
Préparation à l'agrégation de physique de l'ENS Lyon
Cours de Mécanique quantique

Ces notes survolent rapidement une partie des connaissances utiles en mécanique quantique pour l'agrégation de sciences physiques. On y trouvera des rappels sur les principes de la mécanique quantique, l'évolution dans le temps d'un système quantique, le moment cinétique et la théorie stationnaire des perturbations. Ces notions sont illustrées à l'aide d'exemples tirés de la physique atomique et de la physique du solide.

Table des matières

Bibliographie	5
Introduction	6
1 Approche historique	9
1.1 Des premières idées aux développements les plus récents	9
1.1.1 <i>Prémices</i>	9
1.1.2 <i>L'hypothèse des quanta</i>	10
1.1.3 <i>Mise en application et succès</i>	12
1.2 Expériences fondatrices	12
1.2.1 <i>Expériences-Résultats les plus marquants</i>	12
1.2.2 <i>L'expérience de Davisson et Germer</i>	13
1.2.3 <i>L'expérience de Stern & Gerlach</i>	14
1.3 Les postulats de la mécanique quantique	16
1.3.1 <i>Énoncés</i>	16
1.3.2 <i>Signification</i>	16
2 L'évolution temporelle d'un système quantique	19
2.1 L'équation de Schrödinger	19
2.1.1 <i>Énoncé</i>	19
2.1.2 <i>Détail du cas stationnaire</i>	21
2.2 Espace des états et observables	21
2.2.1 <i>L'espace des états</i>	22
2.2.2 <i>Notion d'observable</i>	23
2.2.3 <i>RAJOUT :Théorème d'Ehrenfest</i>	23
2.3 Illustrations	24
2.3.1 <i>Évolution d'un paquet d'ondes libre</i>	24
2.3.2 <i>NH₃ en champ extérieur</i>	26
3 Moment cinétique orbital - Spin	29
3.1 Moment cinétique orbital	29
3.1.1 <i>Construction à partir du cas classique</i>	29
3.1.2 <i>Propriétés</i>	30
3.1.3 <i>Diagonalisation</i>	30
3.2 Le spin	33
3.2.1 <i>Un degré de liberté nouveau</i>	34
3.2.2 <i>Propriétés</i>	34
3.2.3 <i>Lien avec le moment magnétique</i>	35
3.3 Résonance magnétique nucléaire	36
3.4 ANNEXES	38

TABLE DES MATIÈRES

3.4.1	<i>Valeurs de j pour le moment cinétique orbital</i>	38
3.4.2	<i>Quantification de \vec{J}^2</i>	38
3.4.3	<i>Composition de moments cinétiques</i>	39
4	Éléments de théorie (stationnaire) des perturbations	43
4.1	Première approche	43
4.1.1	<i>But</i>	43
4.1.2	<i>Principe général</i>	44
4.2	Calcul des premiers ordres	44
4.2.1	<i>Premier ordre : énergie et états propres</i>	44
4.2.2	<i>Énergies propres pour l'ordre 2</i>	45
4.3	Utilisation sur des exemples	46
4.3.1	<i>Oscillateur harmonique perturbé.</i>	46
4.3.2	<i>Effet Stark</i>	46
Rajouts		49
Compléments sur la conduction	49
Travaux dirigés : sujets		53
Diffusion par des potentiels	53
Oscillateur harmonique	56
Physique statistique et mécanique quantique	60
Théorie des perturbations	64
Travaux dirigés : Corrigés		69
TD1	69
TD2	76
TD3	83
TD4	90

Bibliographie

Quantique, Jean-Marc Lévy-Leblond et Françoise Balibard
Physique quantique, Michel Le Bellac
Mécanique quantique, T.I & II, Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu & Frank Lalóé
Mécanique quantique, Jean-Louis Basdevant, Jean Dalibard & Manuel Joffre
Cours de Berkeley, Mécanique quantique
Mécanique quantique T.I & II, Albert Messiah
Comprendre la mécanique quantique, Roland Omnès

Pour aller plus loin :

Quantum Mechanics, Leslie Ballentine
Modern quantum mechanics, J. J. Sakurai

Livres riches en exemples et illustrations :

Problèmes quantiques, Jean-Louis Basdevant
Introduction à l'information quantique, Michel Le Bellac
Physique atomique, Bernard Cagnac
Physique des lasers, Bernard Cagnac
Physique des solides, Neil Ashcroft et David Mermin
Physique de l'état solide, Charles Kittel

Méthodes mathématiques :

Mathematical methods for physicists, Arfken

Bibliographie

Introduction



LE COURS, et les travaux dirigés qui l'accompagnent, sont destinés à rafraîchir les connaissances en mécanique quantique pour passer le concours de l'agrégation de physique. À ce titre, il ne peut pas se substituer à un cours d'introduction. En particulier, il suppose déjà connus quelques résultats, comme la résolution d'équations de Schrödinger avec des potentiels variés (traités en T.D.), l'effet tunnel, ainsi que quelques aspects du formalisme standard de la MQ comme la notation de Dirac.

Les sujets et les exemples abordés sont fréquemment retrouvés lors du concours, tant à l'écrit qu'à l'oral. Le contenu du cours et des TD a été établi sur la base des thèmes des leçons de physique, qui constituent également les connaissances à avoir pour l'écrit. Les exemples proposés, destinés à illustrer simplement les notions abordées, peuvent intervenir dans un sujet d'écrit (développés sous forme de questions) ou en tant qu'illustration dans une leçon.

Une première partie historique donne quelques points de repère et situe la mécanique quantique par rapport à la physique qui la précède. Dans cette partie sont également abordés les principes fondamentaux. Cette construction aboutit à une théorie qui explique des phénomènes qui avaient mis en défaut la mécanique et l'électromagnétisme classiques. Par la suite, on se concentrera sur l'évolution dans le temps d'un système quantique, qui permettra de rendre concrètes des notions comme l'espace des états au sein duquel les particularités de la mécanique quantique émergent de manière naturelle. La troisième partie traitera du moment cinétique et sera l'occasion d'aborder une quantité d'origine purement quantique, sans analogue classique : le spin. Enfin, la dernière partie traitera des perturbations stationnaires, pour lesquelles on donnera le principe général et le calcul des premiers ordres en la perturbation pour l'énergie et l'état.

Chapitre 1

Approche historique

Sommaire

1.1 Des premières idées aux développements les plus récents	9
1.1.1 <i>Prémices</i>	9
1.1.2 <i>L'hypothèse des quanta</i>	10
1.1.3 <i>Mise en application et succès</i>	12
1.2 Expériences fondatrices	12
1.2.1 <i>Expériences-Résultats les plus marquants</i>	12
1.2.2 <i>L'expérience de Davisson et Germer</i>	13
1.2.3 <i>L'expérience de Stern & Gerlach</i>	14
1.3 Les postulats de la mécanique quantique	16
1.3.1 <i>Énoncés</i>	16
1.3.2 <i>Signification</i>	16

Cette partie historique présente un bref aperçu de l'évolution de la mécanique quantique depuis les premiers résultats sur les lampes à décharge ou les rayons X, jusqu'aux succès les plus récents concernant la structure de la matière à une échelle de plus en plus fine. L'accent est mis sur la présentation et l'interprétation des expériences les plus importantes ayant amené les questionnements les plus profonds et par là même les développements les plus significatifs. L'énoncé des postulats et leur interprétation compléteront cet aperçu.

1.1 Des premières idées aux développements les plus récents

Ici, on donne quelques points de repère chronologiques, qui permettent de rendre compte d'une partie du chemin menant à la MQ. Cette chronologie sera suivie d'une présentation du problème du corps noir et de l'hypothèse des quantas. On terminera par un passage en revue des applications et succès rencontrés par la mécanique quantique au XXIème siècle.

1.1.1 *Prémices*

Jusqu'à la fin du XVIIIème siècle, de nombreuses expériences mettent en évidence des propriétés électriques et magnétiques de la matière, qu'il ne sera possible d'expliquer que grâce à la mécanique quantique. La liste qui suit recense quelques-uns des développements

importants survenus au cours du XIX^{ème}, jusqu'à l'émission de l'hypothèse des quantas par Planck en 1900.

- 1803 Expérience des fentes d' Young
- 1838 Découverte des rayons cathodiques par M. Faraday
- 1839 Expérience mettant en évidence l'effet photoélectrique par H. Becquerel
- 1859 Le problème du corps noir est formulé par G. Kirchhoff
- 1873 Théorie de l'électromagnétisme de J. C. Maxwell
- 1877 L.Boltzmann suggère que les niveaux d'énergie d'un système physique peuvent être répartis de manière discrète
- 1885 J. Balmer observe la partie visible du spectre de l'hydrogène et y découvre des raies discrètes
- 1888 Formule de Rydberg
- 1895 W. Röntgen découvre les rayons X
- 1896 H. Becquerel met en évidence la radioactivité
- 1897 J. J. Thomson émet l'hypothèse de l'existence de l'électron

La liste proposée ici est loin d'être exhaustive. Si on souhaite tenir compte de tout les résultats ayant contribué au développement de la MQ telle qu'elle est aujourd'hui, on doit également mentionner tous les développements concernant l'électricité, le magnétisme, l'optique, la thermodynamique, la chimie, et même la gravitation, sans oublier les progrès réalisés dans la formulation lagrangienne de la mécanique. Tous ces phénomènes interviendront, de près ou de loin, dans l'avancée de la MQ, et amèneront même les développements les plus avancés de la physique moderne.

1.1.2 *L'hypothèse des quanta*

Le problème du corps noir

Définition CORPS NOIR

- Objet idéal, dont le spectre électromagnétique ne dépend que de la température
- Absorbe toute l'énergie électromagnétique reçue, sans en réfléchir, ni en transmettre

Ce corps, complètement noir à 0K, émet un spectre électromagnétique dépendant de la température lorsqu'il est chauffé. Cette radiation thermique est la radiation du corps noir¹, qu'on étudie à l'aide du dispositif schématisé figure (1.1.2).

