{1}{2} \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{x^2} \tanh x \right) + \frac{1}{2x^2 \cosh^2 x}$  ; introduisant provisoirement une borne inférieure finie  $\eta$ , on a ainsi :

$$\begin{aligned} \mathcal{I} &= \frac{1}{4} \left[ \left| \frac{1}{x^2} \tanh x \right|_{\eta}^{+\infty} + \int_{\eta}^{+\infty} \frac{1}{x^2 \cosh^2 x} dx \right] = \\ &= \frac{1}{4} \left[ -\frac{1}{\eta^2} \tanh \eta - \left| \frac{1}{x \cosh^2 x} \right|_{\eta}^{+\infty} + \int_{\eta}^{+\infty} \frac{-2 \sinh x}{x \cosh^3 x} dx \right] ; \end{aligned}$$

on peut dès à présent prendre la limite  $\eta \rightarrow 0$ , obtenant l'expression transitoire demandée de  $\mathcal{I}$  :

$$\boxed{\mathcal{I} = -\frac{1}{2} \int_0^{+\infty} \frac{\sinh x}{x \cosh^3 x} dx}$$

Le calcul s'achève par résidus, en partant de :

$$\mathcal{I} = -\frac{1}{4} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sinh x}{x \cosh^3 x} dx = -\frac{1}{4} 2i\pi \sum_{\Im z_n > 0} \text{Résidus} \left[ \frac{\sinh z}{z \cosh^3 z}, z_n \right] ,$$

en choisissant de refermer par une grande courbe à l'infini dans le demi-plan supérieur, dont on voit facilement, par passage à la limite, qu'elle donne une contribution nulle. La fonction à intégrer a une singularité éliminable en  $z = 0$  et des pôles d'ordre 3 en  $z_n = (n + \frac{1}{2})i\pi$ ,  $n \in \mathbb{N}^*$  ; le résidu peut s'obtenir par la formule habituelle  $\frac{1}{2!} \lim_{z \rightarrow z_n} \frac{d^2}{dz^2} [(z - z_n)^3 \frac{\sinh z}{z \cosh^3 z}]$ , limite que l'on trouve égale à  $-\frac{1}{(n + \frac{1}{2})^3 \pi^3}$ . Au total, il vient :

$$\mathcal{I} = -\frac{4}{\pi^2} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{1}{(2n+1)^3} ;$$

la série est égale à  $\sum_{p \in \mathbb{N}} p^{-3} - \sum_{q \in \mathbb{N}} (2q)^{-3} \equiv \zeta(3) - \frac{1}{2^3} \zeta(3)$  (chaque série est absolument convergente),  $\zeta(z)$  étant toujours la fonction de Riemann, et finalement :

$$\boxed{\mathcal{I} = -\frac{7}{2\pi^2} \zeta(3)}$$

On a maintenant<sup>1</sup> :

$$\boxed{\Delta(T \lesssim T_c) \simeq \sqrt{\frac{8\pi^2}{7\zeta(3)}} k_B T_c \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}} = 3,063\,256\dots k_B T_c \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}} \quad (32.5)}$$

<sup>1</sup> $\zeta(3) = 1,202\,057\dots$

3. Pour terminer, faisons le petit exercice avec les fonctions analytiques, en établissant les égalités (II-32.108), qui conduisent à l'expression de la température critique  $T_c$  (II-32.110) :

$$I(\mu) \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^{+\infty} \frac{x^\mu}{\cosh^2 x} dx = \mu \pi^\mu (1 - 2^{1-\mu}) \frac{\zeta(1-\mu)}{\cos \frac{\pi\mu}{2}} = 2^{1-\mu} (1 - 2^{1-\mu}) \Gamma(\mu+1) \zeta(\mu) ,$$

où  $\Re\mu > -1$  pour que l'intégrale soit bien définie (sinon, il y a une divergence à l'origine).

Pour calculer  $I(\mu)$ , on commence par définir convenablement la fonction multiforme  $z^\mu$  ; faisant le choix de la détermination dont la coupure est le demi-axe réel positif, il vient, avec  $x > 0$  :

$$(x + i0)^\mu = x^\mu , \quad (x - i0)^\mu = x^\mu e^{2i\pi\mu} ,$$

et plus généralement  $(r e^{i\theta})^\mu = r^\mu e^{i\mu\theta}$ , avec  $0 < \theta < 2\pi$ . Ce choix étant fait, on utilise le contour dessiné sur la figure 32.1 ; le grand cercle ne contribue pas à la limite d'un rayon infini, tout comme le petit cercle autour du point de branchement dans la limite d'un rayon nul. La fonction à intégrer a des pôles doubles pour toutes les valeurs  $z_n = (n + \frac{1}{2})i\pi$ . Compte tenu du choix de la détermination précisé ci-dessus, il vient :

$$(1 - e^{2i\pi\mu}) I(\mu) = 2i\pi \sum_{n \in \mathbb{Z}} \text{Résidu} \left[ \frac{z^\mu}{\cosh^2 z}, z_n \right] ,$$

le premier membre venant du fait que les intégrales sur les bords supérieur et inférieur de la coupure reconstituent la combinaison  $(1 - e^{2i\pi\mu})I(\mu)$ .

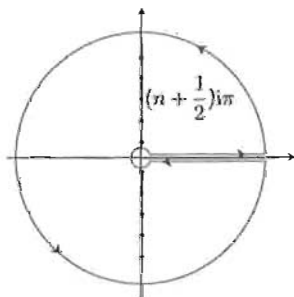


Figure 32.1: Contour utilisé pour calculer l'intégrale  $I(\mu)$ . La coupure de  $z^\mu$  est indiquée par le trait gras.

Chaque résidu se calcule par  $\lim_{z \rightarrow z_n} \frac{d}{dz} \left[ (z - z_n)^2 \frac{z^\mu}{\cosh^2 z} \right] = -\mu z_n^{\mu-1}$  ; avec :

$$z_{n \geq 0} = (n + \frac{1}{2})\pi e^{i\frac{\pi}{2}} , \quad z_{n \leq -1} = |n + \frac{1}{2}|\pi e^{i\frac{3\pi}{2}} ,$$

il vient :

$$\begin{aligned}
 I(\mu) &= 2i\pi \frac{-\mu}{1 - e^{2i\pi\mu}} \lim_{N \rightarrow +\infty} \sum_{n=0}^N \left[ \left[ (n + \frac{1}{2})\pi e^{i\frac{\pi}{2}} \right]^{\mu-1} + \left[ (n + \frac{1}{2})\pi e^{3i\frac{\pi}{2}} \right]^{\mu-1} \right] = \\
 &= \mu \left( \frac{\pi}{2} \right)^{\mu-1} \frac{\pi e^{-i\pi\mu}}{\sin \mu\pi} e^{i\frac{\pi}{2}(\mu-1)} [1 + e^{i(\mu-1)\pi}] \lim_{N \rightarrow +\infty} \sum_{n=0}^N \frac{1}{(2n+1)^{1-\mu}} = \\
 &= -\frac{2^{1-\mu}\pi^\mu}{\cos \frac{\pi\mu}{2}} \lim_{N \rightarrow +\infty} \sum_{n=0}^N \frac{1}{(2n+1)^{1-\mu}} ;
 \end{aligned}$$

la série vaut  $\zeta(1-\mu) - \frac{1}{2^{1-\mu}}\zeta(1-\mu)$ , d'où finalement :

$$I(\mu) = \frac{\mu\pi^\mu}{\cos \frac{\pi\mu}{2}} (1 - 2^{1-\mu})\zeta(1-\mu)$$

La fonction de Riemann satisfait en outre une relation fonctionnelle remarquable ([67], [68]), due à Riemann :

$$\zeta(1-z) = 2^{1-z}\pi^{-z} \cos \frac{\pi z}{2} \Gamma(z)\zeta(z) ,$$

qui peut d'ailleurs être utilisée pour prolonger analytiquement la fonction  $\zeta(z)$ . Elle permet aussi de récrire  $I(\mu)$ , utilisant  $\mu\Gamma(\mu) = \Gamma(\mu+1)$  au passage :

$$I(\mu) = 2^{1-\mu}(1 - 2^{1-\mu})\Gamma(\mu+1)\zeta(\mu)$$

La fonction  $\zeta(z)$  est méromorphe et ne possède qu'un seul pôle, qui est simple, en  $z = 1$ , où le résidu vaut 1 [67] ; il en résulte que  $I(\mu)$  est continue en  $\mu = 1$  :

$$\lim_{\mu \rightarrow 1} I(\mu) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[ 2^{-\varepsilon}(1 - e^{-\varepsilon \ln 2})\Gamma(2+\varepsilon) \left[ \frac{1}{\varepsilon} + \mathcal{O}(\varepsilon^0) \right] \right] = \ln 2 .$$

Comme prévu,  $I(\mu)$  diverge quand  $\mu \rightarrow -1$  (la fonction  $\Gamma(z)$  diverge en  $z = 0$ ). Le graphe de la fonction  $I(\mu)$  est tracé sur la figure 32.2.

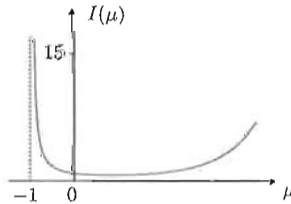


Figure 32.2: Graphe de la fonction  $I(\mu)$  pour  $\mu > -1$ .

L'expression maintenant connue de  $I(\mu)$  permet de calculer  $\int_0^{+\infty} \frac{\ln x}{\cosh^2 x} dx$ , qui est un intermédiaire obligé pour arriver à l'expression de la température critique  $T_c$  (voir éq. (II-32.110)) ; on utilise pour cela :

$$\int_0^{+\infty} \frac{\ln x}{\cosh^2 x} dx = \left[ \frac{d}{d\mu} I(\mu) \right]_{\mu=0} ,$$

qui vient de  $x^\mu \equiv e^{\mu \ln x} = 1 + \mu \ln x + \mathcal{O}(\mu^2)$ . Maintenant :

$$\left[ \frac{d}{d\mu} I(\mu) \right]_{\mu=0} = \left[ \frac{d}{d\mu} [(e^{(1-\mu) \ln 2} - e^{2(1-\mu) \ln 2}) \Gamma(\mu + 1) \zeta(\mu)] \right]_{\mu=0} =$$

$$6 \ln 2 \Gamma(1) \zeta(0) - 2[\Gamma'(1) \zeta(0) + \Gamma(1) \zeta'(0)] .$$

Avec ([28], [70])  $\zeta(0) = -\frac{1}{2}$ ,  $\zeta'(0) = -\frac{1}{2} \ln 2\pi$  et  $\Gamma'(1) = -C = 0,577\,215\,664\dots$  (constante d'Euler), on obtient :

$$\int_0^{+\infty} \frac{\ln x}{\cosh^2 x} dx = \ln \frac{\pi}{4} - C \equiv \ln \frac{\pi}{4e^C} \simeq -0,818\,780\,140\dots ;$$

revenant à l'équation (II-32.104), on en déduit :

$$\frac{1}{V_0 \mathcal{D}(E_F)} = \ln \frac{E_{\max}}{2k_B T_c} - \ln \frac{\pi}{4e^C} ,$$

et finalement :

$$k_B T_c = \frac{2e^C}{\pi} E_{\max} e^{-1/[V_0 \mathcal{D}(E_F)]} = 1,133\,865\,917\dots E_{\max} e^{-1/[V_0 \mathcal{D}(E_F)]}$$

## 32.2 Grandeurs thermodynamiques dans les phases normale et supraconductrice

Les résultats de la théorie BCS linéarisée font donc apparaître des modes fermioniques effectifs d'énergie  $E(k)$  donnée en (II-32.96). La probabilité d'occupation de ces modes est la distribution de Fermi  $f(E) = \frac{e^{-\beta E}}{1+e^{-\beta E}} = (e^{\beta E} + 1)^{-1}$ , et on note  $f_{\vec{k}} \stackrel{\text{def}}{=} f(E(\vec{k}))$ .

Les résultats obtenus ci-dessous présentent des caractères d'universalité (notamment le saut de chaleur spécifique), que l'on retrouve dans la théorie de Landau des phénomènes critiques et, d'une façon générale, dans les traitements de champ moyen (par exemple : traitement de Weiss du ferromagnétisme [69]) ; tous donnent aussi un exposant  $\frac{1}{2}$  pour le paramètre d'ordre (voir (II-32.113)).

1. Écrire l'expression en fonction des  $f_{\vec{k}}$  de l'entropie statistique de la phase supraconductrice,  $S_{\text{supra}}$  ; la comparer à celle de la phase normale  $S_{\text{norm}}$  et les représenter graphiquement en fonction de la température.



comme une certaine fonction de la température,  $\Delta(T)$  – voir éq. (32.4) –, alors que, dans la phase normale, le *gap* est nul. On peut ainsi distinguer deux fonctions entropies,  $S_{\text{supra}}$  et  $S_{\text{norm}}$  :

$$S_{\text{supra}} = 2k_B \sum_{\vec{k}} \left[ \frac{\ln(1 + e^{-\beta \mathcal{E}(\vec{k}, \beta)})}{1 + e^{-\beta \mathcal{E}(\vec{k}, \beta)}} + \frac{\ln(1 + e^{\beta \mathcal{E}(\vec{k}, \beta)})}{1 + e^{\beta \mathcal{E}(\vec{k}, \beta)}} \right],$$

où  $\mathcal{E}(\vec{k}, \beta) \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\varepsilon_{\vec{k}}^2 + \Delta^2(\beta)}$ , et :

$$S_{\text{norm}} = 2k_B \sum_{\vec{k}} \left[ \frac{\ln(1 + e^{-\beta \varepsilon_{\vec{k}}})}{1 + e^{-\beta \varepsilon_{\vec{k}}}} + \frac{\ln(1 + e^{\beta \varepsilon_{\vec{k}}})}{1 + e^{\beta \varepsilon_{\vec{k}}}} \right].$$

Noter pour la suite que la dépendance en température du *gap* donne à l'énergie d'excitation  $E(\vec{k}) = \mathcal{E}(\vec{k}, \beta)$  une dépendance *effective* en température.

L'entropie de la phase normale est celle d'un gaz d'électrons dégénéré, et vaut donc [58]  $S_{\text{norm}} = \frac{2\pi^2}{3} \mathcal{D}(E_F) k_B^2 T \equiv \gamma T$  : à basse température, elle est linéaire en température. En ce qui concerne la phase *supra*, la différence profonde vient de l'existence d'un *gap* d'excitation, d'autant plus grand que la température est plus basse, donnant  $\mathcal{E}(\vec{k}, \beta) > \varepsilon_{\vec{k}}$ , quel que soit  $\vec{k}$  et  $T < T_c$ . Il en résulte que l'entropie de cette phase est inférieure à celle de la phase normale (il est moins aisé de créer du "désordre"), et tend vers zéro beaucoup plus vite quand la température tend vers zéro ; les deux entropies sont évidemment égales en  $T_c$ . On en déduit l'allure des deux courbes correspondantes, reportées sur la figure 32.3.

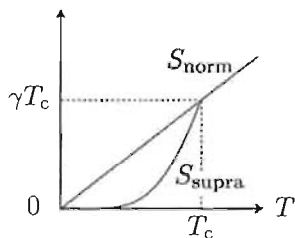


Figure 32.3: Allure des graphes de l'entropie dans les deux phases.

2. La chaleur spécifique de la phase *supra* est :

$$C_{\text{supra}} = T \frac{dS_{\text{supra}}}{dT} = -\beta \frac{dS_{\text{supra}}}{d\beta} = 2\beta k_B \sum_{\vec{k}} \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial \beta} \ln \frac{f_{\vec{k}}}{1 - f_{\vec{k}}};$$

comme  $\frac{f_{\vec{k}}}{1 - f_{\vec{k}}} = e^{-\beta \varepsilon_{\vec{k}}}$ , et avec  $X \stackrel{\text{def}}{=} \beta E(\vec{k})$ , il vient :

$$C_{\text{supra}} = 2\beta k_B \sum_{\vec{k}} (-\beta E(\vec{k})) \left[ E(\vec{k}) + \beta \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial \beta} \right] \frac{\partial}{\partial X} \frac{1}{e^X + 1};$$

en vertu de  $E^2(\vec{k}) = \varepsilon_{\vec{k}}^2 + \Delta^2(T)$ , ceci se réécrit :

$$C_{\text{supra}} = 2\beta k_B \sum_{\vec{k}} \left[ E^2(\vec{k}) + \frac{1}{2}\beta \frac{\partial \Delta^2}{\partial \beta} \right] (-\beta) \frac{\partial}{\partial X} \frac{1}{e^X + 1} ,$$

ou encore :

$$C_{\text{supra}} = -2\beta k_B \sum_{\vec{k}} \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial E(\vec{k})} \left[ E(\vec{k})^2 + \frac{1}{2}\beta \frac{d\Delta^2}{d\beta} \right]$$

3. Dans la phase normale, le *gap* est identiquement nul ; l'expression précédente donne ainsi :

$$C_{\text{norm}} = -2\beta k_B \sum_{\vec{k}} \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial E(\vec{k})} E(\vec{k})^2 = \gamma T \equiv \frac{2\pi^2}{3} \mathcal{D}(E_F) k_B^2 T ,$$

expression où l'on retrouve la relation ordinaire de proportionnalité entre capacité calorifique et fluctuations d'énergie<sup>2</sup>.

À l'inverse,  $C_{\text{supra}}$  contient un terme supplémentaire peu usuel, lié à la dépendance du *gap* en température. Le saut de chaleur spécifique est donc :

$$\Delta C|_{T_c} \stackrel{\text{déf}}{=} C_{\text{supra}} - C_{\text{norm}}|_{T_c} = \left[ -\beta^2 k_B \frac{d\Delta^2}{d\beta} \sum_{\vec{k}} \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial E(\vec{k})} \right]_{T_c} = \left[ \frac{d\Delta^2}{dT} \sum_{\vec{k}} \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial E(\vec{k})} \right]_{T_c} ;$$

la somme est égale à l'intégrale  $\int dE \mathcal{D}(E) \frac{d}{dE} (e^{\beta E} + 1)^{-1}$  ; comme d'habitude, la dérivée peut être remplacée par  $-\delta(E - E_F)$ , d'où le saut de chaleur spécifique à la température critique :

$$\Delta C|_{T_c} = -\mathcal{D}(E_F) \frac{d\Delta^2}{dT} \Big|_{T_c}$$

En utilisant l'expression (32.5) obtenue dans le problème 32.1 p.1155, et l'expression ci-dessus de  $C_{\text{norm}}$ , on obtient le saut relatif de chaleur spécifique à la transition :

$$\frac{\Delta C|_{T_c}}{C_{\text{norm}}} = \frac{12}{7\zeta(3)} = 1,426\,126\dots$$

4. L'énergie interne  $U$  peut être obtenue par intégration :

$$U_{\text{supra}}(T) = U_{\text{supra}}(T_c) + \int_{T_c}^T C_{\text{supra}}(T) dT ,$$

$$U_{\text{norm}}(T) = U_{\text{norm}}(0) + \int_0^T C_{\text{norm}}(T) dT ;$$

<sup>2</sup>Pour le calcul détaillé de  $C$ , et notamment l'introduction de la constante de Sommerfeld  $\gamma$ , voir [58].

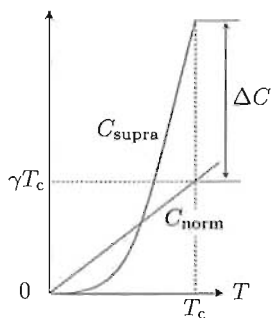


Figure 32.4: Variation de la chaleur spécifique autour du point critique.  $\gamma$  est la constante de Sommerfeld,  $\gamma \stackrel{\text{d\u00e9f}}{=} \frac{2\pi^2}{3} \mathcal{D}(E_F) k_B^2$ .

à basse température, on peut utiliser l'expression approchée de la chaleur spécifique du gaz normal dégénéré,  $C_{\text{norm}} \simeq \gamma T$ , d'où :

$$U_{\text{norm}}(T) = U_{\text{norm}}(0) + \frac{1}{2} \gamma T_c^2 + \int_{T_c}^T C_{\text{norm}}(T) dT ;$$

les deux premiers termes à droite sont  $U_{\text{norm}}(T_c)$ , énergie qui est égale à  $U_{\text{supra}}(T_c)$ , d'où :

$$U_{\text{supra}}(T) = U_{\text{norm}}(0) + \frac{1}{2} \gamma T_c^2 + \int_{T_c}^T C_{\text{supra}}(T) dT$$

soit explicitement dans le cas pertinent  $T < T_c$  :

$$U_{\text{supra}}(T) = U_{\text{norm}}(0) + \frac{1}{2} \gamma T_c^2 - \int_T^{T_c} C_{\text{supra}}(T) dT$$

Ces résultats sont illustrés sur la figure 32.5, à gauche.

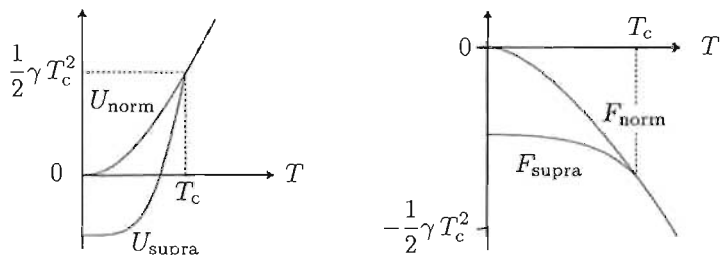


Figure 32.5: Dans les deux phases : graphes semi-quantitatifs de l'énergie interne  $U$  (à gauche) et de l'énergie libre de Helmholtz  $F$  (à droite). Ces énergies sont nulles à  $T = 0$  puisque l'origine a été choisie au niveau de Fermi  $E_F$ .

5. Les résultats précédents permettent de tracer à la main les graphes de l'énergie libre de Helmholtz, voir fig. 32.5, à droite. Comme  $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$  et que les entropies des deux phases sont égales en  $T_c$ , les deux énergies libres se rejoignent suivant une tangente commune.

Les résultats obtenus ci-dessus présentent tous les caractères d'universalité donnés par une théorie de champ moyen, qu'il s'agisse du saut de chaleur spécifique, ou de l'exposant  $\beta = \frac{1}{2}$  pour le "paramètre d'ordre", dont le rôle est ici tenu par le *gap*  $\Delta(T)$  ( $\Delta(T) \propto (T_c - T)^\beta$ , voir éq. (32.5)). Ces aspects se retrouvent, par exemple, dans la description de Weiss du ferromagnétisme, du modèle d'Ising traité en champ moyen (rudimentaire ou selon la méthode plus élaborée de Bethe - Peierls), pour la transition liquide - gaz en théorie de van der Waals [69] et, de façon tout à fait générale, dans la théorie de Landau des phénomènes critiques pour une transition du second ordre, puisque cette théorie (phénoménologique) constitue un cadre général où l'aspect champ moyen est incorporé par l'oubli des fluctuations (assimilation d'une grandeur interne à sa valeur moyenne).



# Bibliographie

- [1] Jean PERRIN, *Les atomes* (Flammarion, Paris, 1991)
- [2] Elliott W. MONTROLL et Bruce J. WEST, *Stochastic Processes in Fluctuation Phenomena*, E. W. Montroll and J. L. Lebowitz, eds. (North - Holland, Amsterdam, 1992)
- [3] Harald A. ENGE, *Introduction to Nuclear Physics* (Addison - Wesley, Reading, 1966)
- [4] Colin Michael Holt SMITH, *A textbook of Nuclear Physics* (Pergamon Pr., Oxford, 1965)
- [5] John D. JACKSON, *Classical Electrodynamics* (Wiley, New York, 1975)
- [6] Jean PERRIN, "*Hypothèses moléculaires*", La Revue Rose, **15**, 449 (1901)
- [7] Hubert GOLDSTEIN, *Classical Mechanics* (Addison-Wesley, New York, 1980)
- [8] Robert A. MILLIKAN, "*A Direct Photoelectric Determination of Planck's "h"*", Phys. Rev., **7**, 355 (1916)
- [9] Lev LANDAU et Evguéni LIFCHITZ, *Théorie du champ* (Mir, Moscou, 1966)
- [10] Arnold SOMMERFELD, *Atombau und Spektrallinien*, p. 327 et sq. (Vierweg, Braunschweig, 1919)
- [11] Max BORN, "*Dans quelle mesure la Mécanique classique peut-elle prédire les trajectoires ?*", J. de Physique et le Radium, **20**, 577 (1959)
- [12] Eugen MERZBACHER, *Quantum Mechanics* (Wiley, Paris, 1970)
- [13] Émile BOREL, *Introduction géométrique à quelques théories physiques* (Gauthier - Villars, Paris 1914)
- [14] Léon BRILLOUIN, "*Discussion du rôle effectif des discontinuités de Poincaré*", Séminaire JANET, *Mécanique analytique et Mécanique céleste*, 5<sup>e</sup> année, n<sup>o</sup> 1 (1961/1962), disponible à l'adresse :  
[http://www.numdam.org/numdam-bin/fitem?id=SJ\\_1961-1962\\_5-A1\\_0](http://www.numdam.org/numdam-bin/fitem?id=SJ_1961-1962_5-A1_0)

- [15] H. Bacry, *Leçons sur la théorie des groupes et les symétries des particules élémentaires* (Gordon & Breach, distribué par Dunod, Paris, 1967)
- [16] George Neville WATSON, *A treatise on the theory of Bessel functions* (Cambridge Mathematical Library, 1995)
- [17] Walter APPEL, *Mathématiques pour la physique (et les physiciens !)* (H & K Éditions, Paris, 2002)
- [18] R.M. WILCOX, “*Exponential Operators and Parameter Differentiation in Quantum Physics*”, *J. Math. Phys.*, **8**, 962 (1967)
- [19] Claude ASLANGUL, “*Surprises in the suddenly-expanded infinite well*”, *J. Phys. A*, **41**, 1 (2008)
- [20] Roman W. JACKIW, “*Delta function potentials in two- and three-dimensional quantum mechanics*”, in *M. A. Bég Memorial Volume*, M. C. Gutzwiller, A. Inomata, J. R. Klauder et L. Steit éditeurs (World Scientific, Singapour, 1991)
- [21] Claude ASLANGUL, “ *$\delta$  well with a reflecting barrier*”, *Am. J. Phys.*, **63**, 935 (1995)
- [22] Claude ASLANGUL, “*Sudden expansion or squeezing of a harmonic oscillator*”, *Am. J. Phys.*, **63**, 1021 (1995)
- [23] Philip PECHUKAS et John C. LIGHT, “*On the Exponential Form of Time-Displacement Operators in Quantum Mechanics*”, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3897 (1966)
- [24] Crispin W. GARDINER, *Handbook of Stochastic Methods for Physics, Chemistry and the Natural Sciences* (Springer, Berlin, 1990)
- [25] Carl M. BENDER, “*Must a Hamiltonian be Hermitian ?*”, *Am. J. Phys.*, **71**, 1095 (2003)
- [26] Jean-Marc LÉVY-LEBLOND, “*Who is Afraid of Nonhermitian Operators ? A Quantum Description of Angle and Phase*”, *Ann. of Phys.*, **101**, 319 (1976)
- [27] D. JUDGE et J.T. LEWIS, “*On the commutator  $[L_z, \phi]$* ”, *Phys. Lett.*, **5**, 190 (1963)
- [28] I.S. GRADSTEYN et I.M. RYZHIK, *Table of Integrals, Series and Products* (Academic Press, New York, 1980)
- [29] Claude ASLANGUL, “*Mathématiques pour physiciens*”  
<http://www.phys.ens.fr/enseign/fip/cours>
- [30] Bertrand DELAMOTTE, “*Un soupçon de théorie des groupes : groupe des rotations et groupe de Poincaré*”, [www.lpthe.jussieu.fr/DEA/delamotte.html](http://www.lpthe.jussieu.fr/DEA/delamotte.html)
- [31] D. T. WILKINSON et H. R. CRANE, “*Precision Measurement of the  $g$  Factor of the Free Electron*”, *Phys. Rev.*, **130**, 852 (1963)
- [32] Leslie L. FOLDY et Siegfried A. WOUTHUYSEN, “*On the Dirac Theory of Spin 1/2 Particles and Its Non-Relativistic Limit*”, *Phys. Rev.*, **78**, 29 (1958)