Le chauffage conduit à l'émission d'ondes électromagnétiques par le corps noir constituant les parois. L'équilibre thermique à la température T est atteint lorsque le système d'ondes à l'intérieur de la boîte est stationnaire. Le spectre mesuré à l'allure donnée figure (1.1.2).

Si on calcule la densité d'énergie présente dans la cavité (en intégrant sur toutes les fréquences), une évaluation classique, basée sur l'équipartition de l'énergie pour chaque mode stationnaire du champ, donne un résultat divergent. En effet, un tel calcul aboutit à une densité spectrale de la forme :

$$\epsilon_v(T) = \frac{8\pi}{c^3} v^2 k_B T,$$

1. Qu'on peut étudier d'un point de vue purement thermodynamique. À ce sujet, voir le livre de thermo de Bruhat

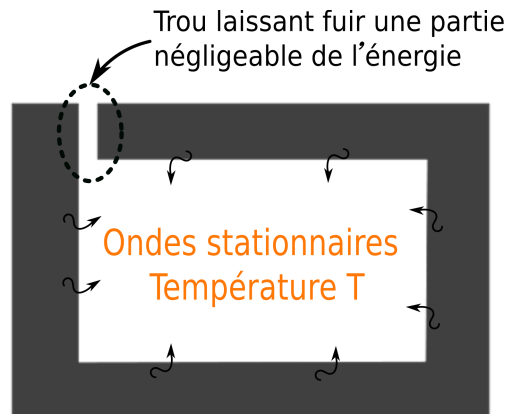


FIGURE 1.1 – Dispositif expérimental idéalisé permettant d’accéder au spectre du corps noir. On effectue la mesure de l’énergie émise en fonction de la longueur d’onde, et ce à différentes températures. L’intérieur du four est à l’équilibre thermique, et le corps noir est constitué des parois.

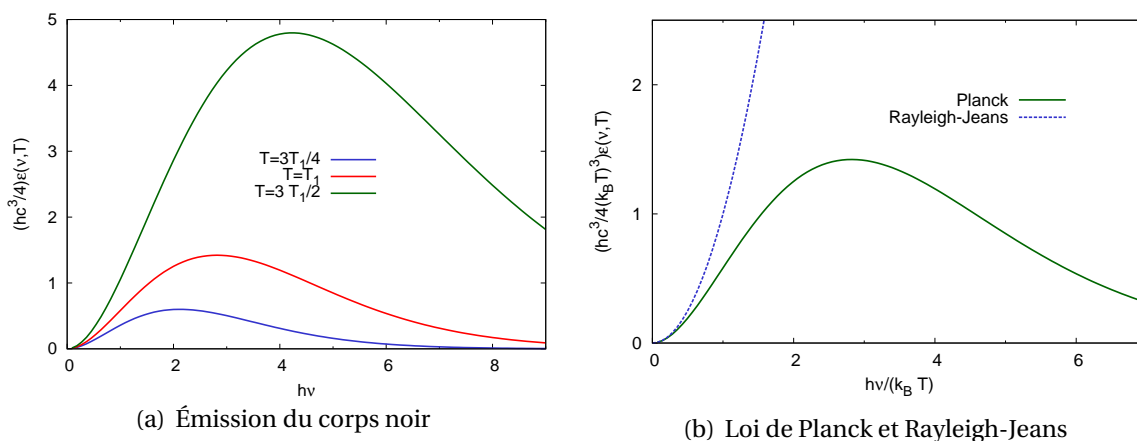


FIGURE 1.2 – Spectres présentant la densité spectrale d’énergie (énergie par unité de volume et de fréquence) du corps noir. (a) : le spectre en fonction de l’énergie montre l’évolution du spectre d’émission en fonction de la température. (b) : la courbe adimensionnée est universelle et ne dépend pas de T . Elle montre en revanche que la fréquence correspondant au maximum d’émission est linéaire en la température. La courbe bleue en pointillés est la loi de Rayleigh-Jeans, qui décrit le spectre à basse fréquence.

qui est la loi de Rayleigh-Jeans. Son intégration sur tout le spectre prédit donc une densité d’énergie infinie dans la boîte.

La solution apportée par Planck

L’hypothèse classique suggère que chaque oscillateur (mode du champ dans la cavité) possède une énergie moyenne $k_B T$, ce qui conduit, comme on vient de le voir, à une densité d’énergie infinie dans la boîte. L’idée de Planck est de supposer que les énergies accessibles à un oscillateur sont réparties de manière discrète et non plus continue :

$$E \equiv E_n = n h \nu.$$

Dans le raisonnement aboutissant à la densité spectrale d'énergie contenue dans la boîte, c'est l'unique différence avec le cas classique, mais elle a une grande importance. En effet, avec cette hypothèse, l'énergie moyenne d'un oscillateur vaut :

$$\langle E \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} P(E_n) E_n = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} E_n}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}} = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}.$$

Dès lors, la densité spectrale d'énergie, qui est le nombre de modes multiplié par l'énergie moyenne d'un oscillateur vaut maintenant :

$$\epsilon_\nu(T) = \frac{4h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1},$$

et ainsi la densité d'énergie associée est finie. De plus, cette formule reproduit avec une très bonne précision les résultats expérimentaux. Un spectre typique de corps noir a l'allure présentée fig. 2 (à laquelle peuvent se superposer d'autres types d'émission).

1.1.3 Mise en application et succès

Les succès rencontrés dans l'application des lois de la MQ sont nombreux et s'étendent de la chimie à la physique des particules. Il est donc difficile d'en donner un panorama complet.

- 1907 Expérience de Rutherford, qui met en évidence l'aspect lacunaire de la matière
- 1913 Expérience de Millikan, qui démontre la quantification de la charge
- 1913 Bohr propose un modèle atomique quantifié pour expliquer les raies spectrales de l'hydrogène
- 1918 Découverte du proton par Rutherford
- 1922 Mise en évidence de l'effet Compton, qui souligne la dualité onde-matière
- 1922 Expérience de Stern et Gerlach
- 1925 à 1928 Formalisation de la MQ par Pauli, Heisenberg, Schrödinger et Dirac
- 1948 Feynman propose la formulation de la MQ avec des intégrales de chemin et formalise l'électrodynamique quantique
- Années 1960-1970 Progression de la théorie électrofaible (Weinberg, Salam, Glashow) et de la QCD (Gell-Mann, Gross...)

1.2 Expériences fondatrices

Dans cette partie, l'accent est mis sur les progrès expérimentaux associés à la MQ. Les expériences qu'on va rencontrer sont de différentes natures, certaines ayant confirmé des prédictions théoriques, et d'autres posé des problèmes d'interprétation dont la solution a produit des avancées conceptuelles. Une première liste d'expériences sera complétée par une description des expériences de Davisson et Germer et de Stern-Gerlach.

1.2.1 Expériences-Résultats les plus marquants

La liste suivante répertorie quelques-uns des progrès expérimentaux associés à la mécanique quantique au cours du XXIème siècle, depuis les premiers pas jusqu'à des résultats

plus récents :

- 1913 Expérience de Millikan
- 1914 Expérience de Franck et Hertz
- 1922 Expérience de Stern et Gerlach
- 1927 Davisson-Germer confirment les idées de De Broglie sur la nature ondulatoire de la matière
- 1932 Découverte du neutron par Chadwick
- 1947 Construction du premier transistor
- 1952 Réalisation de la méthode du pompage optique par Kastler, Brossel & Winter
- 1960 Mise au point du laser par Maiman
- 1961 Fentes d'Young avec des électrons par C.Jönsson
- 1980 Découverte de l'effet Hall quantique
- 1982 Expérience d'Alain Aspect, qui met en évidence l'intrication par la violation des inégalités de Bell
- 1995 Réalisation du premier condensat de Bose-Einstein à Boulder

Les résultats obtenus s'étendent sur des domaines très variés, et voient leurs applications se développer de plus en plus vite.

1.2.2 L'expérience de Davisson et Germer

Elle a confirmé la validité d'une description ondulatoire de la matière. Son interprétation est basée sur des concepts optiques simples, appliqués à un flux de particules matérielles.

Présentation - Résultats²

Le dispositif utilisé et les résultats obtenus sont présentés en figure (1.2.2).

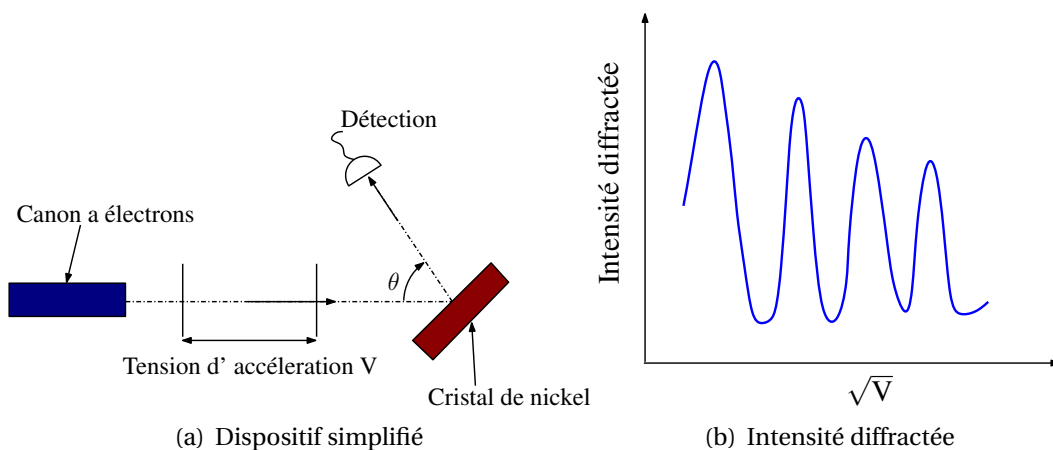


FIGURE 1.3 – (a) : Le faisceau d'électrons accéléré frappe le cristal de nickel à angle constant. Le signal dans une direction donnée est détecté et mesuré en fonction de la valeur de la tension accélératrice V . (b) Allure de l'intensité diffractée (en réflexion) obtenue. La courbe mesurée présente des pics pour des valeurs régulièrement espacées de \sqrt{V} .