- [33] Claude COHEN-TANNOUDJI, *Cours du Collège de France, 1989-1990*
- [34] Y. NOGAMI, M. VALLIÈRES et W. VAN DIJK, "Hartree-Fock approximation for the one-dimensional helium atom", *Am. J. Phys.*, **44**, 886 (1976)
- [35] Alexander DALGARNO et John Trevor LEWIS, "The exact calculation of long-range forces between atoms by perturbation theory", *Proc. Roy. Soc. London*, **A 233**, 70 (1955)
- [36] D. KIANG, "Contribution of the continuum in perturbation theory", *Am. J. Phys.*, **45**, 308 (1977)
- [37] Claude COHEN-TANNOUDJI, Bernard DIU et Franck LALOË, *Mécanique Quantique* (Hermann, Paris, 1977)
- [38] Mark P. SILVERMAN, "An exactly soluble quantum model of an atom in a arbitrarily strong uniform magnetic field", *Am. J. Phys.*, **49**, 546 (1981)
- [39] Claude COHEN-TANNOUDJI, *Cours du Collège de France, 1974-1975*
- [40] Barry R. HOLSTEIN, "Second Born approximation and Coulomb scattering", *Am. J. Phys.*, **75**, 537 (2007)
- [41] Paul ROMAN, *Advanced Quantum Theory* (Addison-Wesley Pub. Co., Reading, Mass. 1965)
- [42] Robert Nyden HILL, "Proof that the  $H^-$  Ion Has Only One Bound State", *Phys. Rev. Lett.*, **38**, 643 (1977)
- [43] Hans Albrecht BETHE et Edwin Ernest SALPETER, *Quantum Mechanics of one- and two-electron atoms* (Plenum-Rosetta, New York, 1977)
- [44] Hans Albrecht BETHE, "Berechnung der Elektronenaffinität des Wasserstoffs", *Zeitschrift für Physik*, **57**, 815 (1929)
- [45] Harrison SHULL et Per-Olov LÖWDIN, "Role of the Continuum in Superposition of Configurations", *J. Chem. Phys.*, **23**, 1362 (1955)
- [46] Walter Heinrich HEITLER et Fritz Wolfgang LONDON, "Wechselwirkung neutraler Atome und Homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik", *Zeitschrift für Physik*, **44**, 455 (1927)
- [47] John HUBBARD, "Electron Correlations in Narrow Energy Bands", *Proc. Roy. Soc. London*, **A276**, 238 (1963)
- [48] Elliott H. LIEB et F.Y. WU, "Absence of Mott transition in an exact solution of the short-range one-band model in one dimension", *Phys. Rev. Lett.*, **20**, 1445 (1968); erratum, *ibid.* **21**, 192 (1968)
- [49] Michael TINKHAM, *Group Theory in Quantum Mechanics* (New York, McGraw-Hill, 1964)

- [50] Albert MESSIAH, *Mécanique Quantique*, Tome 2 (Dunod, Paris 1965)
- [51] J. LÉONARD, M. WALHOUT, A.P. MOSK, T. MÜLLER, Michèle LEDUC et Claude COHEN-TANNOUJJI, “*Giant Helium Dimers Produced by Photoassociation of Ultracold Metastable Atoms*”, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 073203 (2003)
- [52] William C. STWALLEY, Yea-Hwang UANG et Goran PICHLER “*Pure Long-Range Molecules*”, *Phys. Rev. Lett.*, **41**, 1164 (1978)
- [53] Norman David MERMIN, “*Crystalline Order in Two Dimensions*”, *Phys. Rev.*, **176**, 250 (1968)
- [54] P.R. WALLACE, “*The Band Theory of Graphite*”, *Phys. Rev.*, **71**, 622 (1947)
- [55] K. S. NOVOSELOV, A.K. GEIM, S.K. MOROZOV, D. JIANG, M.I. KATSNELSON, I.V. GRIGORIEVA, S.V. DUBONOS et A.A. FIRSOV, “*Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*”, *Nature*, **438**, 197 (2005)
- [56] P. AVOURIS, Z. CHEN, et Z. PEREBEINOS, “*V. Carbon-based electronics*”, *Nature Nano.*, **2**, 605-613 (2007)
- [57] Philip Warren ANDERSON, “*Localized Magnetic States in Metals*”, *Phys. Rev.*, **124**, 41 (1961)
- [58] Bernard DIU, Claudine GUTHMANN, Danièle LEDERER et Bernard ROULET, *Physique statistique* (Hermann, Paris, 1989)
- [59] E.T. WHITTAKER et G.N. WATSON, *A Course of Modern Analysis*, (Cambridge University Press, 1988)
- [60] Milton ABRAMOWITZ et Irene A. STEGUN, *Handbook of Mathematical Functions* (Dover, New York, 1970)
- [61] Ekkehard PEIK, Maxime BEN DAHAN, Isabelle BOUCHOULE, Yvan CASTIN et Christophe SALOMON, “*Bloch oscillations of atoms, adiabatic rapid passage, and monokinetic atomic beams*”, *Phys. Rev. A*, **55**, 2989 (1997)
- [62] Gregory H. WANNIER, “*Stark Ladder in Solids ? A reply*”, *Phys. Rev.*, **181**, 1364 (1969)
- [63] S. K. YIP, “*Dimer State of Spin - 1 Bosons in an Optical Lattice*”, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 250402 (2003)
- [64] Julien VIDAL, Rémy MOSSERI et Benoît DOUÇOT, “*Aharonov-Bohm Cages in Two-Dimensional Structures*”, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 5888 (1998)
- [65] Julien VIDAL, Benoît DOUÇOT, Rémy MOSSERI et Patrick BUTAUD, “*Interaction Induced Delocalization for Two Particles in a Periodic Potential*”, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 5888 (1998)
- [66] Erwin SCHRÖDINGER, *Mémoires sur la Mécanique Ondulatoire* (J. Gabay, Paris, 1988)

- [67] Edward Charles TITCHMARSH, *Theory of functions*, (Oxford University Press, New York, 1988)
- [68] Edward Charles TITCHMARSH, *The Theory of Riemann Zeta-function*, (Clarendon Press, Oxford, 1986)
- [69] Nigel GOLDENFELD, *Lectures on Phase Transitions and the Renormalization Group* (Addison - Wesley, New York, 1997)
- [70] Georges VALIRON, *Théorie des fonctions*, (Masson, Paris, 1942)



# Index

## A

action  
d'un oscillateur harmonique, 122  
d'une particule accélérée, 121  
activité d'une source, 25–27  
addition  
de  $N$  spins  $\frac{1}{2}$ , 468  
de moments cinétiques, 466  
des amplitudes de probabilité, 220, 221  
des probabilités, 156  
agitation thermique, 4, 17, 149, 1058  
aimantation spontanée, 1020, 1053  
algèbre, 543, 631, 633, 634, 637, 924, 927  
associative, 630, 634  
amortissement, 92  
amplitude  
de diffusion, 742, 837, 838, 843, 845, 959  
de probabilité, 219, 273, 275, 276, 429,  
430, 739, 741, 744, 747, 750, 754,  
755, 757, 758, 769, 1102  
de transition, 273, 275, 739, 741, 744, 747,  
750, 754, 755, 757, 758, 769  
analyse de Fourier, 162–165, 168  
Ancienne Théorie des Quanta, 111, 123, 131,  
168  
anisotropie, 1062, 1068, 1084  
anomalie magnétique de l'électron, 555  
anti-marche de potentiel, 342, 366–368  
anti-puits, 362  
antiferromagnétisme, 891, 909, 1042, 1088, 1090,  
1092  
approximation  
adiabatique, 768  
de Born, 831, 835, 837–840, 848, 849, 851,  
852, 854, 958–960  
de Born et Oppenheimer, 879  
de champ moyen, 892, 894–896, 900, 903,  
908, 1008, 1011, 1019, 1024, 1031–  
1033, 1054, 1162, 1167  
de l'atome à deux niveaux, 805  
des électrons presque libres, 418, 966  
des liaisons fortes, 421, 422, 424, 982, 987,  
1023, 1031, 1108  
dipolaire électrique, 762, 764, 806  
atmosphère isotherme, 11

## atome

à deux électrons, 1010  
à deux niveaux, 804, 805, 855  
à trois niveaux, 585, 751  
alcalin, 87, 538, 664, 675, 723  
d'argent, 209, 210, 215, 364  
d'azote, 867, 869  
d'hélium, 859, 870, 874  
d'hydrogène, 123, 163, 176, 489, 506, 513,  
666, 677, 697, 698, 712, 713, 720  
de carbone, 863, 866, 983  
de Jean Perrin, 23  
de Rydberg, 87, 88  
de Thomson, 20, 92, 134, 709  
de tritium, 505–507  
exotique, 108  
hydrogénoïde, 87, 90, 107, 522  
avance du périhélie, 140  
axiome (relation) de Bayes, 220

## B

Bainbridge, K.T., 18  
bande  
d'énergie, 418–422, 558, 911, 940, 976,  
991, 1006, 1008, 1020, 1025, 1027,  
1059, 1074–1076, 1109, 1121, 1145–  
1147, 1149  
interdite, 415, 418, 1076  
permise, 418  
pleine, 991, 1006  
vide, 991  
barrière, 321, 323, 325, 334–338, 343–345, 350,  
355, 358, 362, 365, 368  
coulombienne, 149, 150  
de Dirac, 318  
base de Fourier, 236  
bifurcation, 954, 1015  
bilan, 29, 59  
bleu du ciel, 93  
Bloch F., 734, 735, 737, 969, 972, 976, 978, 983,  
987, 995, 997, 998, 1002, 1031, 1052,  
1056, 1069, 1070, 1072, 1077, 1079,  
1080, 1099, 1108  
boîte quantique (*quantum dot*), 1059, 1061,  
1063, 1065, 1067  
Bohr N., 123, 125, 128, 132, 133, 135, 137, 141

- Boltzmann L., 149  
 Borel E., 158  
 Born M., 152  
 bosons, 636, 648, 650, 652, 656, 658, 661, 797, 802, 805, 920, 1058, 1080, 1086, 1088  
     de cœur dur, 1058  
 Bragg W.L., 420, 963, 965, 966, 968, 982, 986, 999, 1032, 1069, 1080  
 branche  
     acoustique, 1133  
     d'hyperbole, 128  
     d'une fonction multiforme, 534, 587, 737, 1101, 1160  
     optique, 1133  
 branchement adiabatique, 788  
 Brillouin L., 158, 205–207, 688, 690, 963, 965, 969, 973, 979, 983, 987, 995, 996, 1022, 1024, 1028, 1035, 1040, 1058, 1072, 1080, 1100, 1124, 1127, 1145, 1147, 1149  
 brisure de la symétrie de spin, 682
- C**
- cage  
     atomique, 429  
     de Aharonov-Bohm, 1102  
 capture, 42, 43, 45–47  
 caractères d'une représentation, 631, 632, 636, 638, 639, 920, 926  
 cas  
     mixte, 597, 600, 603, 607, 609, 610, 612, 618, 641  
     pur, 591, 592, 594, 597, 599, 603, 604, 607, 609, 611, 641  
 chaîne radioactive, 27  
 chaleur spécifique, 1007, 1162–1165, 1167  
 chambre de Wilson, 75, 176, 198  
 champ  
     central, 137, 489, 490, 519  
     moyen, 682, 684, 851, 852, 892, 895, 896, 900, 903, 1008, 1020, 1024, 1031–1033, 1054, 1162, 1167  
 changement de jauge, 1107  
 coefficient  
     de réflexion, 298, 318, 323, 340, 341, 365–368, 370, 831, 835  
     de transmission, 298, 318, 323, 365, 366, 368, 369, 372, 831, 835  
 coefficients  
     de Clebsch-Gordan, 460  
 cohérence  
     globale, 599, 600  
     spatiale, 597, 609, 610, 617, 619  
 cohérences, 603, 609  
 coïncidences spectrales, 107  
 collision  
     élastique, 37, 53–55  
     de deux spins, 742  
 commutateur, 195, 224, 241, 266, 295, 352, 537, 659, 777, 782, 1047, 1064  
     fondamental, 169, 170, 175, 246, 247  
 commutateurs du moment cinétique, 272, 273, 445, 541  
 composantes  
     de  $\vec{L}$  en coordonnées sphériques, 445  
     hermitiques d'un opérateur linéaire, 256  
 condensation de Bose, 657  
 conditions  
     aux limites, 21, 22, 115, 341, 386, 416, 437, 439, 448, 504, 508, 512, 526, 548, 568, 571, 832–834  
     cycliques (de Born - von Kármán), 448, 647, 894, 938  
     de raccordement, 213, 298, 299, 343, 345, 352, 354, 358, 365, 366, 369, 370, 498, 568, 573, 574  
     initiales, 21, 22, 116, 118, 127, 133, 135, 152, 153, 300, 380, 391, 586, 796, 1124, 1127  
     normales, 179  
 conducteur, 971, 976, 983, 1003, 1006, 1100, 1110, 1111  
 cône Čerenkov, 82  
 conique, 124, 128, 163  
 conservation  
     de l'énergie, 36, 38, 39, 41, 50, 77, 80, 83, 96, 97, 100, 104, 105, 140, 145, 178, 180, 193, 194, 979  
     en Mécanique quantique, 278  
     de l'impulsion, 54, 76, 96, 104, 616, 979  
     de la charge, 154  
     de la norme, 282  
     de la probabilité, 155, 298, 370, 841  
     du courant, 370  
     du moment cinétique, 39, 41, 44, 49, 126, 137, 164, 166, 740, 741  
 constante  
     d'Euler, C, 498, 1162  
     de Boltzmann  $k_B$ , 11  
     de diffusion, 5, 7, 9, 598  
     de normalisation, 62, 99, 117, 187–189, 218, 223, 238, 277, 301, 328, 331, 334, 339, 357, 382, 385, 386, 430, 431, 453, 501, 524, 530, 531, 578, 640, 642, 663, 666, 676, 679, 711, 729, 925, 987, 1035, 1039, 1110  
     de Planck, 70, 87, 131, 151, 199, 208  
     de Rydberg Ry, 106  
     de Sommerfeld  $\gamma$ , 1163, 1165, 1166  
     de Stefan  $\sigma$ , 59, 63, 64  
     de structure fine  $\alpha$ , 107, 125, 135, 141, 178, 182, 208, 478, 550, 555, 799, 827  
     de Wien, 57, 63  
     du mouvement, 3, 23, 41, 44, 124, 126, 139, 141, 158, 192, 223, 226, 260,

- 270, 310, 331, 379, 387, 484, 547,  
556, 577, 594, 712, 742, 780, 782,  
791, 808, 877, 880, 1044, 1047, 1074
- construction de Maxwell, 307, 688
- contamination Stark, 705
- continuum*, 177, 294, 507, 605, 612, 616, 703,  
710, 711, 981, 1011, 1049
- contre-tension, 70
- conversion interne, 287, 981
- convolution, 153, 156, 235, 737, 784, 860  
de deux gaussiennes, 153, 156, 268
- coordonnées  
cartésiennes, 114, 120, 164, 166, 407, 408,  
489, 510, 512, 760  
elliptiques, 887  
sphériques, 146, 445, 448, 499
- coquille de Dirac, 497
- corps noir, 57, 58, 60, 72
- corpuscles* de Newton, 61
- corrélations  
angulaires, 872  
radiales, 872
- correction du second ordre pour l'état fonda-  
mental, 701
- corrections  
quantiques pour la fonction de partition,  
648  
radiatives, 555, 751  
relativistes, 3, 108, 139, 548, 550–552, 554,  
560, 726
- courant  
d'atomes, 100  
d'énergie, 61, 62, 68, 193, 194  
de charge, 154, 819  
de probabilité, 188, 195, 297, 298, 306,  
320, 338, 340, 341, 365–367, 370, 547,  
832, 841  
de saturation, 68
- crochet de Poisson, 119, 120, 155, 195, 197, 536,  
537
- croisement  
de niveaux, 712, 713, 733, 750, 809  
évité, 937, 1146
- cycloïde, 1016
- ## D
- Dalgarno A., 699
- décalage  
vers le bleu, 345  
vers le rouge, 80, 81, 96
- déclin radiatif, 588, 981
- décohérence, 591, 597, 601
- dégénérescence, 129, 132, 134, 269, 301, 319,  
471, 513, 538, 555, 635, 678, 722,  
862, 864, 867–869, 1057, 1064, 1066,  
1120  
accidentelle, 494, 512, 538, 552
- densification des états, 287
- densité  
d'états, 1020  
de probabilité, 187, 197  
marginale, 153, 156  
radiale, 514, 516
- déphasages  $\delta_i$ , 837, 847
- dérivée  
d'un opérateur, 242, 248, 249, 254  
discrète, 168  
logarithmique, 498, 841, 843, 844, 847
- description  
de Heisenberg (*Heisenberg picture*), 557,  
558, 563, 566, 1134  
de Schrödinger (*Schrödinger picture*), 280,  
281, 381, 382, 778  
semi-classique, 79, 585, 811, 1069
- désintégration  
 $\alpha$ , 25, 26, 147  
 $\beta$ , 28, 505, 507
- déterminant de Slater, 627, 641, 852
- développement  
asymptotique, 770  
de Mittag - Læffler, 290
- deutérium, 37, 38, 104, 106, 149, 340, 507
- deutéron, 505, 507, 508
- diagramme  
de branchement, 468, 469, 625, 931  
de Feynman, 807, 935, 977, 979
- diamagnétisme, 113
- différence de marche, 186
- diffraction, 199  
de Bragg, 982, 986  
de neutrons, 180  
de particules par une fente, 199
- diffusion  
de la lumière, 92  
de neutrons par un gaz diatomique, 958,  
960  
élastique, 837, 838  
par le puits "carré", 843, 848  
par un potentiel  
de Dirac, 831, 834  
par un puits de potentiel, 297  
Rayleigh, 273  
Rutherford, 39  
Thomson, 93, 273  
vers l'avant, 740, 742
- Dirac P.A.M., 22, 158, 159, 175, 183, 235, 264,  
292, 293, 309, 310, 317, 320, 324,  
328, 330, 333, 344, 347, 362, 401,  
409, 415, 416, 421, 425, 449, 451,  
453, 495, 496, 499, 513, 541, 551,  
594, 709, 711, 791, 800, 816, 838,  
1026, 1127
- dissipation, 602
- distance  
 focale, 163

Terre - Soleil, 57  
 distribution  
   binomiale, 8, 28, 30  
   de Boltzmann, 87, 91, 102, 206, 655, 789, 916, 1027  
   de Bose, 810, 813-815, 819  
   de Poisson, 384, 397, 399, 401, 812-814  
   Gamma, 502  
   marginale, 593  
 dosage du sang, 25  
 double barrière de potentiel, 368  
 double puits  
   de Dirac, 347  
 durée de vie  
   de l'atome, 23  
   d'un état excité, 96, 98-100, 144, 586, 588, 589, 619, 751  
   de l'état  $^2S^*_{1/2}$ , 751  
   du positronium, 108  
   du Soleil, 60  
   non-radiative, 288  
   radiative, 585, 588  
 Dyson F.J., 253, 605, 613, 1002, 1004, 1011

## E

écart quadratique, 6, 10, 203  
   de l'énergie, 277  
   de l'impulsion, 217, 261  
   de la position, 188, 217, 261  
 écart-type, 116  
 échange de photons, 935  
 échelles de Wannier - Stark, 1077  
 écrantage, 515, 538, 840, 859, 882  
 effet  
   centrifuge, 505, 519  
   Čerenkov, 81  
   Compton, 67, 75, 76, 78  
     inverse, 84, 85  
   de taille finie du noyau, 708  
   déstabilisant d'une barrière, 333  
   Doppler, 91, 92, 104, 106, 198, 617  
   Paschen - Back, 863, 864, 866  
   photo-électrique, 68-72, 76, 78, 91  
   Stark, 698, 722  
   -tunnel, 347, 351, 1090  
   Zénon, 478, 589, 875  
   Zeeman, 466, 712, 863, 864, 866  
     sur un alcalin, 723  
     sur un oscillateur harmonique, 727  
 effets  
   de surface, 941, 942, 944, 1030  
   Stark et Zeeman conjoints, 720  
 égalité de Snider, 295, 393, 394  
 Ehrenfest P., 383  
 Einstein A., 2, 7, 413, 602  
 élargissement  
   balistique, 157, 427

diffusif, 157  
 électron de recul, 75, 77  
 élément de matrice, 169, 171-173, 239-241, 243, 253, 285, 298, 315, 350, 359, 376, 383, 408, 409, 427, 449, 450, 452, 454, 463, 464, 472, 552, 607, 613, 616, 618, 634, 644, 651, 660, 689, 699, 700, 708, 709, 713, 718, 720, 721, 741, 743, 750, 755, 757, 761, 769, 799, 808, 824, 825, 882, 935, 950, 951, 972, 977, 979, 982, 983, 987-990, 995, 996, 1000, 1004, 1022, 1023, 1047, 1068, 1070, 1075, 1083, 1089, 1094, 1099, 1106, 1116  
 émission, 96, 97, 99, 198  
    $\beta$ , 507  
   par un noyau, 144, 148  
   spontanée, 101, 200, 602, 606, 607, 617, 619, 620, 807  
   stimulée (induite), 101  
 énergie  
   d'ionisation, 31, 91, 506  
   de l'hydrogène, 87, 96, 97, 129, 506  
   de localisation, 670  
   de Planck, 151  
   de point zéro, 665, 798  
   de recul, 26, 71, 72, 77, 96, 617  
     Compton, 76, 79  
   libre de Helmholtz, 650, 653, 656, 1167  
   propre, 94, 321, 326, 385, 386, 438, 440, 494, 582, 854, 1036, 1066, 1068, 1079, 1083, 1104, 1116, 1144  
 enrichissement isotopique, 340  
 ensemble  
   de mesure nulle, 991, 992  
   statistique, 7, 152-154, 156, 611  
 entropie, 657, 1162, 1163  
   de Shannon - Wiener, 641, 644  
   des phases normale et supraconductrice, 1164, 1167  
   maximale, 735  
 équation  
   aux dérivées partielles (EDP), 33, 197, 439, 600, 1130, 1142  
   aux valeurs propres, 114, 175, 183, 217, 218, 288, 289, 298, 300, 318, 319, 325, 326, 352, 360, 361, 364, 367, 404, 421, 480, 494, 504, 514, 545, 836, 852, 881, 912, 913, 1005, 1070, 1074  
   barométrique, 11  
   caractéristique, 224, 286, 327, 706, 873, 975, 1083, 1090, 1106, 1118  
   cartésienne, 2, 3  
   d'une ellipse, 163, 165  
   d'Abraham - Lorentz, 21  
   d'état, 11  
   de van der Waals, 307, 688

- d'Euler - Lagrange, 112  
 de Bessel, 503  
   sphérique, 568  
 de bilan, 102, 154  
 de Bloch, 734-738  
 de Dirac, 550, 560  
 de Dyson, 253, 605, 613, 1002  
 de Fokker - Planck, 787  
 de Hamilton - Jacobi, 121, 122  
   relativiste, 139  
 de Helmholtz, 1142  
 de Laplace, 523, 526, 531, 533, 536, 912, 914  
 de Liouville, 155, 778, 780  
 de Mathieu, 1074  
 de Poisson, 490, 549, 550, 674, 813  
 de propagation, 93, 1125, 1129, 1141  
 de Ricatti, 123  
 de Schrödinger, 182, 194, 210, 273, 274, 307, 412, 413, 734, 735, 763, 765, 841, 1071, 1076, 1077, 1142  
   effective, 586  
   en représentation- $p$ , 197, 198, 261, 263  
   en seconde quantification, 662  
   en temps imaginaire, 735  
 gyroscopique, 474, 475, 558  
 intégrale de la diffusion, 831, 832  
 locale de conservation, 154, 191  
   de l'énergie, 193, 194  
 maîtresse, 787  
 radiale, 491, 724  
   pour le puits "carré" sphérique (Dirac), 567
- équations  
 de conservation, 182, 183  
 de Hamilton, 116, 118, 124, 126, 152, 155, 168, 169  
 de Hartree - Fock (SCF), 661, 681, 682, 684  
 de Heisenberg, 169, 260-262, 277, 278, 281, 380, 387, 556-558, 580, 658, 789  
   pour  $a$  et  $a^\dagger$ , 557, 812  
 de Lagrange, 115, 126, 139, 140, 1126, 1136
- équilibre  
 séculaire, 28-30  
 thermique, 5, 7, 10, 11, 58, 72, 98, 105, 176, 179, 199, 598, 601, 779-781, 796, 802, 803, 811, 819, 916, 917  
 transitoire, 28, 29
- espérance mathématique, 6, 8, 28, 30, 310, 397, 484, 507, 515
- espace  
 de Fourier, 417  
 des états, 215, 222, 269, 410, 422, 429, 466, 469, 479, 545, 628, 804, 806, 879, 880, 919, 923, 929, 1034, 1038, 1071, 1078, 1081  
   de spin, 625  
   des fonctions  $2\pi$ -périodiques, 445, 449  
   des impulsions, 411  
   des paramètres, 441  
   des phases, 45, 152, 154, 594  
   réciproque, 997  
   support, 919, 925
- état  
   à deux photons, 801  
   à un photon, 606, 616  
   à zéro photon, 616, 795, 824  
   antiliant, 810, 883  
   cohérent, 394, 397, 401, 404, 405, 592, 596  
     du champ, 810, 812, 815, 817, 819-822  
   d'équilibre  
     canonique, 781, 796, 802, 803  
   de Bloch, 969, 972, 976, 978, 987, 995, 997, 1079, 1099  
   étendu, 892, 1003, 1008, 1099, 1117  
   excité, 87, 96, 98, 101, 144, 148, 198, 269, 270, 288, 293, 299, 343, 346, 349, 386, 399, 479, 586-588, 606, 616, 665, 694, 753, 760, 761, 873, 933, 934, 936, 977, 979, 1065, 1067, 1090  
     métastable, 585  
     triplet, 870  
   fondamental, 87, 91, 96, 101, 108, 147, 148, 198, 203, 215, 268, 270, 273, 294, 305, 329, 343, 346, 349, 357, 372, 385, 402, 470, 471, 479, 512, 515, 516, 552, 585, 587, 663, 666, 668, 678, 681, 682, 688, 689, 695, 698, 703, 727, 739, 747, 749, 753, 761, 797, 804, 807, 933-936, 1081  
   d'un cristal, 976, 978, 1023, 1100, 1110, 1144  
   d'un réseau d'atomes, 1084, 1086, 1092  
   d'un réseau de spins, 1023, 1027, 1034, 1035, 1038, 1040, 1044, 1050, 1051, 1053, 1055, 1092  
   d'une boîte quantique, 1067  
   d'une paire d'atomes, 1084  
   de l'atome d'hélium, 870, 873-875  
   de l'atome d'hydrogène, 665, 677, 858, 859, 882  
   de l'atome de carbone, 864, 866, 867  
   de l'ion  $\text{Be}^+$ , 875  
   de l'ion  $\text{H}_2^+$ , 884  
   de l'oscillateur harmonique, 232, 233, 267, 378, 379, 381, 382, 393, 397, 399, 596, 670, 728, 731, 767  
   de l'oscillateur harmonique confiné, 385  
   de la chaîne, 892  
   de la molécule d'hydrogène, 887  
   du champ (vide), 606, 616  
   du gaz d'électrons, 938-940, 943, 948, 950, 955  
   du polyacétylène, 894, 900, 911