2. Référence : C. Davisson, L. H. Germer, "Reflection of electrons by a cristal of nickel", Nature 119, 558-560 (1927)

Interprétation

L'interprétation utilise la relation de De Broglie, qui à une particule d'impulsion \vec{p} va associer une onde de vecteur d'onde $\vec{k} = \vec{p}/\hbar$. Autrement dit, cette onde aura une longueur d'onde $\lambda_{part} = \frac{h}{mv}$. Une fois posée cette description ondulatoire du faisceau d'électrons, les résultats se comprennent de la même manière que ceux de la diffraction d'une onde lumineuse par un réseau, plus précisément un réseau cristallin dans le cas présent. On se trouve donc dans le cadre de la diffraction de Bragg :

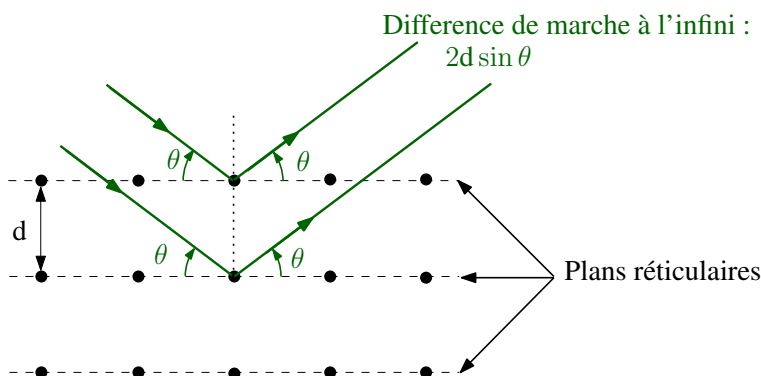


FIGURE 1.4 – Chemin parcouru par deux rayons contribuant au signal dans les conditions de Bragg : l'angle de réflexion est égal à celui d'incidence. Les deux rayons étant parallèles, on cherche leur différence de marche à l'infini, qui vaut $2d \sin \theta$, où θ est l'angle d'incidence compté par rapport à la surface de l'échantillon, et d la distance entre deux plans réticulaires (donné par les paramètres du réseau et les indices de Miller caractérisant le plan).

Ainsi, les rayons émergents interféreront constructivement si leur différence de marche est un multiple de la longueur d'onde :

$$2d \sin \theta = n\lambda, n \text{ entier.}$$

Connaissant l'expression de la longueur d'onde associée au faisceau en fonction de la tension d'accélération ;

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{p}{h} = \frac{\sqrt{2mE}}{h} = \frac{\sqrt{2meV}}{h},$$

on peut en déduire la position des pics observés dans l'intensité diffractée. En pratique, les expériences de ce type sont réalisées avec des rayons X, des neutrons ou des électrons, et permettent d'obtenir des informations sur le réseau cristallin, ou de mesurer des quantités physiques comme des facteurs de structure ou de forme.

1.2.3 L'expérience de Stern & Gerlach

Dans cette expérience, une des propriétés les plus significatives des particules quantiques a été mise en évidence : le spin. Celui-ci est un degré de liberté interne se comportant comme un moment cinétique, et qui intervient dans les propriétés magnétiques de la matière. Cette grandeur est purement quantique, et ne possède pas d'analogue classique. La valeur du nombre quantique associé à cette nouvelle observable caractérise une particule au même titre que sa charge ou sa masse.

Présentation - Résultats³

Pour s'affranchir des effets de la force de Lorentz, on a besoin de particules neutres pour réaliser cette expérience. De plus, on choisit également des particules dont le nuage électronique porte un moment cinétique orbital nul. Le choix se porte sur des atomes d'argent⁴. Le dispositif schématisé est représenté figure 5.

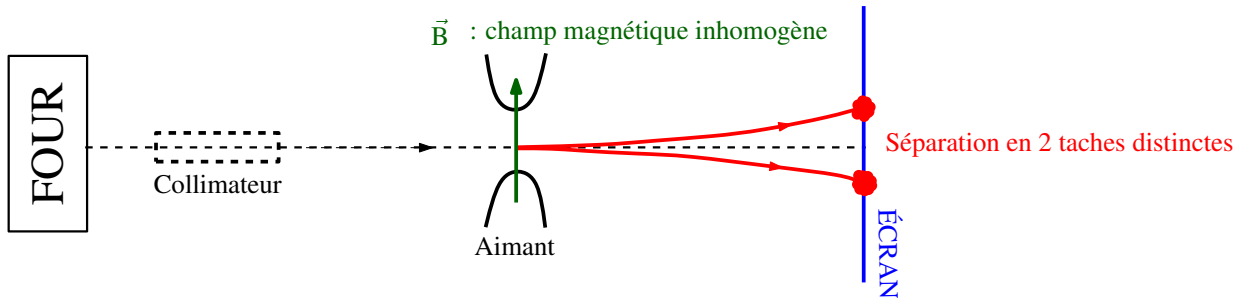


FIGURE 1.5 – Schéma du dispositif de l'expérience de Stern & Gerlach. Les atomes d'argent sortent d'un four, puis sont collimatés. Le faisceau passe ensuite dans un aimant où règne un champ magnétique inhomogène, et est séparé en deux. Sur l'écran, on observe une séparation en deux taches distinctes.

Interprétation

Pour comprendre cette expérience, on doit connaître le lien entre moment magnétique et moment cinétique⁵ :

$$\vec{M} = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J}, \mu_B = \frac{q\hbar}{2m},$$

où \vec{M} est le moment magnétique de l'atome (on néglige la contribution du noyau), \vec{J} le moment cinétique total et μ_B le magnéton de Bohr. Les atomes d'argent étant neutres, la seule force qui s'exerce sur le faisceau est celle d'un champ magnétique inhomogène sur un moment magnétique :

$$\vec{F} = (\vec{M} \cdot \nabla) \vec{B}.$$

Ainsi, puisque $\vec{L} = \vec{0}$, on s'attend normalement à ce que le faisceau ne soit pas dévié. Toutefois, on observe une déflexion du faisceau dans deux directions opposées. On en déduit non seulement l'existence d'une contribution supplémentaire au moment cinétique total, mais aussi qu'elle est quantifiée.

Le moment magnétique restant s'exprime donc

$$\vec{M} = g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S},$$

3. W. Gerlach, O. Stern, "Das Magnetischemoment des Silberatoms", Zeitschrift für Physik, 9, 353-355 (1922).

4. Dont la configuration électronique est $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$.

5. En toute rigueur, $\vec{M} = \frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{L} + g\vec{S})$

où \vec{S} est le moment cinétique de spin⁶. Ainsi, la force qui s'exerce sur le faisceau est :

$$\vec{F}_{champ \rightarrow dipole} = \pm g \frac{\mu_B}{2\hbar} (\vec{u}_z \cdot \vec{\nabla}) \vec{B},$$

ce qui permet de comprendre l'origine des deux taches observées sur l'écran.

1.3 Les postulats de la mécanique quantique

Loin d'être des règles absolues, ces postulats donnent un cadre conceptuel et permettent de faire le lien entre les observations physiques et les structures mathématiques auxquelles on est tenu de faire appel pour pratiquer la MQ. Plus que leur énoncé, c'est leur interprétation et la manière dont on les applique qui va être importante.

1.3.1 Énoncés

I. Principe de superposition

- L'état d'un système est décrit par un vecteur d'un espace de Hilbert
- À chaque système physique est associé un espace de Hilbert \mathcal{H}

II. Principe de correspondance et de mesure

- À toute grandeur physique A on associe un opérateur linéaire autoadjoint \hat{A} agissant sur \mathcal{H} . \hat{A} est l'observable représentant A .
- Quel que soit l'état dans lequel est effectuée une mesure de A , le résultat sera une valeur propre de \hat{A} .
- En notant \hat{P}_α le projecteur sur $|\Psi_\alpha\rangle$ tel que $\hat{A}|\Psi_\alpha\rangle = a_\alpha|\Psi_\alpha\rangle$, la probabilité d'obtenir a_α en mesurant A est $\|\Psi_\alpha\|^2 = \langle\Psi|\hat{P}_\alpha\hat{P}_\alpha|\Psi\rangle$.
- Immédiatement après une mesure de A , le système est dans l'état $|\Psi_\alpha\rangle$, ou plutôt $|\Psi'\rangle = \frac{|\Psi_\alpha\rangle}{\|\Psi_\alpha\|}$ ⁷.

III. Principe d'évolution

- L'évolution de l'état d'un système quantique est régi par l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar\partial_t|\Psi\rangle = \hat{H}|\Psi\rangle,$$
 où \hat{H} est l'opérateur hamiltonien, dont les valeurs propres représentent l'énergie du système.

Le nombre de principes et la manière dont ils sont énoncés varient suivant les auteurs. Toutefois, le contenu physique reste le même.

1.3.2 Signification

Le principe de superposition indique que toute l'information disponible sur le système est dans le vecteur d'état. Autrement dit, tous les degrés de liberté accessibles au système sont pris en compte dans les directions de l'espace de Hilbert, et une réalisation particulière produit le vecteur représentant l'état. La structure d'espace vectoriel de \mathcal{H} reflète l'idée de superposition : le système peut très bien se trouver dans une combinaison linéaire de deux

6. La dénomination "spin" vient d'une analogie avec un objet classique qui a deux contributions à son moment cinétique, l'une associée à son mouvement de rotation global (mouvement orbital) et une provenant de sa rotation propre. Cette image n'est pas correcte du point de vue quantique.

7. On remarque ainsi qu'une mesure répétée d'une observable gèle l'évolution du système, puisqu'elle le contraint à rester dans un état propre de cet observable. Cet effet est connu sous le nom d'effet Zénon.

états.

Le principe de correspondance permet de faire le lien entre les notions classique et quantique d'observable. À une fonction quelconque des vitesses et impulsions des particules du système, on fait correspondre un opérateur autoadjoint agissant sur l'espace dans lequel se trouve le vecteur décrivant l'état du système.