du tritium, 506  
 intriqué (enchevêtré), 211, 269–271, 625  
 liant, 883, 885  
 lié, 318, 319, 323, 325, 326, 329, 331, 333,  
 334, 336, 338, 347, 349, 360, 497,  
 551, 665, 675, 684, 698, 710, 711,  
 836, 843, 857, 859  
 de deux magnons, 1035–1037, 1044,  
 1048, 1049  
 localisé, 1099, 1117  
 paramagnétique, 957  
 séparé, 269, 271  
 singulet, 468, 604, 611, 624, 625, 630, 855–  
 857, 860, 863, 870, 874–876, 887,  
 1023, 1029, 1030, 1084, 1086, 1092,  
 1103, 1116, 1118  
 sphérique, 497, 498  
 stationnaire, 183, 184, 228, 229, 232, 240,  
 280, 333, 382, 427, 483, 566, 763,  
 765, 777, 841  
 triplet, 623, 630, 855–857, 860, 863, 876,  
 1023, 1029, 1030, 1086  
 vide, 606, 795–798, 812, 820–822, 950  
 Euler L., 112, 485, 498, 533, 535, 569, 663, 1112,  
 1162  
 évolution  
 d'un oscillateur raidi, 391  
 d'un paquet d'ondes, 211, 213  
   gaussien, 276  
 d'un réseau de spins, 1043  
 d'un système à trois niveaux, 272  
 des populations, 27, 29, 101  
 irréversible, 157, 287  
 périodique, 133, 292, 305, 373, 381  
 pseudo-périodique, 160, 695  
 réversible, 155  
 évolution temporelle, 259  
 excentricité, 124, 128, 163  
 excitation  
   à la résonance, 101, 273, 276  
   basse fréquence, 478  
   coulombienne, 739  
   thermique, 1053, 1058  
 excitations élémentaires, 294, 893, 1007, 1023,  
 1048, 1050, 1054, 1055, 1163  
 expansion soudaine d'un puits infini, 304  
 expansion/compression d'un oscillateur, 387  
 expérience d'Young, 185  
 expériences  
   de Jean Perrin, 5, 8, 11  
   de Kappler, 9  
   de Rutherford, 35  
   de Stern et Gerlach, 209, 364  
   de Thomson et Kaufmann, 1  
 exposant de champ moyen, 908, 1019, 1158,  
 1162, 1167  
 extinction de raie (de Bragg), 982, 986

## F

facteur  
   de Boltzmann, 206, 655, 1027  
   de forme, 145, 146  
   de Landé, 466, 716, 805, 866, 876, 1022,  
   1027, 1031  
   de structure, 959, 982  
   gyromagnétique, 109, 110, 112, 113, 205,  
   209, 219, 364, 555, 745, 753, 770,  
   773, 1037, 1038  
   effectif, 805  
 factorisation du propagateur, 283  
 fentes d'Young, 185  
 fermions, 623, 630, 636, 640, 641, 646–648, 650,  
 652, 656, 658, 659, 661, 681, 682,  
 684, 734, 735, 853, 862, 894, 920,  
 931, 943, 950, 1080, 1086, 1145  
   sans masse (*massless fermions*), 1000  
 ferromagnétisme, 955, 1020, 1023, 1030, 1033,  
 1038, 1042, 1053, 1055, 1086, 1162,  
 1167  
 feuillet de Riemann, 1004  
 Feynman R.P., 686, 688, 798, 884, 1098, 1107  
 filiation radioactive, 28  
 fission du neutron, 507  
 fluctuation, 1032  
 fluctuations, 26, 32, 602, 796, 800, 801, 1167  
   d'énergie, 1165  
   des champs, 803  
   du nombre de photons, 815  
   du vide, 332, 796, 800  
   et théorème de Mermin -Wagner, 984  
   quantiques, 199, 203, 332, 361  
   relatives, 30, 522, 811, 814  
   thermiques, 5, 9, 984  
 flux solaire, 57, 61  
 focalisation de particules, 12  
 Fock V., 661, 682  
 fonction  
   à variation bornée, 449  
   analytique, 34, 252, 267, 312, 314, 388,  
   486, 526, 534, 539, 695, 775, 777  
   caractéristique, 187  
   d'essai, 665, 697, 698  
   d'Euler  
     de deuxième espèce  $\Gamma(z)$ , 485, 533, 569,  
     663  
     de première espèce  $B(p, q)$ , 485, 532,  
     535, 663  
   d'onde, 187, 189, 192, 194, 197, 203, 232,  
   233, 236, 238, 261, 279, 281, 282  
   en représentation- $p$ , 234, 261, 263, 280,  
   281  
   en représentation- $q$ , 233  
   de corrélation  
   d'équilibre, 779, 786  
   du vide, 796

- de diffraction, 315
  - de Dirac, 22, 158, 159, 183, 235, 264, 293, 309, 310, 320, 324, 344, 401, 409, 451, 495, 499, 513, 551, 594, 709, 791, 800, 816, 838, 1026
  - de Green, 290, 735, 820, 831–834, 836, 852, 1129
  - de Kubo, 779, 788, 789, 794
  - de Langevin, 207
  - de partition, 206, 648, 899, 916, 918
    - canonique, 649, 651, 655
  - de résonance, 93, 774, 778, 788
  - de Riemann, 64, 1059, 1137, 1159, 1161
  - de Wigner, 591–597, 811, 816
  - échelon-unité,  $\theta(t)$ , 757
  - elliptique complète
    - de deuxième espèce, 893, 1144, 1149
    - de première espèce, 893, 900, 910
  - génératrice, 6, 9, 529
    - des polynômes associés de Laguerre, 523, 529
    - des polynômes de Laguerre, 523, 528
    - des polynômes de Legendre, 484, 485
    - des probabilités, 33
  - gaussienne, 217, 218, 501
  - holomorphe, 777, 787, 1140
  - hypergéométrique, 526, 531, 533, 913, 914
  - multiforme, 532, 534
  - radiale, 490, 491, 497, 499, 503, 505, 508, 510, 512, 514, 516, 520, 522, 530, 538, 552, 673, 699, 706, 709, 724, 842, 875, 987
    - relativiste, 567, 576
  - translatée, 264
  - fonctionnelle, 114, 670, 673, 674, 681, 683
  - fonctions
    - de Bessel, 164–167, 490, 497, 503, 568
    - modifiées, 569
    - ordinaires, 426, 1128
    - sphériques, 146, 499, 503, 522, 524, 569, 646, 647, 843, 849, 851, 853, 960
  - de Brillouin, 205, 1022, 1028
  - de Hankel, 843, 844
  - force
    - d'Abraham-Lorentz, 20
    - de Lorentz, 2, 111
  - formalisme de Dirac, 235, 236
  - forme
    - anti-normale, 811
    - normale, 811
  - forme canonique de l'équation de Laplace, 912, 914
  - formule
    - barométrique, 11
    - d'inversion de Fourier, 784, 785, 860, 861
    - de Brillouin - Wigner, 689, 690
    - de Cauchy, 485, 486
    - de Compton, 67, 68
    - de Doppler, 200
    - de doublement pour  $\Gamma(z)$ , 485, 487, 675
    - de Glauber, 254, 261, 266, 381, 383, 396, 411, 810, 812, 816, 818, 821, 822, 1079, 1152
    - de Larmor, 23, 94, 143
    - de Leibniz, 527, 528, 592
    - de Moivre quantique, 459
    - de Rodrigues, 485, 486
    - de Rutherford, 36, 850
    - de Snider, 295, 393, 394
    - de Stirling, 384, 399, 514, 517, 649, 654, 813, 814
    - des compléments, 1138
    - du résidu, 527
  - formules d'Euler, 1112
  - Fourier J., 88, 89, 158, 160–163, 165, 166, 168, 170, 187, 190–192, 211, 213, 235, 236, 264, 277, 278, 280, 282, 292, 309, 311, 325, 326, 328, 383, 398, 415–417, 426, 449, 451, 495, 525, 583, 597–599, 607, 615, 620, 775, 777, 779, 784, 785, 787, 790, 798, 811, 816–818, 833, 836, 860, 895, 953, 956, 964, 995, 1000, 1002, 1126, 1133, 1142
  - foyer d'une conique, 128
  - fréquence
    - de Larmor, 210, 805
    - de Rabi, 478
  - frottement, 94, 598, 602
  - fusion froide, 149
- ## G
- gap*, 418–420, 898, 911, 974, 991, 996, 999, 1006, 1068, 1076, 1100, 1110, 1111, 1132, 1133, 1146, 1149, 1150
    - d'excitations, 893, 911
    - supraconducteur, 1155, 1157, 1163, 1167
  - Gauss C.F., 135, 136, 311, 383, 515, 708, 884, 885
  - gaz d'électrons en champ moyen, 851
  - gaz parfait, 648
    - d'électrons, 655, 938, 941, 1020, 1164, 1166
    - d'électrons sur réseau, 1142, 1145, 1146, 1149, 1150
    - d'excitations, 1163
    - d'hydrogène, 176, 655
    - de bosons, 648, 802
    - de fermions, 647, 648, 735
    - de magnons, 1053, 1058
    - de photons, 797, 1163
    - de spins, 771, 773, 780, 790, 791
  - Gerlach W., 205, 209
  - Gibbs J.W., 654
  - Glauber R.J., 254, 255, 261, 383, 396, 410, 411, 812, 816, 818, 821, 822, 1079, 1152

grandes composantes, 568  
 grands nombres quantiques, 109, 131–133, 169, 171, 522, 811, 814, 1028  
 graphène, 984  
 graphite, 76, 182, 981, 983, 984, 991, 992  
 groupe  
   abélien (commutatif), 434, 919, 923  
   des dilatations, 438  
   des permutations, 434, 436, 624, 626, 918, 920  
      $S_3$ , 630, 634, 638, 921  
   des rotations, 434, 436  
   SO(3), 541, 544  
   SU(2), 541