Pour une réalisation de l'expérience mesurant A , on sera après (en fait, immédiatement après) cette mesure dans l'état projeté. L'idée d'évoquer des probabilités d'occurrence des différents états est une propriété purement statistique, et ne vaut en tant que telle que pour un grand nombre de mesures.

Plus explicitement, si on prend un état de la forme

$$|\Psi\rangle = \sum_n \alpha_n |\Psi_n\rangle, \text{ où } \hat{A}|\Psi_n\rangle = a_n |\Psi_n\rangle \forall n,$$

et qu'on répète un grand nombre de fois une expérience de mesure de A dans l'état $|\Psi\rangle$, on trouvera des résultats répartis suivant les $|\alpha_n|^2$, c'est-à-dire qu'on trouvera comme résultat a_n avec la probabilité $|\alpha_n|^2$.

Chapitre 2

L'évolution temporelle d'un système quantique

Sommaire

2.1	L'équation de Schrödinger	19
2.1.1	<i>Énoncé</i>	19
2.1.2	<i>Détail du cas stationnaire</i>	21
2.2	Espace des états et observables	21
2.2.1	<i>L'espace des états</i>	22
2.2.2	<i>Notion d'observable</i>	23
2.2.3	RAJOUT : <i>Théorème d'Ehrenfest</i>	23
2.3	Illustrations	24
2.3.1	<i>Évolution d'un paquet d'ondes libre</i>	24
2.3.2	<i>NH₃ en champ extérieur</i>	26

L'intérêt essentiel de ce chapitre est l'introduction et la manipulation de l'équation de Schrödinger. On présentera, dans une partie plus technique, l'espace de Hilbert, qui permet de décrire l'état d'un système quantique, et sur lequel agissent des opérateurs associés aux quantités physiques : les observables. Cette partie permettra de souligner le lien entre des propriétés formelles, attachées à cette structure d'espace des états, et des phénomènes quantiques.

2.1 L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger sera d'abord énoncée puis résolue sous sa forme la plus générale, avant de s'attacher plus longuement au cas stationnaire, illustré par la molécule d'ammoniac.

2.1.1 Énoncé

On a besoin de décrire l'évolution du vecteur d'état d'un système quantique. Pour ce faire, on utilise l'équation de Schrödinger. Elle conduit à des équations d'évolution pour les quantités physiques qu'on pourra rapprocher des équations de Hamilton en mécanique classique. Historiquement, elle a d'abord été écrite pour une onde plane, puis pour une

fonction d'onde quelconque¹. Ici, on la donne sous une forme plus générale, pour un vecteur d'état :

$$i\hbar\partial_t|\Psi\rangle = \hat{H}|\Psi\rangle$$

On peut mettre \hat{H} sous la forme d'une somme :

$$\hat{H} = \hat{H}_{kin} + \hat{H}_{pot}, \text{ où } \hat{H}_{kin} = \frac{\hat{p}^2}{2m} \text{ et } \hat{H}_{pot} = \hat{V}(\hat{x}).$$

L'état du système pour un temps quelconque s'exprime de manière générale :

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t \hat{H}(t')dt'} |\Psi(t=0)\rangle,$$

si $[\hat{H}(t), \hat{H}(t')] = 0 \forall t, t'$. Dans le cadre de ce cours, on n'ira pas plus loin en ce qui concerne le cas non-stationnaire.

Exemple : La molécule d'ammoniac

On décrit le mouvement du plan des 3 atomes d'hydrogène autour de l'atome d'azote le long de l'axe de la molécule, noté x . Dans ce cas, l'hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2(3m_H)} + \hat{V}(\hat{x}),$$

où la partie potentielle est obtenue à partir de considérations sur la répulsion électrostatique. La forme de $|\Psi(t)\rangle$ va décrire les oscillations du plan ($3H$) autour de N (voir figure 2.1.1)

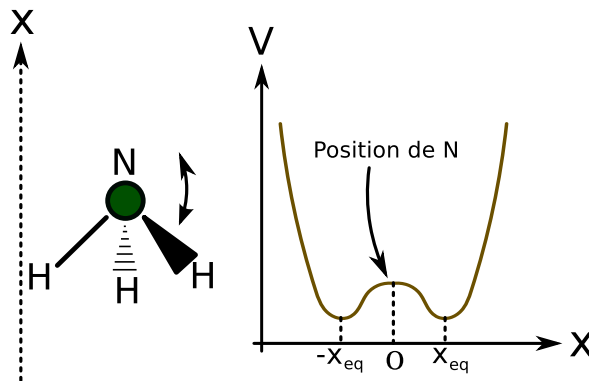


FIGURE 2.1 – Schématisation de la molécule NH_3 et potentiel électrostatique associé. les positions d'équilibre correspondent à une minimisation de l'énergie potentielle de répulsion entre atomes.

Le cas stationnaire :

$$\hat{H}|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle,$$

où E_i est une énergie propre de \hat{H} et $|\Psi_i\rangle$ un vecteur propre associé.

1. Sur la genèse de l'équation de Schrödinger à partir d'analogies optique-mécanique et de dualité onde-corpuscule, on peut lire "Mémoires sur la mécanique ondulatoire" de Schrödinger ainsi que le chapitre II du T.I du Messiah.

2.1.2 Détail du cas stationnaire

La plupart des techniques et idées physiques associées aux modes propres dans d'autres domaines (mécanique ou électromagnétisme, par exemple) se retrouvent en MQ :

- i. Les modes propres sont orthogonaux : $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{i,j}$ (ici, cette propriété est liée au caractère hermitien de \hat{H})
- ii. N'importe quel état du système peut s'écrire comme une combinaison linéaire de vecteurs propres
- iii. Si le système est initialement dans un état propre de \hat{H} , il y reste tout au long de l'évolution²
- iv. On peut décomposer l'évolution d'un état Ψ quelconque à l'aide des vecteurs propres de \hat{H} :

$$|\Psi(t=0)\rangle = \sum_i a_i \Psi_i \Rightarrow |\Psi(t>0)\rangle = \sum_i a_i e^{-\frac{iE_i t}{\hbar}} |\Psi_i\rangle$$

Par exemple, les modes d'oscillations du plan des 3 hydrogènes autour de l'azote dans NH_3 sont les combinaisons linéaires symétrique et antisymétrique des configurations classiques droite et gauche³ :

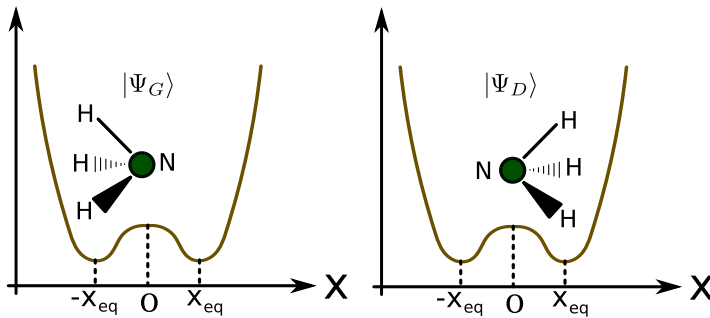


FIGURE 2.2 – Configurations classiques de la molécule d'ammoniac. Les modes propres sont des combinaisons linéaires de ces configurations.

Les vecteurs propres s'expriment comme suit à partir des configurations classiques :

$$|\Psi_A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\Psi_G\rangle - |\Psi_D\rangle) \quad |\Psi_S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\Psi_G\rangle + |\Psi_D\rangle).$$

2.2 Espace des états et observables

Cette partie est l'occasion de revenir brièvement sur la notion d'espace de Hilbert, de manière à établir un lien entre les spécificités techniques et les implications physiques. Ensuite, la notion d'observable sera étudiée en général, avant de montrer le lien existant entre l'évolution d'une observable dans un état quantique et la physique classique à l'aide du théorème d'Ehrenfest.

2. Ceci n'est vrai que pour un état propre de l'hamiltonien, alors que les deux propriétés précédentes sont vraies pour n'importe quelle observable. De plus, ceci n'est vrai que pour un système isolé.

3. Pour arriver à ce résultat, on a transformé le potentiel phénoménologique en deux puits carrés de profondeur E_0 couplés par une barrière tunnel de hauteur A .

2.2.1 L'espace des états

L'espace des états est représenté par un espace de Hilbert, noté \mathcal{H} ⁴. Cette structure est liée au caractère linéaire de la MQ, et reflète le principe de superposition. Un état physique du système sera représenté par un vecteur dans cet espace de Hilbert⁵.

Le produit scalaire de deux vecteurs représente une amplitude de probabilité dont le module au carré représente une probabilité. On peut encore une fois se rapprocher de la physique classique, cette fois-ci en optique ondulatoire, où on fait le même type de distinction entre le champ électrique et son intensité dans la construction des interférences.

Ici, on somme les états, et les amplitudes de probabilité (les produits scalaires) se comportent comme le champ électrique. La proba, elle, est l'analogie de l'intensité.

Enfin, les quantités physiques sont représentées par des opérateurs autoadjoints agissant sur l'espace de Hilbert.

Du point de vue formel, on traduit le principe de superposition de la manière suivante :

$$\forall \lambda, \mu \in \mathbb{C}; |\Psi_1\rangle, |\Psi_2\rangle \in \mathcal{H}, \lambda|\Psi_1\rangle + \mu|\Psi_2\rangle \in \mathcal{H}.$$

Autrement dit, n'importe quelle combinaison linéaire d'états du système est un état possible. En ce qui concerne le calcul des amplitudes :

$$A[2, 1] = \langle \Psi_2 | \Psi_1 \rangle$$

représente l'amplitude de probabilité de l'évènement "être dans l'état $|\Psi_2\rangle$ " sachant qu'on est dans $|\Psi_1\rangle$.

En ce qui concerne la mesure, on sait que le résultat de la mesure d'une quantité physique aura pour résultat une valeur propre de l'observable associée. Ainsi, la préparation d'un grand nombre d'expériences visant à mesurer cette quantité physique aura pour résultat la valeur moyenne de l'observable dans l'état considéré. Ceci se traduit formellement comme suit :

$$\text{Valeur moyenne de } A \text{ dans l'état } |\Psi\rangle = \langle \hat{A} \rangle_\Psi = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \sum_n A_n |\alpha_n|^2,$$

si on écrit $|\Psi\rangle = \sum \alpha_n |\Psi_n\rangle$ avec $\{|\Psi_n\rangle\}$ tels que $\hat{A}|\Psi_n\rangle = A_n|\Psi_n\rangle$.

À nouveau, si on illustre ces notions à partir de la molécule d'ammoniac, \mathcal{H} est l'espace engendré par les vecteurs propres $|\Psi_A\rangle$ et $|\Psi_S\rangle$: tous les vecteurs de \mathcal{H} (qui représentent les positions accessibles au plan des atomes d'hydrogène) sont des combinaisons linéaires de ces états, dont les fonctions d'ondes sont représentées Fig.8.

Dans l'état antisymétrique, une mesure de la position donnera la valeur moyenne de la position dans cet état :

$$\langle \Psi_A | \hat{x} | \Psi_A \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x |\Psi_A(x)|^2 dx,$$

où $\Psi_A(x) = \langle x | \Psi_A \rangle$ est la fonction d'onde associée à l'état $|\Psi_A\rangle$.

4. En pratique, on retiendra surtout ici les propriétés liées à la structure d'espace vectoriel, qu'on munit d'un produit scalaire semilinéaire.

5. En toute rigueur, par un rayon

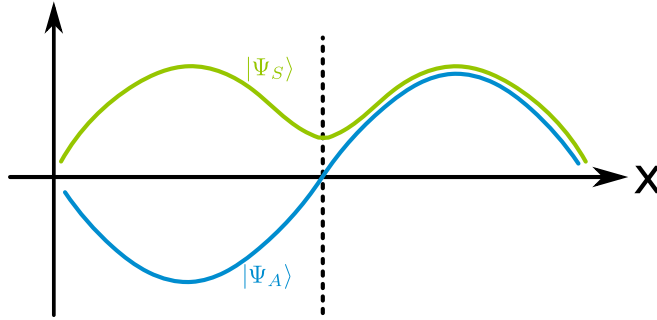


FIGURE 2.3 – Fonctions d’ondes associées aux états propres symétrique (en vert) et anti-symétrique (en bleu) de NH_3 .

2.2.2 Notion d’observable

En physique classique, une observable peut être définie comme une fonction quelconque des positions et vitesses des particules qui constituent le système. En mécanique quantique, on associe à une quantité physique un opérateur autoadjoint (i.e. $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$). Ces opérateurs ont deux particularités importantes :

- Leurs valeurs propres sont toutes réelles
- Les vecteurs propres associés engendrent l’espace de Hilbert. Autrement dit, n’importe quel vecteur de \mathcal{H} pourra s’écrire comme une combinaison linéaire de vecteurs propres d’une observable.

Exemples d’observables

- L’énergie représentée par l’hamiltonien
- L’impulsion
- La position
- Le moment cinétique

2.2.3 RAJOUT : Théorème d’Ehrenfest

Ce théorème permet de prédire l’évolution de la valeur moyenne d’une observable dans un état donné. On le démontre à partir de l’équation de Schrödinger :

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{A} \rangle_\Psi &= \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle \\
 \Rightarrow \frac{d\langle \hat{A} \rangle}{dt} &= \frac{d}{dt} \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle_\Psi + \langle \Psi | \hat{A} \frac{d}{dt} | \Psi \rangle \\
 &= \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | [\hat{A}, \hat{H}] | \Psi \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle_\Psi \\
 &= \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle_\Psi + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle_\Psi.
 \end{aligned}$$

Ainsi, si \hat{A} ne dépend pas explicitement de t , l’évolution de sa valeur moyenne est donnée uniquement par la valeur moyenne de son commutateur avec l’hamiltonien. On peut illustrer ce résultat sur des exemples :

i. Si $\hat{A} = \hat{H}$ et que le problème ne dépend pas explicitement du temps, alors :

$$\frac{d\langle E \rangle}{dt} = 0$$

ii. $\hat{A} = \mathbb{1}$, on obtient l'équation traduisant la conservation de la norme : l'évolution est unitaire, et ne modifie pas la norme du vecteur d'état représentant le système. En d'autres termes, on ne perd pas d'information sur le système au cours de l'évolution.

iii. Si $[\hat{p}, \hat{H}] = 0$, ce se produit par exemple dans le cas d'une particule libre, alors la valeur moyenne de l'impulsion est conservée.

iv. Si $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(\hat{x})$:

a. $\frac{d\langle \hat{x} \rangle}{dt} = \frac{\langle \hat{p} \rangle}{m}$

b. $\frac{d\langle \hat{p} \rangle}{dt} = -\langle \nabla V(\hat{x}) \rangle$

L'équation a. est complètement analogue à l'équation classique donnant la vitesse d'une particule. En revanche, pour retrouver la dynamique classique dans b., on doit être en présence d'une distribution suffisamment piquée en position (ce qui est entre autres vrai pour une distribution correspondant à une particule classique) de manière à pouvoir vérifier $f(\langle x \rangle) \simeq \langle f(x) \rangle$. Dans ce cas, on retrouve les équations classiques du mouvement. C'est ce lien entre mécanique classique et quantique qui constitue le théorème d'Ehrenfest.

Au cours de la démonstration, on a utilisé de manière répétée $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$. En fait, on peut retrouver la valeur de ce commutateur en appliquant le résultat donnant l'évolution de la valeur moyenne d'une observable, en imposant ensuite de retrouver les équations classiques du mouvement dans le cas de la position et de l'impulsion⁶.

2.3 Illustrations

Les applications choisies sont assez basiques, mais elles vont permettre de manipuler les notions vues dans le chapitre. Elles offriront également la possibilité d'utiliser la représentation position-impulsion dans le cas de l'étalement du paquet d'ondes, ou encore de donner les principes d'étude de la dynamique d'un système à deux niveaux en champ extérieur.

2.3.1 Évolution d'un paquet d'ondes libre

Que se passe-t-il lors de l'évolution dans le temps d'un paquet d'ondes libre ϕ ? À l'instant initial, le paquet d'ondes est donné par la formule suivante :

$$\phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{\mathbb{R}} dp e^{ipx/\hbar} \tilde{\phi}(p)$$

Avant tout, on doit remarquer :

i. $\int_{\mathbb{R}} dp |\tilde{\phi}(p)|^2 = 1$

ii. $\langle \hat{x} \rangle = \int_{\mathbb{R}} dx x |\phi(x)|^2$

iii. $\langle \hat{p} \rangle = \int_{\mathbb{R}} dp p |\tilde{\phi}(p)|^2$.

6. Pour plus de précisions sur ce point, voir le livre de R. Omnès.

On s'intéresse à un paquet d'ondes libre, dont l'évolution est régie par l'hamiltonien $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$. On remarque que l'hamiltonien et l'opérateur impulsion commutent. En conséquence, ils ont une base commune d'états propres : les ondes planes.

$$\begin{aligned}\hat{p}|p\rangle &= p|p\rangle \\ \hat{H}|p\rangle &= \frac{p^2}{2m}|p\rangle = E(p)|p\rangle.\end{aligned}$$

Ainsi, ces états évoluent comme suit :

$$\exp(-i\hat{H}t/\hbar)|p\rangle = \exp(-iE(p)t/\hbar)|p\rangle.$$

On peut en déduire l'évolution du paquet d'ondes :

$$\begin{aligned}\phi(x, t) &= \langle x|\phi(t)\rangle = \langle x|\exp(-i\hat{H}t/\hbar)|\phi(0)\rangle \\ &= \int dp \langle x|p\rangle \langle p|\exp(-i\hat{H}t/\hbar)|\phi(0)\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dp e^{\frac{ipx}{\hbar}} \exp(-iE(p)t/\hbar) \langle p|\phi(0)\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dp e^{\frac{ipx - iE(p)t}{\hbar}} \tilde{\phi}(p).\end{aligned}$$

Pour rendre le parallèle avec l'électromagnétisme plus transparent, on réécrit le résultat précédent en termes de vecteur d'onde :

$$\phi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dk e^{ikx - i\omega(k)t} A(k)$$

Une illustration du lien entre l'allure des composantes spectrales A et celle du paquet d'ondes est donnée figure (2.3.1).

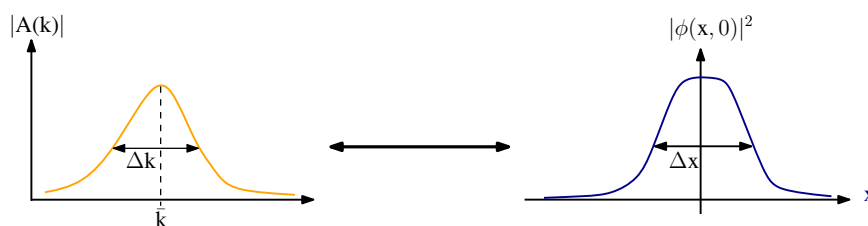


FIGURE 2.4 – Allure du spectre d'un paquet d'ondes gaussien, et amplitude correspondante dans l'espace réel.