## H

Hamilton R.H., 116, 118, 121, 122, 126, 152, 168, 169, 482, 1106  
 Hamiltonien, 112, 113, 115, 116, 118, 119, 121, 124, 126, 168, 169, 189, 193, 197, 210, 216, 217, 219, 221, 222, 238, 239, 257, 259, 261, 262, 264, 267–269, 272, 274, 279, 281, 283–285, 287, 289, 295, 319, 321, 352, 364, 365, 368, 370, 372, 380, 392, 394, 402, 404, 406, 414, 423, 427, 429, 430, 438, 440, 469, 471, 473, 474, 476, 477, 480, 483, 506, 512, 536, 548, 556, 563, 589, 641, 644, 651, 658, 665, 686, 694, 696, 711, 724, 734, 778, 780, 789, 790  
 à noyaux fixes, 881, 887  
 à une particule, 736  
 atome + champ, 606, 616  
 avec spin-orbite, 712, 713  
 champ + sources classiques, 819, 821, 857  
 d'Anderson, 1008  
 d'un électron sur réseau, 982, 983, 987, 988  
 d'un électron sur un réseau de plaquettes, 1097  
 d'un oscillateur en champ variable, 760, 764  
 d'un oscillateur en présence d'un champ magnétique, 727  
 d'un spin en champ variable, 754  
 d'une boîte quantique, 1061  
 d'une impureté en matrice solide, 748  
 d'une molécule de van der Waals, 933  
 de champ moyen, 892, 896, 1008  
 de deux spins en interaction, 770  
 de Dirac, 541  
 de Heisenberg, 857, 1020, 1023, 1024, 1030, 1031, 1033, 1037, 1050  
 de liaisons fortes, 969, 1143, 1146  
 de spins en champ magnétique, 743, 745  
 dépendant d'un paramètre, 686

du champ Coulombien, 536  
 du champ libre, 795, 796, 800  
 effectif, 550, 717, 872, 1020, 1022, 1023, 1029, 1082–1084, 1089, 1091  
   d'un électron sur réseau, 995  
 électrostatique, 873  
 en présence d'un champ  
   électrique, 700  
   magnétique, 712, 715  
 en présence de champs électrique et magnétique, 721  
 quadratique, 897  
 relativiste, 550  
 SCF, 681  
 spin - boson, 804, 805  
 harmoniques sphériques, 507, 522, 524, 707, 709, 721, 871, 872  
   spinorielles, 545  
 Hartree D., 661, 682  
 Heisenberg W., 109, 168, 169, 172, 186, 187, 201, 260, 262, 277, 278, 281, 317, 380, 556–558, 563, 566, 580, 658, 789, 812, 814, 857, 1020, 1024, 1030, 1031, 1033, 1037, 1050  
 horizon de Planck, 151  
 Hubbard J., 891, 893, 894, 1008, 1103, 1106, 1115, 1116, 1118  
 hybridation, 705, 750  
 hypothèse  
   d'adiabacité, 1077  
   d'uniformité, 1163  
   de Planck, 173  
   des petites vibrations, 1123  
   harmonique, 1125

## I

idempotents primitifs, 631, 636, 639  
 identité  
   de Bloch, 1151  
   de Jacobi, 241, 243, 455  
 importance de l'ordre des mesures, 223, 227, 272  
 impulsion de l'électron dans le cristal (pseudo-impulsion), 979, 994  
 impureté localisée dans une barrière, 362  
 incertitude sur les conditions initiales, 152  
 indépendance linéaire  
   de matrices, 543  
   de vecteurs, 640, 920, 928, 997  
   des solutions, 298, 321, 533, 536, 569  
 indiscernabilité, 654, 657, 877, 1052, 1055  
 instabilité  
   de l'atome en basse dimension, 674  
   de Peierls, 904, 905, 909, 1142  
   du gaz d'électrons sur réseau à demi-remplissage, 905  
   électrodynamique de l'atome classique, 23

- intégrale  
 d'échange, 856, 860, 939, 943, 944, 951, 1023, 1030  
 de Feynman, 798, 1098  
 de Fresnel, 404  
 de recouvrement, 672, 880  
 directe, 856, 873, 939, 943, 951, 1023, 1030  
 gaussienne, 89, 156, 233, 268, 279, 311, 379, 403, 596, 654, 745, 774, 1154
- interaction  
 à longue portée, 948, 953, 954  
 antiferromagnétique, 1088  
 aux premiers voisins, 1033, 1051, 1055, 1146  
 aux seconds voisins, 989  
 bilinéaire, 693  
 centrale, 52, 1047  
 champ-matière, 795, 804  
 de configurations, 870  
 de contact, 181, 550, 681, 682, 697, 735, 949, 956, 958, 960, 1081, 1086, 1103, 1104, 1116, 1117  
 de Dirac, 949, 956  
 de Hubbard, 891, 893, 894, 1008, 1103, 1106, 1115, 1116, 1118  
 de van der Waals, 891  
 dipolaire  
 électrique, 286  
 magnétique, 113, 364, 743, 745, 747  
 écranée, 938  
 effective, 655, 656, 683, 1081, 1082, 1086  
 électrostatique dipôle-dipôle, 933, 935  
 électrostatique vs. magnétique, 857, 1010  
 entre magnons, 1036, 1047  
 forte, 36, 149  
 proton - neutron, 508  
 spin-orbite, 713, 724, 725, 1022
- interférences des probabilités, 221
- interfrange, 185
- interprétation probabiliste, 187
- intrication, 269, 628, 630
- invariance  
 de  $[q, p]$  par symétrie miroir, 408  
 de jauge, 1098, 1107  
 de la norme, 298  
 de la trace, 247, 782, 786, 794  
 des valeurs moyennes, 437, 440, 479  
 en forme de l'énergie cinétique, 114  
 galiléenne, 479  
 de l'équation de Schrödinger, 412  
 $PT$ , 440  
 par renversement du temps, 157, 315, 417, 427, 701, 1000  
 par rotation, 407, 471, 512, 853, 877, 880, 1050, 1064  
 par transformation de Galilée, 412, 414  
 par translation dans le temps, 157, 268, 780
- inversion de population, 399, 786
- ion  $H^-$ , 857
- ion  $H_2^+$ , 880
- irradiation thermique, 72
- isolant, 971, 976, 983, 991, 992, 1001, 1006, 1007, 1021, 1024, 1027, 1031, 1100, 1110, 1146
- isomorphisme, 542-544, 919, 921, 923, 931  
 de groupe, 931
- isotopes, 17, 19, 103, 106
- isotropie, 945, 1028, 1065
- ## J
- Jacobi C.G.J., 121, 122, 241, 243, 403, 455, 817, 952
- Jacobien, 403, 817, 952
- jauge de Lorentz, 1129, 1130
- jellium*, 937, 938, 940, 948
- jet atomique, 98
- ## K
- Kapteyn J.C., 165
- Kramers H.A., 514, 518, 519, 521, 791
- Kronig R., 415, 416, 791
- ## L
- Lagrange J.L., 112, 115, 126, 139, 140, 1126, 1136
- Lagrangien, 112, 113, 115, 124, 126, 131, 557, 1098, 1107, 1125, 1134, 1136  
 d'une particule chargée dans un champ électromagnétique, 111-113  
 de l'atome d'hydrogène, 124  
 de l'oscillateur harmonique, 115  
 relativiste, 139
- Lamb shift*, 555, 617, 1012
- Lamb W.E., 555, 617, 1012
- Langevin P., 205, 206
- Laplace P.S., 33, 34, 258, 523, 526, 531, 533, 536, 586, 587, 734, 737, 738, 912, 914
- largeur  
 d'un paquet d'ondes, 214, 277, 567  
 de bande, 940, 946  
 Doppler, 96, 103  
 naturelle, 96, 97, 145, 1011
- Leggett A.J., 805
- lemme  
 de Jordan, 314, 328, 398, 605, 619, 777, 1004  
 de réarrangement, 632, 637, 919, 922, 926
- levée de dégénérescence, 346, 555, 693, 694, 705, 707, 722, 751, 856, 867, 1061, 1066, 1146
- Lewis J.T., 699
- liaison chimique, 678, 879, 881, 886, 913

limite

- classique, 206, 207, 395, 514, 522, 780, 789
- des fonctions de Brillouin, 207
- du commutateur, 195, 196
- $\delta$  du puits "carré" circulaire, 497
- d'une cible infiniment massive, 53
- des grands nombres quantiques, 109, 132, 168, 169, 171, 317, 522
- du spectre continu, 287
- thermodynamique, 649, 654

loi

- binomiale, 8, 28, 30
- de Cauchy, 774
- de composition interne, 918, 922, 924
- de Curie, 790, 791, 1022, 1028, 1050
- de déclin radioactif, 25, 26
- de Fermi - Dirac, 1021, 1026
- de Gauss, 1142
- de Lenz, 113
- de Lévy, 1142
- de Planck, 63, 72, 85, 796, 803, 1163
- de Poisson, 384, 397, 399, 401, 812-814
- de répartition, 176, 179
- de Stokes, 5, 8
- de Wien, 57, 63, 65
- des aires, 125
- des grands nombres, 29
- horaire, 594
- large, 774
- normale, 771, 773
- puissance, 191, 538, 686, 774, 891, 1044, 1054

longueur

- d'onde
  - associée, 176
  - Compton, 94
  - thermique, 177, 179
  - seuil, 69, 70, 143
- de diffusion, 843, 846, 1081, 1082, 1086
- de parcours d'une particule  $\alpha$ , 31
- de Planck, 151

- lorentzienne, 89, 95, 188, 277, 291, 328, 848, 1013

M

- magnéton de Bohr, 110, 1021
  - nucléaire, 110, 589, 590
- magnétorésistance, 1100
- magnons, 1033, 1035, 1036, 1044, 1047, 1049, 1053, 1054, 1058, 1118
- maille
  - de Wigner - Seitz, 963, 965, 966, 969, 994, 996
  - primitive, 970, 973, 982, 985, 986, 994, 996, 997, 1080, 1086
- marche de l'ivrogne, 6, 8
- marche de potentiel, 340, 342, 364, 365

masse

- du Soleil, 60
- effective, 419, 420
- gravitationnelle du photon, 80
- réduite, 103, 108, 163, 507, 710, 937, 1081

matrice densité de Bloch, 734, 735

matrices

- de Dirac, 560
- de Pauli, 456, 458, 473, 474, 542, 543, 589, 746, 749, 755, 804, 808, 892, 896, 1037

Maxwell J.C., 149, 307, 688

Mécanique

- analytique (oscillateur harmonique), 115
- des Matrices, 109, 168, 170
- statistique, 522

mer de Fermi, 1011

Mermin N.D., 984

mesure

- d'un moment cinétique, 210, 216, 217, 221, 479
- de l'énergie, 232, 267, 268, 270, 271, 299, 301, 304, 310, 378, 381, 383, 785
- de l'impulsion, 233, 235, 260, 261
- de la durée de vie d'un état excité, 98
- de la position, 217, 232, 233, 260, 261, 267, 378, 380, 621
- idéale, 604

mesures

- d'un moment cinétique, 219
- successives d'observables, 217, 220, 222, 223, 226-230, 378

méthode

- de Bethe - Peierls, 1167
- de Dalgarno et Lewis, 699
- de Heitler et London, 884, 891
- de la fonction de Green, 820
- de Laplace, 523, 531
- de perturbation, 680, 691, 692, 694, 696, 699, 705, 708, 709, 711, 712, 715, 721, 725, 727, 731, 733, 936, 1000
- de Thomson et Kaufmann, 1
- des caractéristiques, 439
- des répliques, 248
- du col (*saddle-point method*), 1101
- LCAO, 880
- SCF, 681, 682
- variationnelle, 663-666, 670, 679, 697, 698, 703, 870, 1085, 1092

microscope de Heisenberg, 201

Millikan R.A., 70

modérateur, 53

modèle

- d'Ising, 1033
- de Bohr, 87, 90, 105, 107, 108
- de Heisenberg, 1020, 1023, 1024, 1030, 1031, 1033, 1050, 1084, 1092
- de Hubbard, 891, 1008, 1103

de Kronig - Penney, 415, 416  
 globulaire, 20  
 spin - boson, 804, 805

modes  
 étendus, 892  
 normaux de vibration, 918, 921, 929

molécule  
 d'ammoniac, 283, 284, 350  
 d'hydrogène, 886, 889, 944  
 de polyacétylène, 891, 901, 911  
 de van der Waals, 933-937  
 diatomique, 541, 879, 912, 913, 916, 1132  
 dissociée, 886

moment  
 cinétique, 40, 163, 215  
 orbital, 445  
 conjugué, 113, 131, 154, 158, 170, 174,  
 252, 262, 264, 449, 557, 560, 582,  
 598, 1069

dipolaire  
 électrique, 739  
 magnétique, 109, 113, 206, 364, 483,  
 557, 590, 716, 724, 876, 1027, 1066

moments, 8

motif (base), 982, 983, 986, 988, 1097, 1100,  
 1106, 1109

mouvement Brownien, 4, 5, 9, 10, 157, 796, 798  
 quantique, 799

multiplet, 468

multiplicateur de Lagrange, 115

**N**

neutron, 144, 178, 364, 365, 589, 590  
 polarisé, 364, 365

niveau de Fermi, 558, 947, 964, 967, 969, 991,  
 1008, 1010, 1013, 1020, 1025, 1150

nombre  
 d'Avogadro, 4-6, 9, 27  
 d'occupation, 730, 797, 801, 803, 815, 894,  
 1015  
 de charge, 30, 36  
 de multiplets pour  $N$  spins  $\frac{1}{2}$ , 469  
 de représentations irréductibles, 638  
 moyen  
 d'électrons, 1009  
 de photons, 802, 810  
 total de noyaux dans l'univers, 150

nombres de Bernoulli, 393

normalisabilité, 115, 593

normalisation, 193, 206, 223, 238, 271, 277, 290,  
 301, 320, 323, 328, 331, 334, 357,  
 382, 430, 431, 436, 438, 452, 453,  
 501, 530, 531, 551, 578, 626, 640,  
 687, 711, 832, 1039, 1088, 1110  
 des probabilités, 47, 62, 99, 206

norme, 114, 245, 282, 298, 307, 389, 390, 392,  
 405, 426, 434, 441, 442, 625, 651,