L'inégalité d'Heisenberg pour l'impulsion⁷, qui apparaît ici comme une propriété de la transformée de Fourier, s'écrit :

$$\Delta x \Delta k \geq 1/2 \text{ (avec égalité dans le cas d'un paquet d'ondes gaussien) ,}$$

7. De manière générale, on peut en écrire une chaque fois que des observables ne commutent pas. Elle reflètent l'incompatibilité des mesures d'observables qui ne commutent pas.

où $\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$ est la variance (l'écart à la moyenne) de A . Cette dispersion est la manifestation des fluctuations d'origines purement quantiques autour de la valeur moyenne qui, elle, suit une évolution dictée par des lois similaires à celles de la physique classique. On va maintenant être plus précis concernant l'étalement du paquet d'ondes. Si on écrit les composantes spectrales de celui-ci sous la forme :

$$A(k) = |A(k)|e^{i\phi(k)},$$

et qu'on applique l'approximation de la phase stationnaire à $\theta = kx - \omega(k)t + \phi(k)$:

$$\left. \frac{d\theta}{dk} \right|_{k=\bar{k}} = 0 = x - t \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k=\bar{k}} + \left. \frac{d\phi}{dk} \right|_{k=\bar{k}},$$

on obtient :

$$x = v_g(t - \tau), \quad v_g = \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k=\bar{k}} \text{ et } \tau = \hbar \left. \frac{d\phi}{dk} \right|_{k=\bar{k}}.$$

v_g est la vitesse de groupe, ou la vitesse de déplacement d'ensemble du paquet d'ondes, et τ représente la position initiale du paquet d'ondes. Plus précisément, la phase totale s'écrit, au deuxième ordre en $k - \bar{k}$:

$$\theta(k) = \omega(\bar{k})t + k(x - v_g t) - \frac{1}{2}(k - \bar{k})^2 \hbar \frac{t}{m} + \phi(k).$$

Le terme quadratique est lié à la non-linéarité de la relation de dispersion et à l'étendue du paquet d'ondes. Si on peut le négliger, celui-ci évolue en bloc :

$$\begin{aligned} \phi(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\omega(\bar{k})t} \int dk A(k) e^{ik(x - v_g t)} \\ &= e^{i\omega(\bar{k})t} \phi(x - v_g t, 0) \end{aligned}$$

Le terme quadratique peut être négligé si $\frac{1}{2}(k - \bar{k})^2 \frac{\hbar t}{m} \ll 1$, i.e. si $t \ll \frac{2m\hbar}{(\Delta p)^2}$, où l'échelle de temps précédente est le temps d'étalement du paquet d'ondes, qui existe même en l'absence d'interactions.

Si on ne néglige plus le terme quadratique, le resserrement du spectre autour de la valeur moyenne se traduit par un étalement dans l'espace réel, comme illustré qualitativement figure 2.3.1.

2.3.2 NH_3 en champ extérieur

On retourne une dernière fois sur l'exemple de la molécule d'ammoniac, qu'on plonge cette fois-ci en champ électrique extérieur. Ceci permettra d'illustrer le comportement d'un système à deux niveaux en champ extérieur. Pour étudier ce genre de problème, la méthode est la suivante :

1. On identifie la quantité physique représentée par le système à deux niveaux
2. On cherche comment le champ extérieur se couple à cette quantité de manière classique

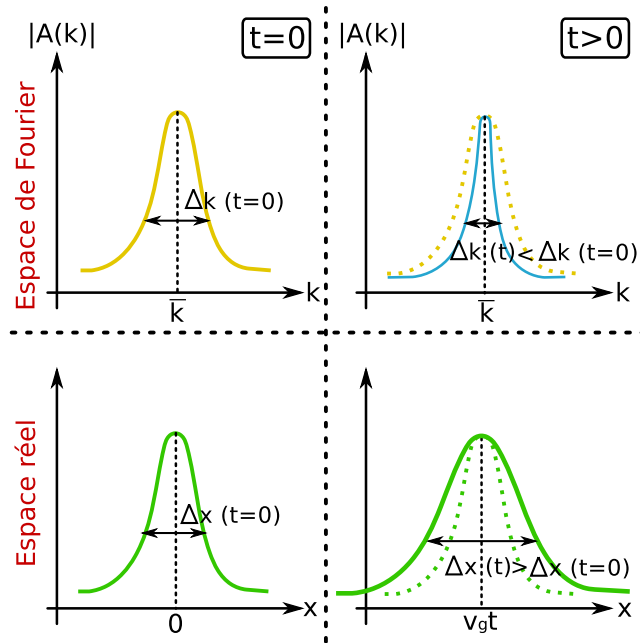


FIGURE 2.5 – Comparaison entre le resserement spectral dans l'espace de Fourier, et l'étalement du paquet d'ondes dans l'espace réel. L'efficacité du processus d'étalement sera plus grande pour un paquet plus étendu, i.e. avec une dispersion plus importante. Pour une particule classique, la dispersion étant nulle, le temps d'étalement tend vers l'infini.

3. On utilise le principe de correspondance pour déterminer le problème supplémentaire intervenant dans l'hamiltonien
4. Connaissant les niveaux d'énergie du système libre, on évalue l'effet du couplage au champ extérieur sur ceux-ci

Ici, le système à deux niveaux représente le dipôle $\vec{d} = 3e\vec{x}$ de la molécule d'ammoniac. Ainsi, classiquement, le couplage de ce dipôle à un champ électrique $\vec{\epsilon}$ se traduit par une énergie supplémentaire $-\vec{d} \cdot \vec{\epsilon}$.

L'opérateur dipôle s'exprime simplement dans la base $\{|\Psi_G\rangle, |\Psi_D\rangle\}$, dans laquelle l'hamiltonien libre s'écrit :

$$\hat{H}_{\vec{\epsilon}=\vec{0}} = \begin{pmatrix} E_0 & -A \\ -A & E_0 \end{pmatrix},$$

où A est l'énergie nécessaire pour franchir la barrière tunnel entre les deux positions. Les énergies propres en l'absence de champ électrique extérieur s'écrivent :

$$E_0 \pm A.$$

Si maintenant on tient compte du champ électrique supplémentaire, qu'on considère uniforme et statique, l'hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_0 + d\epsilon & -A \\ -A & E_0 - d\epsilon \end{pmatrix}.$$

Après cette modification, les énergies propres sont :

$$E_{\pm} = E_0 \pm \sqrt{A^2 + \epsilon^2 d^2},$$

et les états propres associés :

$$v_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt{1+\alpha^2 \mp \alpha\sqrt{1+\alpha^2}}} \left(\alpha \mp \sqrt{1+\alpha^2} \right), \alpha = \frac{d\epsilon}{A}.$$

On remarque que les états propres ne sont plus les combinaisons symétriques et anti-symétriques des états droite et gauche, mais qu'à faible champ, les états et énergies propres diffèrent peu de ceux du cas libre, comme attendu.

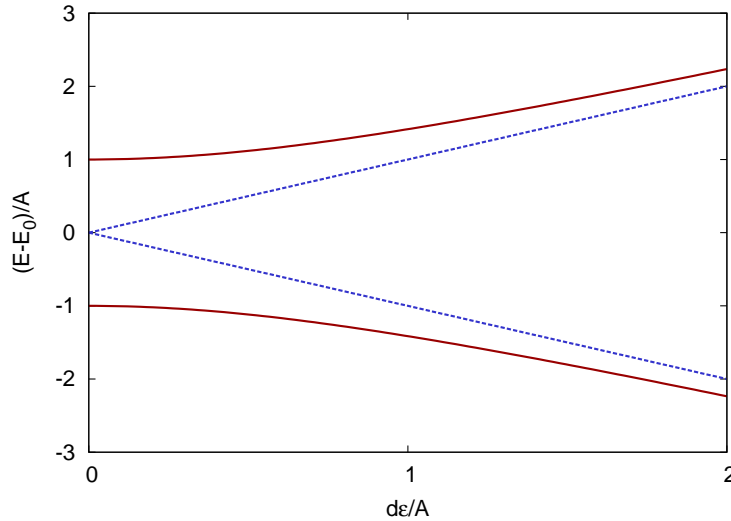


FIGURE 2.6 – Energies propres de NH_3 en champ extérieur, en fonction de l'intensité du champ électrique ϵ . Les courbes en pointillés représentent le comportement à fort champ de ces niveaux.

Si le champ (faible) n'est pas uniforme, la molécule sera soumise à une force qui dépendra de son état quantique :

$$\vec{F}_{\pm} = -\vec{\nabla} E_{\pm} = \pm \frac{d^2}{2A} \vec{\nabla} \epsilon^2.$$

Puisque l'amplitude du champ est faible, on peut supposer que les états propres sont proches de ceux en l'absence de champ (le calcul exact le montre). Ainsi, si on fait traverser à un jet d'ammoniac une zone de champ électrique inhomogène, on peut arriver à trier ces molécules suivant leur état quantique, et ainsi se retrouver avec un réservoir de particules dans une configuration donnée.

Chapitre 3

Moment cinétique orbital - Spin

Sommaire

3.1	Moment cinétique orbital	29
3.1.1	<i>Construction à partir du cas classique</i>	29
3.1.2	<i>Propriétés</i>	30
3.1.3	<i>Diagonalisation</i>	30
3.2	Le spin	33
3.2.1	<i>Un degré de liberté nouveau</i>	34
3.2.2	<i>Propriétés</i>	34
3.2.3	<i>Lien avec le moment magnétique</i>	35
3.3	Résonance magnétique nucléaire	36
3.4	ANNEXES	38
3.4.1	<i>Valeurs de j pour le moment cinétique orbital</i>	38
3.4.2	<i>Quantification de \vec{J}^2</i>	38
3.4.3	<i>Composition de moments cinétiques</i>	39

L'essentiel de ce chapitre sera consacré au moment cinétique orbital, dont l'expression et les propriétés seront obtenues à partir du principe de correspondance. On s'intéressera également à ses états propres et à son spectre. Enfin, un retour sur l'expérience de Stern & Gerlach permettra de décrire le moment cinétique de spin.

3.1 Moment cinétique orbital

On se propose d'étudier le moment cinétique orbital sur la base d'une correspondance avec la physique classique, qui permettra de donner les propriétés générales d'une observable moment cinétique. La plupart des détails techniques intervenant dans la diagonalisation sont rejetés en annexe.

3.1.1 Construction à partir du cas classique

Le moment cinétique s'écrit, en mécanique classique :

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$

Le principe de correspondance permet de construire l'observable moment cinétique à partir des observables position et impulsion suivant la même expression, si ce n'est que cette fois-ci, elles ne commutent pas, ce qui aura des conséquences sur les relations de commutations des composantes de \vec{L} entre elles.

3.1.2 Propriétés

On rappelle que $[\hat{r}, \hat{p}] = i\hbar \mathbb{1}$, ce qui se traduit en composantes par : $[\hat{r}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \delta_{i,j}$. Ces relations de commutation permettent de déduire les relations de commutation des composantes de \vec{L} entre elles :

$$[\hat{L}_k, \hat{L}_p] = i\hbar \epsilon_{kpl} \hat{L}_l,$$

qu'on peut réécrire de manière plus synthétique :

$$\hat{L} \times \hat{L} = i\hbar \hat{L}.$$

Bien qu'on les ait construites sur la base d'une correspondance avec le cas classique, ces relations de commutation sont valables pour toute observable de type moment cinétique, en particulier le spin. Elles peuvent être utilisées comme définition d'une observable de moment cinétique.

3.1.3 Diagonalisation

Une approche naturelle au problème de la diagonalisation du moment cinétique pourrait être de tenter de diagonaliser simultanément les trois composantes de \vec{L} . On vient de montrer que ceci n'est pas possible, puisque les 3 composantes ne commutent pas entre elles. On se fixe donc un objectif plus modeste, en l'occurrence diagonaliser sa norme et une de ses composantes.

En effet,

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_k] = 0, \forall k.$$

On choisit alors une composante de \vec{L} pour trouver une base commune à ces deux observables. On dit alors qu'on quantifie le moment cinétique dans la direction de cette composante¹, traditionnellement \hat{L}_z .

On définit aussi des opérateurs de montée et descente \hat{L}_+ et \hat{L}_- :

$$\hat{L}_\pm = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y,$$

qui vérifient les propriétés suivantes :

- i. $[\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] = \pm\hbar \hat{L}_\pm$
- ii. $[\hat{L}_+, \hat{L}_-] = 2\hbar \hat{L}_z$
- iii. $\hat{L}^2 = \frac{1}{2}(\hat{L}_+ \hat{L}_- + \hat{L}_- \hat{L}_+) + \hat{L}_z^2$
- iv. $\hat{L}_+ \hat{L}_- = \hat{L}^2 - \hat{L}_z(\hat{L}_z - \mathbb{1})$
- v. $\hat{L}_- \hat{L}_+ = \hat{L}^2 - \hat{L}_z(\hat{L}_z + \mathbb{1})$

1. qu'on choisit en pratique dans la direction du champ extérieur imposé.

On note $|j m\rangle$ un état propre commun de \hat{L}^2 et \hat{L}_z . Il vérifie :

$$\begin{aligned}\hat{L}^2|j m\rangle &= \hbar^2 j(j+1)|j m\rangle^2 \\ \hat{L}_z|j m\rangle &= \hbar m|j m\rangle.\end{aligned}$$

Avec la propriété i., on a $\hat{L}_z(\hat{L}_\pm|j m\rangle) = \hbar(m \pm 1)(\hat{L}_\pm|j m\rangle)$: le vecteur $\hat{L}_\pm|j m\rangle$ est un état propre de \hat{L}_z associé à la valeur propre $\hbar(m \pm 1)$, ce qui justifie le nom d'opérateurs de montée et descente pour \hat{L}_\pm . Formellement, on se déplace dans le sous-espace associé à une valeur de j donnée.

On peut également montrer que³ :

$$\begin{aligned}m &\in \llbracket -j, j \rrbracket \\ j &\in \frac{1}{2}\mathbb{N}\end{aligned}$$

En d'autres termes, les valeurs possibles de j sont demi entières, et si $|j m\rangle$ est un vecteur propre commun à \hat{L}^2 et \hat{L}_z , alors $m \in \{-j, -j+1, -j+2, \dots, j-1, j-1, j\}$. ($2j+1$ valeurs possibles).

On a ainsi construit une base propre commune à \hat{L}^2 et \hat{L}_z , et pour une valeur de j donnée, l'application des opérateurs de montée et descente permet de se déplacer dans le sous-espace associé à une valeur de j donnée, comme illustré figure (3.1.3).

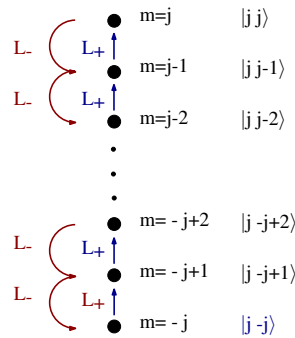


FIGURE 3.1 – Effet des opérateurs de montée et descente à j donné.

Quelques remarques :

i. Pour obtenir des vecteurs propres de norme un, on définit l'action de \hat{L}_\pm :

$$\begin{aligned}|j m-1\rangle &= \sqrt{j(j+1)-m(m-1)}\hat{L}_-|j m\rangle \\ \hat{L}_+\hat{L}_-|j m\rangle &= \sqrt{j(j+1)-m(m-1)}|j m\rangle\end{aligned}$$

ce qui revient à fixer la phase relative des vecteurs propres.

ii. $\langle j' m' | j m \rangle = \delta_{j,j'} \delta_{m,m'}$

Jusqu'ici, on n'a pas spécifié le type d'observable moment cinétique étudié. Pour terminer sur cette première étude, on va s'intéresser à la manière dont on représente les composantes de \vec{L} dans le cas $j = 1$, et aux harmoniques sphériques, ce qui permettra de faire un lien avec les orbitales atomiques.

3. encore une fois, plus de détails en annexe...

Représentation des composantes du moment cinétique pour $j=1$

De manière générale, dès l'instant où j est fixé, les opérateurs \hat{L}_i sont représentés par des matrices de taille $2j + 1$, avec L_z diagonale.

Ainsi, dans le cas où $j = 1$:

$$\hat{L}_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \hat{L}_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \text{ et } \hat{L}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Les harmoniques sphériques

Dans la base position, pour un choix de coordonnées sphériques, on peut écrire la partie angulaire du moment cinétique comme :

$$\hat{L}^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin \theta} \partial_\theta (\sin \theta \partial_\theta) - \frac{\hbar^2}{\sin^2 \theta} \partial_\phi^2.$$

Les harmoniques sphériques sont, par définition, l'expression dans la base position des vecteurs propres de la partie angulaire moment cinétique. Elles sont données par :

$$Y_{jm}(\theta, \phi) = \langle \theta, \phi | jm \rangle,$$

et vérifient donc les équations aux dérivées partielles suivantes :

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 Y_{jm}(\theta, \phi) &= -\frac{\hbar^2}{\sin \theta} \partial_\theta (\sin \theta \partial_\theta Y_{jm})(\theta, \phi) - \frac{\hbar^2}{\sin^2 \theta} \partial_\phi^2 Y_{jm}(\theta, \phi) \\ &= \hbar^2 j(j+1) Y_{jm}(\theta, \phi) \\ \text{et } \hat{L}_z Y_{jm}(\theta, \phi) &= -i \hbar \partial_\phi Y_{jm}(\theta, \phi) \\ &= \hbar m Y_{jm}(\theta, \phi). \end{aligned}$$

elles vérifient de nombreuses propriétés⁴, on en recense quelques-unes :

1. $\int Y_{jm}(\theta, \phi)^* Y_{j'm'}(\theta, \phi) d\Omega = \delta_{jj'} \delta_{mm'}$
2. $\hat{L}_\pm Y_{jm}(\theta, \phi) = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} Y_{j, m \pm 1}(\theta, \phi)$
3. $Y_{jm}(\theta, \phi) = F_{jm}(\theta, \phi) e^{im\phi}$

Dans ce qui suit, on représente les harmoniques sphériques *réelles* pour $j = 0, 1, 2$, qui sont la partie angulaire des orbitales atomiques s, p et d .

Les harmoniques sphériques réelles pour $j = 1$ sont obtenues de la manière suivante :

$$\begin{aligned} p_x &= \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{11} - Y_{1-1}) \\ p_y &= \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{1-1} - Y_{11}) \\ p_z &= Y_{10} \end{aligned}$$

4. À ce sujet, consulter le Arfken ou le tome II du Messiah

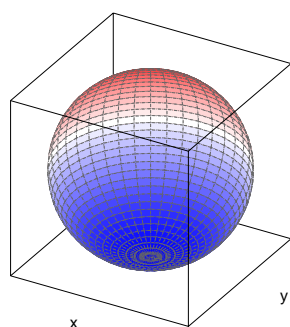


FIGURE 3.2 – Harmonique sphérique pour $l = 0$, qui correspond à la partie angulaire des orbitales atomiques de type s .

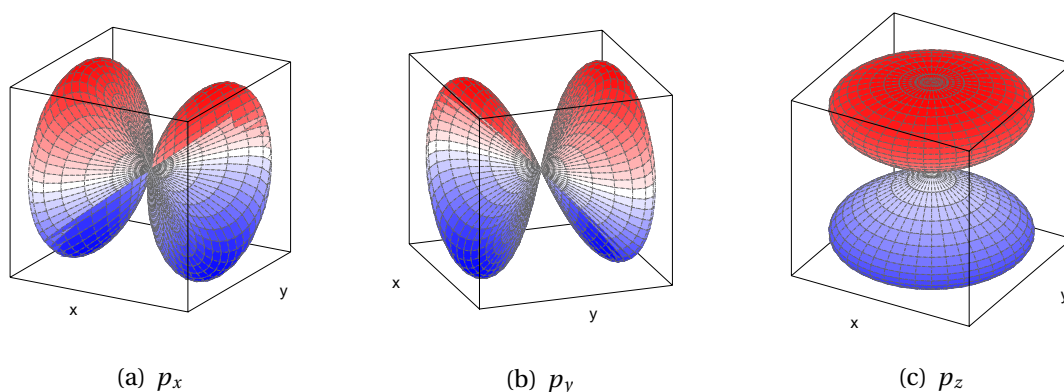


FIGURE 3.3 – Harmoniques sphériques réelles pour $l = 1$, qui correspondent à la partie angulaire des orbitales atomiques p .