688, 903, 997, 1094

noyau, 24, 26, 28, 35, 74, 123, 129, 144-146,  
 148-150, 176, 178, 181, 505, 538, 548,  
 676, 681, 686, 697, 708, 858, 876,  
 879, 881, 887, 1081  
 d'un opérateur, 237

noyau (*kern*, *kernel*), 21, 22, 282, 611, 643, 735,  
 736, 819, 823, 832, 852, 1151, 1154

nucléation, 200

**O**

observable, 196, 197, 217, 220, 223, 224, 226,  
 228, 230, 284, 285, 364, 381, 382,  
 427, 428, 462, 479, 556, 563, 566,  
 577, 579

onde de densité  
 de charge (CDW), 894  
 de spin (SDW), 893

opérateur  
 d'évolution, 259, 273, 278, 283, 331, 372,  
 393-396, 423, 425, 430, 432, 476, 477,  
 590, 605, 741, 744, 757, 821, 1043,  
 1101  
 en représentation- $p$ , 190  
 de rotation, 274, 429, 456, 479-481  
 de translation, 253, 269, 321, 408, 411, 417,  
 424, 972, 1047, 1070, 1103

densité, 592, 602, 604, 608, 611, 618, 641,  
 778, 781, 796, 811, 815  
 canonique, 592, 778, 789, 794, 796, 802,  
 819, 1151, 1153  
 réduit, 607, 612, 617, 618, 641, 800  
 sur états cohérents, 817

dérivable, 249

fonction d'une variable, 248

hermitique, 241, 251, 256, 257

idempotent, 235, 237, 257, 435, 602, 608,  
 927, 943

métrique, 920

nombre de particules, 820, 1064

parité, 321, 348, 352, 386, 440, 700  
 $Q$ , 567

scalaire, 407, 445, 447, 454, 462

transformé, 249, 265, 283, 476

unitaire, 241, 242, 251, 256  
 dérivable, 251

vectériel, 407, 454, 456, 462, 465

opérateurs de champ, 658

orbitale, 623-625, 628, 641, 643, 646, 647, 649,  
 652, 856, 967, 987, 1008, 1023, 1081,  
 1083, 1088, 1089, 1097, 1103, 1106

oscillateur anharmonique, 696

oscillateur harmonique, 10, 90, 115, 118, 169,  
 198, 232, 378, 470, 511, 592, 670,  
 729, 732, 746, 766, 810, 1068

à deux dimensions, 469, 1060, 1063

à trois dimensions, 510

- chargé, 218, 267, 727, 762, 763
  - confiné sur  $\mathbb{R}_+$ , 385
  - forcé, 392
  - osculateur, 915
  - oscillation
    - de Bloch, 1069, 1072, 1080
    - de Rabi, 475, 476, 478, 479, 588, 754, 756, 773, 810
    - à trois niveaux, 276
  - oscillations de Friedel, 852, 854
- P**
- paires de Cooper, 1005
  - paquet d'ondes, 160, 187, 188, 192, 193, 198, 210, 211, 213, 214, 232, 263, 378, 383, 391, 454, 603, 609, 611, 1100, 1111, 1129, 1131
    - accélééré, 266
    - gaussien, 276, 277, 499, 502, 576, 577, 594
    - de Dirac, 564, 576
    - harmonique, 381
    - lorentzien, 279
  - paradoxe
    - de Gibbs, 654
    - EPR, 630
  - paramagnétisme, 205, 206, 887
    - de Langevin, 205, 207, 955, 1020, 1021
    - de Pauli, 1021, 1026, 1029
    - de van Vleck, 1022
  - paramètre
    - d'impact, 35, 39, 40, 46, 48–50, 55, 739, 740
    - d'une conique, 124, 163
  - parité, 194, 321, 324, 346, 348, 352, 359, 386, 440, 472, 684, 699, 700, 721, 731, 732, 935, 1149
  - paroi rugueuse, 61
  - particule
    - libre, 121, 123, 131, 136, 138, 187, 195, 233, 260, 261, 276–278, 313, 322, 378, 410–412, 415, 490, 492, 499, 513, 547, 563, 566, 568, 575, 576, 591, 593, 597, 599, 734, 736, 1141, 1142
    - uniformément accélérée, 198, 261, 266, 279
  - particules
    - identiques, 623, 644, 648, 653, 658, 921, 931
    - indépendantes, 797, 1022
  - partie
    - principale de Cauchy, 322, 606, 614, 791, 833
    - d'espace de la fonction d'onde, 624, 628, 855, 870, 931, 1083, 1088, 1103, 1116
    - de spin de la fonction d'onde, 626–628
  - Pauli W., 456, 458, 473, 474, 542, 543, 589, 627, 746, 749, 755, 804, 808, 857, 864, 892, 896, 1010, 1037, 1145
  - peigne de Dirac, 159, 292, 309, 415, 416, 421, 425, 426, 449, 451, 453, 1127
  - pénétration de neutrons dans un milieu magnétique, 364
  - Penney W.G., 415, 416
  - périhélie, 140
  - période radioactive, 26, 27
  - permutations, 434, 626, 630, 632, 633, 637, 640, 643, 649, 652, 655, 871, 918, 920, 921, 943
    - circulaires, 273, 436, 782, 783, 980
  - Perrin, J., 5, 11
  - perte d'information, 157
  - perturbation
    - adiabatique, 394
    - constante, 757
    - de Dirac, 259, 399
    - de durée très courte, 399, 400
    - gaussienne, 757
    - harmonique, 400, 401
    - impulsionnelle, 394
    - singulière, 20
  - petites composantes, 568, 572, 576
  - phase stationnaire, 213, 1101, 1112, 1113
  - phonons, 907, 981
    - acoustiques, 1007
  - photocathode, 68
  - photon, 61, 63, 65, 67–69, 71–73, 76–82, 84–86, 91, 94, 96, 97, 104, 105, 108, 143, 144, 185–187, 198, 201, 202, 294, 585, 606, 607, 616, 618, 619, 751, 797, 802, 804, 805, 807, 810, 812, 815, 829, 935, 981, 1011
  - $\pi$ -pulse, 476, 479
  - plan de Bragg, 963, 965, 966, 968, 999
  - Planck M., 20, 63, 64, 70, 72, 85, 131, 151, 170, 199, 412, 414, 787, 803, 1163
  - poids de Boltzmann, 87, 91, 102, 206, 655, 789, 916, 1027
  - point fixe, 1015
  - point quantique (*quantum dot*), 1059, 1061, 1065, 1067, 1108
  - points de branchement, 534, 695, 1160
  - Poisson S.D., 119, 120, 155, 195, 197, 384, 397, 400, 401, 490, 536, 537, 549, 550, 674, 812–814
  - polarisabilité, 680, 699, 701, 884, 1069
  - polariseur, 365
  - polyacétylène, 891, 894, 901, 910, 911, 1011
  - polynômes
    - associés
      - de Laguerre, 520, 523, 528
      - de Hermite, 377, 387, 388, 512, 766
      - de Laguerre, 523, 526
      - de Legendre, 484, 522, 870, 872
  - populations, 87, 91, 101, 148, 588, 603, 609, 1025, 1061, 1065
  - positivité d'une intégrale d'échange, 860

- positronium, 108  
 potentiel, 111, 118, 125  
   anharmonique, 696  
   centrifuge, 491, 515  
   de confinement, 138, 383, 735, 1062  
   de contact, 697, 737, 738, 831, 834  
   de Coulomb, 698, 941  
     en dimension  $D$ , 490  
   de Dirac, 333, 737, 831, 834, 837  
   de Morse, 912, 913  
   de réseau, 414, 418, 421, 964, 965, 995, 998  
   de Yukawa, 394, 665, 676, 837, 840, 850, 860, 948, 953  
   gaussien, 840  
 potentiel-vecteur, 556, 1061, 1098  
 préaccélération d'une charge, 21, 22  
 précession de Larmor, 210  
 première  
   orbite de Bohr, 87  
   zone de Brillouin (BZ1), 963, 965, 969, 973, 979, 983, 987, 995, 996, 1035, 1040, 1058, 1072, 1080, 1100, 1124, 1127, 1145, 1147, 1149  
 pression de radiation, 60–62  
 principe  
   de causalité, 22, 777  
   de correspondance, 109, 168  
   de Pauli, 625, 627, 857, 864, 1010, 1145  
   variationnel, 114, 697, 698, 875  
 probabilité  
   conditionnelle, 426, 433  
   d'émission, 99  
   d'ionisation, 32  
   de Boltzmann, 206  
   de capture, 47  
   de désexcitation, 100  
   de réaction, 29  
   de transition, 751, 753, 755  
   des survivants, 28  
 problème  
   à  $N$  corps, 646  
   de Kepler, 163  
 processus  
   de Ornstein - Uhlenbeck, 601  
   virtuel, 886, 935  
 produit  
   tensoriel, 271, 470, 627, 941, 1035, 1081  
   scalaire, 95, 233, 235, 238, 243, 256, 257, 275, 322, 323, 331, 351, 378, 379, 407, 423, 426, 441–443, 450, 456, 463, 465, 597, 600, 608, 642, 650, 652, 767, 801, 825, 882, 903, 919, 923, 926, 930, 943, 950, 997, 1030, 1040, 1046, 1054, 1077, 1089, 1094, 1112, 1152  
 projecteur, 235–237, 256–258, 435, 463, 465, 628, 640, 641, 648, 688, 689, 919, 920, 925, 926, 928, 939, 943, 1081, 1086  
 prolongement analytique, 1004  
 propagateur, 258, 280, 282, 283, 311–314, 735, 754, 760, 772, 825, 1098, 1107, 1129, 1130, 1138, 1140, 1141  
   avancé, 258, 613, 1004  
   d'une particule libre, 734, 736  
   dans un milieu non dispersif, 182, 183  
 proton, 178, 548  
 pseudo-potentiel de Fermi, 181, 960, 1081  
 puissance moyenne instantanée, 783  
 puits  
   carré, 328, 329, 343  
   " carré " circulaire, 492, 494  
     avec champ magnétique, 497  
   carré double, 351  
   " carré " sphérique, 48  
     en théorie de Dirac, 567  
   avec une barrière de Dirac, 343  
   de Dirac, 317, 328, 330, 333, 362, 495–497, 711  
     en dimension  $D$ , 499  
   infini, 354, 356, 358, 504, 505  
   sphérique, 502
- Q**  
 quantification, 1065  
   d'une variable angulaire, 449  
   de Bohr - Wilson - Sommerfeld, 123, 125, 132, 133, 135, 137, 138, 141, 168–170  
   de l'énergie, 57, 67, 162, 167, 168, 915  
   du moment cinétique, 129, 167, 205, 1028, 1050
- R**  
 radioactivité, 25  
 radiomètre de Crookes, 61  
 raie  
   21 cm, 876, 877  
    $H_\alpha$  de l'hydrogène, 96, 97, 145, 551  
   interdite, 865  
   jaune du sodium, 104  
    $Ly_\alpha$  de l'hydrogène, 96, 555, 751  
   spectrale, 87  
 raies d'isotopes, 106  
 rayon  
   classique de l'électron, 92, 93, 135, 182, 208  
   de la sphère de Fermi,  $k_F$ , 647, 941, 948, 949, 956, 966  
   de la sphère moyenne par électron,  $r_s$ , 940, 946, 949  
   des orbites de Bohr, 88, 90, 130, 131  
   du noyau, 145, 708  
   du Soleil, 57, 60

- rayonnement
    - fossile, 63, 64
    - thermique, 73, 811
  - recouvrement, 268, 380, 672, 882, 891, 910
    - entre les bandes, 984, 991, 992
  - recul de l'atome, 104
  - récurrences (*revivals*), 287, 293
  - réduction du paquet d'ondes, 604, 611
  - réflexion de Bragg, 420, 1069, 1080
  - régime stationnaire, 69
  - règle
    - de Bohr, 168, 173
    - de Hund, 867, 868
    - de multiplication des matrices, 171
    - de somme, 238–240, 742
  - Règle d'or de Fermi, 294
  - règles
    - de Hund, 864
    - de sélection, 110
      - dipolaires électriques (E1), 865, 868
      - pour un cristal parfait, 976
  - régularisation, 314
  - relation
    - d'Einstein, 7, 602
    - d'incertitude, 186, 198, 199, 217
    - de conservation locale, 193
    - de de Broglie, 414
    - de dispersion, 183, 418, 420, 421, 967, 974, 975, 979, 995, 998, 1000, 1007, 1025, 1035, 1040, 1059, 1070, 1074, 1076, 1109, 1116
    - de fermeture, 236, 237, 247, 318, 323–325, 334, 339, 377, 409, 441, 443, 608, 620, 735
      - des états cohérents, 404–406
    - de Kramers, 514
    - de Parseval - Plancherel, 191, 236, 238
    - de Planck, 414
    - de Riemann, 1161
  - relation locale de conservation, 152
  - relations
    - de commutation canoniques, 449, 897
    - de Kramers - Kronig, 791
  - relaxation thermique, 60
  - rendement photo-électrique, 68
  - renversement du temps, 155, 315, 417, 427, 428
  - repère
    - du centre de masse, 52, 55
    - du laboratoire, 52
  - représentation
    - intégrale
      - de la fonction de Dirac, 409, 816
      - de la fonction hypergéométrique, 531, 533
      - de Schäffi, 485
      - des fonctions de Bessel, 164, 167
      - des polynômes associés de Laguerre, 520
      - des polynômes de Hermite, 388
      - des polynômes de Laguerre, 523, 527
      - du propagateur, 314
    - interaction, 748, 775, 778
    - irréductible, 631, 638
    - linéaire des groupes, 630, 631, 634, 918, 919, 925
    - régulière d'un groupe, 631, 634
    - standard, 563
  - représentation-*p*, 187, 190, 192, 197, 198, 233, 234, 252, 261, 263, 280, 281, 314, 315, 325, 326, 408, 427, 445, 448, 522, 579, 594, 604, 609, 611, 1078
  - représentation-*q*, 190, 234, 252, 253, 263, 327, 328, 408, 409, 437, 439, 445, 522, 548, 591, 592, 594, 596, 603, 611, 658, 730, 821, 972
  - réservoir, 590
  - réseau
    - de Bravais, 976, 982, 985, 994, 996, 999, 1002, 1023, 1030, 1051, 1055
    - optique, 1080
    - direct, 963, 965
    - réciproque, 963, 965, 969, 979, 981, 986, 996, 1073, 1116
  - résolvante, 257, 605, 606, 615, 688, 690, 1002, 1004, 1008, 1011, 1012
  - résonance, 79, 93, 95–97, 101, 145, 181, 253, 273, 276, 316, 321, 372, 400, 401, 476, 478, 746, 748, 752, 753, 755, 756, 764, 767, 769, 773, 791, 806, 810, 1004, 1069
    - à basse énergie, 321, 845
    - optique, 96, 97, 620
  - résonances de diffusion, 847, 848, 850
  - Riemann B., 314, 1004, 1137, 1161
  - rosette, 140, 541
  - rotating wave approximation* (RWA), 806
  - rugosité du champ, 798
  - Rutherford E., 35
- ## S
- saturation (égalité des populations), 768
  - saut de chaleur spécifique, 1163, 1165, 1167
  - schéma en zones réduites, 998, 1074, 1144, 1146
  - Schrödinger E., 175, 182, 194, 197, 210, 216, 261, 262, 274, 380, 412, 563, 615, 662, 691, 734, 765, 778, 821, 841, 1071, 1076, 1142
  - Seconde quantification, 662, 950
  - section efficace, 31, 68, 94, 95, 843, 845, 849, 850
    - à basse énergie, 839
    - d'absorption, 68
    - dans le repère du laboratoire, 52
    - de capture, 42, 43, 46
    - de diffusion, 40
    - de résonance, 95

- différentielle, 42, 49, 53, 93, 837, 838, 847, 848
  - Rutherford, 849
  - Thomson, 93, 95
  - totale d'ionisation, 31
  - self-energy*, 208, 290, 514, 516, 605, 614, 882, 940, 945, 947, 1012
  - semi-conducteur, 1003, 1006, 1111
  - semi-métal, 984, 993, 1001
  - séparation
    - des variables, 472, 628
    - du mouvement du centre de masse, 124
  - série
    - de Balmer, 96, 97, 103, 106, 108, 144, 145
    - du *positronium*, 108
    - de Brackett, 106
    - de Fourier, 158, 160, 162, 163, 165, 292, 311, 383, 415-417, 426, 449-451
    - de Gauss, 311, 373, 376
    - de Kapteyn, 165
    - de Lyman, 96, 97, 106
    - de Paschen, 106
    - entière, 169, 195, 196, 252
  - séries spectroscopiques, 105
  - Shannon C., 641, 644
  - signature d'une permutation, 920, 943
  - singularité
    - apparente, 829, 1159
    - essentielle, 907, 911, 1140, 1141
    - logarithmique, 904, 946
  - singularités, 191, 292, 307, 309, 520, 532, 534, 735, 738, 777, 783
    - des limites, 657
  - Slater J.C., 253, 627, 641, 852
  - somme de Darboux, 314
  - Sommerfeld A., 123, 125, 128, 132, 133, 135, 137, 139, 141, 541, 1165
  - spectre, 287, 435, 634, 1004, 1057, 1090
    - continu, 143, 287, 294
    - d'énergie, 287, 294, 343, 345, 352, 355, 358, 381, 388, 418, 748
    - d'absorption, 752, 753
    - des photo-électrons, 78
  - spectrographie de masse, 16
  - spectromètre de Bainbridge, 18
  - sphère
    - de Fermi, 941, 949, 950, 963, 966, 967
    - dure, 40, 42
  - spin-orbitale, 627, 628, 640, 641, 644, 648, 660
  - stabilité de l'équilibre thermodynamique, 602
  - statistique
    - de Bose - Einstein, 802, 810, 813, 815, 819
    - de Fermi - Dirac, 1026
    - de Maxwell - Boltzmann, 149
  - Stern O., 205, 209
  - structure
    - de groupe, 630-632, 922
    - fine, 147, 148, 466, 712-716, 719, 863, 864, 866, 867, 869, 877
    - hyperfine, 875-877, 1081
  - supraconductivité, 1155
  - surface
    - d'équiquation, 122, 123
    - de Fermi, 964, 966, 967, 991, 1011
    - de l'ellipse, 130
    - de la sphère unité dans  $\mathbb{R}^D$ , 496, 673, 674, 1025
    - lisse, 63
    - rugueuse, 61
  - susceptibilité, 93, 94, 766, 774, 775, 777, 778, 782, 784, 790, 1021, 1022, 1026, 1028, 1050
  - symétrie
    - brisée, 118, 420, 441, 682, 701, 972
    - de rotation, 701
    - de translation, 415, 418, 420, 682, 972
    - miroir, 408
    - sphérique, 47, 118, 136, 146, 499, 501, 515, 517, 647, 673, 703, 708, 713, 725, 798, 838, 843, 885
- ## T
- taux de remplissage d'une bande, 971
  - température
    - de Curie, 790
    - de fusion du tungstène, 59
    - de l'atmosphère terrestre, 57
    - de la surface
      - d'une étoile, 57, 91
      - du Soleil, 57
    - négative, 786
  - temps
    - de Planck, 151
    - de vol d'un photon, 619, 891
  - temps imaginaire, 735
  - tenseur complètement antisymétrique (ou de Levi-Civita), 120
  - terme de Darwin, 548, 549
  - termes
    - d'échange, 645
    - directs, 645
  - théorème
    - d'addition des harmoniques sphériques, 522, 872
    - d'Ehrenfest, 383
    - d'équipartition de l'énergie, 7, 10
    - de Bertrand, 165
    - de Bloch, 983, 998, 1002, 1031, 1052, 1056, 1070, 1073, 1077, 1108
    - de Cauchy, 258
    - de Cauchy - Lipchitz, 386
    - de Cayley, 434, 436, 918, 921
    - de Cayley - Hamilton, 273, 274, 434, 435, 482, 1106

- de convolution, 379, 591, 735, 737, 818, 860, 861
  - de Dirichlet, 449
  - de fluctuation - dissipation, 7, 602
  - de Gauss, 135, 136, 708, 881-884, 886
  - de Gell-Mann et Low, 402
  - de Hellmann - Feynman, 686, 688, 884
  - de Mermin - Wagner, 984
  - de Miss van Leeuwen, 207
  - de Wigner - Eckart, 462, 713, 715, 726, 1027
  - des résidus, 188, 190, 258, 288, 290, 294, 324, 328, 335, 389, 394, 415, 418, 517, 527-529, 605, 608, 612, 613, 615, 619, 774, 777, 783, 823, 827, 829, 833, 836, 1004, 1156, 1159
  - du Viriel, 88-90, 107, 125, 438, 550, 859, 884
  - limite central, 774
  - théorie
    - de Dirac, 541, 552, 555, 563, 567
    - de Weiss, 1162, 1167
    - des perturbations
      - de Brillouin - Wigner, 688
      - de Rayleigh - Schrödinger, 689, 691
  - Thomson J.J., 1, 92, 134, 709
  - trace
    - d'un commutateur, 246
    - d'un opérateur, 246
  - trajectoire brownienne, 798
  - transformation
    - de Foldy - Wouthuysen, 560, 563
    - de Fourier, 88, 190, 264, 280, 282, 325, 326, 328, 398, 417, 495, 525, 583, 597-599, 607, 615, 620, 775, 777, 779, 784, 785, 787, 790, 798, 811, 816-818, 833, 836, 860, 895, 953, 956, 995, 1000, 1002, 1126
    - de Galilée, 410, 412, 414
    - de Hilbert, 791
    - de Kummer, 523, 526
    - de Laplace, 33, 34, 258, 531, 586, 587, 734, 737, 738
    - unitaire, 804-806, 808
  - transformée
    - de Fourier d'une gaussienne, 89
    - de Laplace, 258
  - transition
    - à deux photons, 751, 753, 865
    - à un photon, 753
    - de Mott, 898
    - dipolaire magnétique (M1), 876, 877
    - liquide - gaz, 1167
    - non-radiative, 294
    - ordre - désordre, 1032
    - para - ferromagnétique, 899
    - virtuelle, 806, 886, 935
  - transpositions, 632, 634, 636, 644, 652, 655, 923
  - travail de sortie, 70-72
  - trou de Fermi, 623, 625, 864, 868, 887, 894, 1030, 1115
- ## U - V
- valeur moyenne
    - de l'énergie, 193, 194, 268, 271, 284, 286, 299, 301-303, 502, 663, 664, 674, 684, 893
    - de l'impulsion, 282, 315, 316, 581
    - de l'interaction spin-orbite, 554
    - de la magnétisation, 206
    - de la position, 233, 234, 260, 564, 577, 578, 666, 678
    - de la vitesse, 240, 670, 1079
    - du terme de contact, 698
  - valeurs propres, 117, 183, 216, 217, 219, 223, 224, 235, 243, 247, 258, 285, 288, 291, 301, 321, 353, 403, 416-418, 425, 432, 434, 441, 482, 483, 546, 670, 686, 691, 694, 718, 723, 729, 808-810, 873, 882, 883, 888, 922, 930, 973-975, 987, 991, 999, 1001, 1005, 1030, 1039, 1064, 1068, 1076, 1090, 1104, 1109, 1118-1120, 1148
  - d'un opérateur unitaire, 256
  - variable
    - aléatoire, 6
    - gaussienne, 1154
    - cyclique, 126
    - muette, 73, 190, 313, 410, 524, 979
  - variables
    - binaires, 1038
    - conjuguées, 1124, 1127
  - vecteur
    - caractère, 632, 639
    - de Lenz - Runge, 536
    - polarisation, 473
  - vecteurs
    - propres, 215, 220, 223, 238, 239, 241, 256, 258, 304, 382, 423, 430, 432, 441, 442, 545, 560, 602, 605, 631, 635, 636, 670, 706, 718, 723, 747, 749, 805, 809, 820, 921, 1031, 1039, 1057, 1064, 1098, 1100, 1104, 1106, 1109
    - communs, 256, 466, 636, 639, 724, 726, 748, 1022, 1039, 1065
  - vecteurs primitifs, 977, 980, 982, 985, 986, 994, 996, 1073
  - vent solaire, 61
  - vertus prédictives de la Mécanique classique, 152
  - vitesse
    - de groupe, 192, 277, 278, 306, 996, 1124, 1125, 1128-1131
    - de phase, 1124, 1128, 1130, 1141

## W

Wagner H., 984

Wiener N., 641, 644

Wigner E.P., 462, 591, 592, 595, 599, 688-690,  
713, 715, 726, 811, 963, 966, 969,  
994, 996, 1027

Wilson W., 123, 125, 128, 132, 133, 135, 137,  
141

Wronskien, 296

## X - Y - Z

Young A., 931

Young T., 185

Zitterbewegung, 563

Claude **Aslangul**

# Mécanique quantique 3

## Corrigés détaillés et commentés des exercices et problèmes

Le Tome III de *Mécanique quantique* s'adresse à un vaste public, allant de la 3<sup>ème</sup> année de Licence au Master, certains aspects pouvant de surcroît intéresser des étudiants en thèse. Il intéressera également les étudiants préparant les concours de l'enseignement.

Cet ouvrage est issu d'une expérience d'enseignement pendant plusieurs années en Licence - Maîtrise de Physique et DEA de Physique des Solides à l'Université Pierre et Marie Curie et à l'ENS (Ulm), il présente les corrigés des exercices et problèmes proposés à la fin de chaque chapitre des Tomes I et II, originaux pour une bonne partie d'entre eux. Les sujets abordés permettent d'une part de se familiariser avec les concepts quantiques et l'inévitable formalisme qui les traduit et leur donne leur robustesse, d'autre part de voir à l'œuvre l'extraordinaire pouvoir explicatif de la théorie en développant quelques-unes de ses innombrables applications à la Physique de basse énergie (atomes, molécules, matière condensée).

Chaque corrigé, précédé de l'énoncé correspondant, est rédigé en grand détail afin de permettre la vérification minutieuse de toutes les étapes du raisonnement et des calculs. Il est parfois fait appel à des connaissances mathématiques spécialisées que l'on s'est efforcé de présenter de façon graduelle et intuitive, avec également le souci de montrer leur universalité dans tous les champs de la Physique. Le cas échéant, un complément permet d'approfondir un point, ou d'établir un lien avec d'autres questions à première vue quelque peu éloignées du sujet du problème. Enfin, des références sont fournies, qui renvoient tantôt à des ouvrages académiques, tantôt aux revues spécialisées ayant publié les articles originaux dont certains problèmes ont été tirés.

### Les «plus»

- ▶ Corrigés très détaillés de tous les exercices et problèmes
- ▶ Rappel des connaissances mathématiques spécialisées
- ▶ Liste de références bibliographiques
- ▶ Préparation aux concours de l'enseignement

**Claude Aslangul**, est professeur à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) et enseigne également à l'École Normale Supérieure (Ulm). Il est membre du Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée (Jussieu).

ISBN : 978-2-8041-0788-8



9 782804 107888

EXMEQUAN

Dans le cadre du nouveau Système Européen de Transfert de Crédits (E.C.T.S.), ce manuel couvre en **France** les niveaux : Licence 3, Master 1 et 2, Doctorat.

En **Belgique** : Baccalauréat 3, Master 1 et 2, Doctorat.

En **Suisse** : Bachelor 3, Master 1 et 2, Doctorat.

Au **Canada** : Baccalauréat 3, Master 1 et 2, Doctorat.