Pour $j = 2$, on obtient les orbitales de type d , qui sont indicées, comme les orbitales p , par leurs éléments nodaux :

$$\begin{aligned}
 d_{z^2} &= Y_{20} \\
 d_{yz} &= \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{2-1} + Y_{21}) \\
 d_{xz} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{2-1} - Y_{21}) \\
 d_{xy} &= \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{2-2} - Y_{22}) \\
 d_{x^2-y^2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{2-2} + Y_{22})
 \end{aligned}$$

3.2 Le spin

L'essentiel des techniques requises pour traiter le spin a déjà été développé pour le moment cinétique orbital dans la partie précédente. On donnera donc ici plutôt un aperçu du

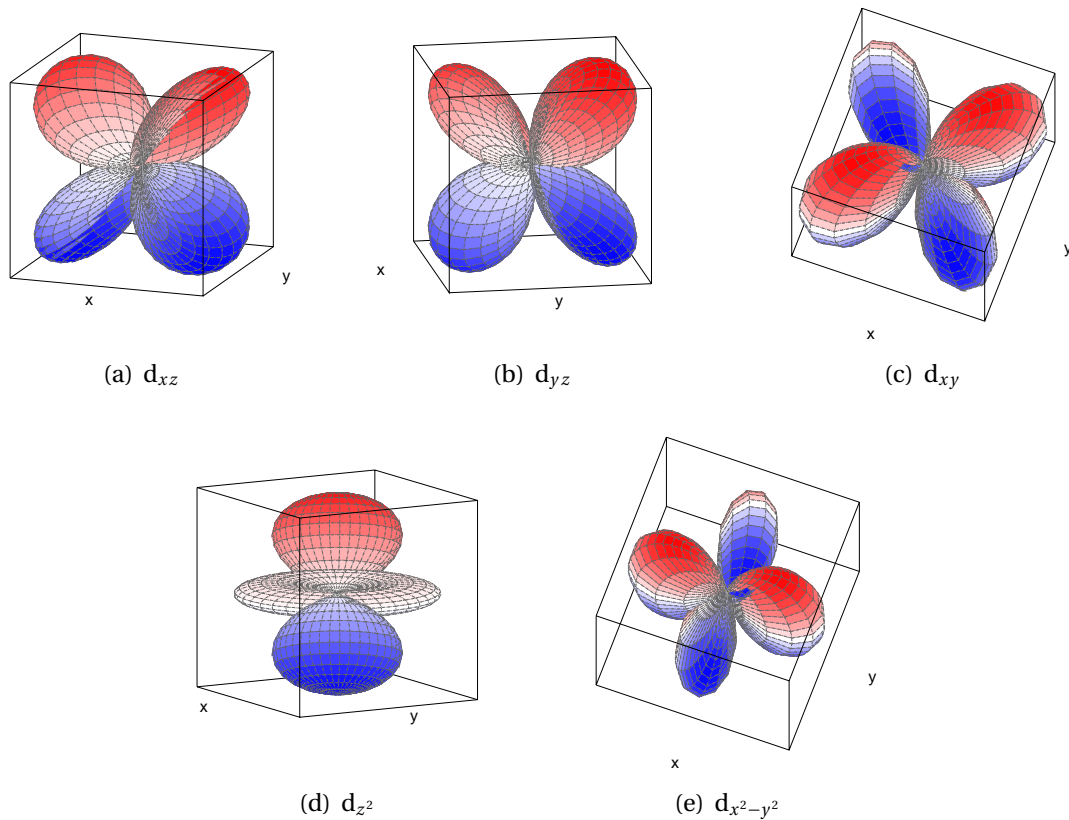


FIGURE 3.4 – Harmoniques sphériques réelles pour $l = 2$, qui correspondent à la partie angulaire des orbitales atomiques d .

cas particulier du spin $1/2$, qu'on pourra utiliser pour décrire les électrons ou les nucléons, ou n'importe quel système à deux niveaux.

3.2.1 Un degré de liberté nouveau

Il a été mis en évidence dans l'expérience de Stern & Gerlach, et apparaît comme une contribution supplémentaire au moment magnétique. Les valeurs demi-entières du nombre quantique associé sont également à l'origine de résultats observés en spectroscopie comme l'effet Zeeman anormal.

Le spin est un degré de liberté interne, représenté par une observable qui a les propriétés d'une observable de moment cinétique. Le nombre quantique associé définit une particule au même titre que sa charge ou sa masse.

3.2.2 Propriétés

Les propriétés du spin sont celles d'un moment cinétique :

$$\hat{\vec{S}} \times \hat{\vec{S}} = i\hbar \hat{\vec{S}}$$

Pour le spin $1/2$, chacune des composantes \hat{S}_k a pour valeurs propres $\frac{\hbar}{2}$. De plus, l'espace dans lequel on décrit le spin $1/2$ est assez simple, puisqu'il a deux dimensions. Les techniques associées sont d'un grand intérêt puisqu'elles permettent de décrire n'importe quel

ystème à deux états.

Du point de vue physique, on peut voir le spin comme un moment cinétique résiduel, qui persiste même lorsque la particule est au repos.

Si on quantifie le moment cinétique de spin suivant Oz , on obtient l'expression des opérateurs de chacune des composantes dans la base $\{|+\rangle|-\rangle\}$ des états propres de \hat{S}_z :

$$\hat{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma},$$

où $\vec{\sigma}$ est un opérateur ayant pour composantes les matrices de Pauli :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \text{ et } \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Description d'un état de spin d'orientation quelconque

Pour un état de spin d'orientation quelconque $|\Sigma\rangle$, on peut écrire :

$$|\Sigma\rangle = e^{-i\frac{\phi}{2}} \cos \frac{\theta}{2} |+\rangle + e^{i\frac{\phi}{2}} \sin \frac{\theta}{2} |-\rangle, \theta \in [0, \pi] \text{ et } \phi \in [0, 2\pi].$$

On représente ceci par un vecteur unitaire \hat{u} . On peut vérifier que $|\Sigma\rangle$ est un vecteur propre de l'opérateur $\hat{S}_u = \hat{u} \cdot \hat{S}$, associé à la valeur propre $\frac{\hbar}{2}$. En notation matricielle, on a :

$$\hat{S}_u = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta e^{-i\phi} \\ \sin \theta e^{i\phi} & -\cos \theta \end{pmatrix}$$

Cette notation est à rapprocher de la manière dont paramétrise le mouvement d'un solide autour d'un point fixe à l'aide des angles d'Euler.

3.2.3 *Lien avec le moment magnétique*

La contribution du spin au moment magnétique s'écrit :

$$\vec{\mu}_s = \gamma \vec{S} = \mu_0 \sigma, \gamma = g \frac{q}{2m},$$

où γ est le facteur gyromagnétique et g le facteur de Landé ($\simeq 2$ pour l'électron). Cette contribution supplémentaire au moment magnétique a pu être mise en évidence dans l'effet Zeeman anormal, par exemple.

Effet Zeeman anormal

Pour un atome préparé dans l'état d'énergie E et de moment cinétique j , plongé dans un champ magnétique \vec{B} parallèle à Oz , l'énergie potentielle s'écrit $W = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$. Sans prise en compte du spin, on conclut que le niveau d'énergie E est scindé en $2j+1$ niveaux d'énergies $E - \gamma \hbar m B$, $m \in \llbracket -j, j \rrbracket$, où le nombre de sous-niveaux est impair si on ne considère que le moment cinétique orbital. Ceci n'est pas observé dans le cas où j est demi entier, ce qui ne peut s'expliquer qu'en prenant en compte la contribution du spin au moment magnétique.

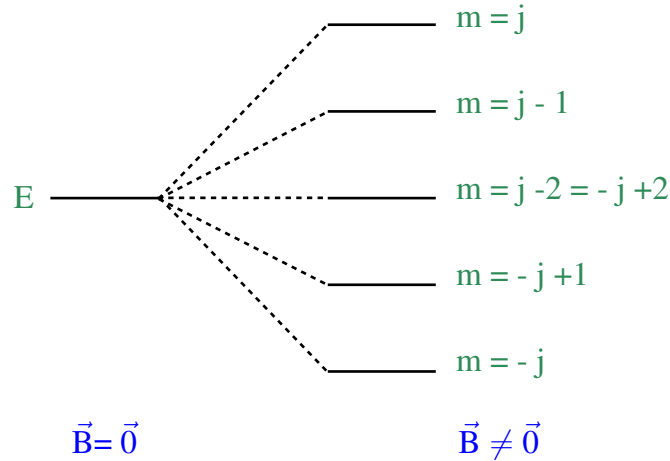


FIGURE 3.5 – Allure du spectre caractéristique de l'effet Zeeman pour $j=2$. Le moment cinétique étant entier, il y a séparation en un nombre impair de sous niveaux, ce qui n'est pas le cas si j est demi entier.

3.3 Résonance magnétique nucléaire

Plus que la RMN, c'est ici le problème d'un système à 2 niveaux en présence d'un champ extérieur dépendant du temps qui nous intéresse. L'idée est de superposer un champ fixe \vec{B}_0 et un champ tournant à vitesse ω : $\vec{B}_1 \perp \vec{B}_0$. L'hamiltonien est le suivant :

$$\hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_0 B_0 \sigma_z - \mu_0 B_1 \cos \omega t \sigma_x - \mu_0 B_1 \sin \omega t \sigma_y,$$

avec $\mu_0 = \frac{\gamma \hbar}{2}$.

On écrit l'état du spin dans la base propre de σ_z :

$$|\Psi(t)\rangle = \begin{pmatrix} a_+(t) \\ a_-(t) \end{pmatrix},$$

dont l'évolution est donnée par l'équation de Schrödinger :

$$i \begin{pmatrix} \dot{a}_+(t) \\ \dot{a}_-(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\omega_0}{2} & \frac{\omega_1}{2} e^{-i\omega t} \\ \frac{\omega_1}{2} e^{i\omega t} & -\frac{\omega_0}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_+(t) \\ a_-(t) \end{pmatrix}, \quad \omega_j = \frac{2\mu_0 B_j}{\hbar}$$

Pour résoudre ces équations, on effectue le changement de fonctions suivant :

$$b_{\pm}(t) = e^{\pm i\omega t/2} a_{\pm}(t),$$

qui revient à se placer dans le référentiel tournant à vitesse ω autour de Oz ⁵.

Ces fonctions vérifient :

$$i \begin{pmatrix} \dot{b}_+(t) \\ \dot{b}_-(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{\Delta\omega}{2} & \frac{\omega_1}{2} \\ \frac{\omega_1}{2} & \frac{\Delta\omega}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_+(t) \\ b_-(t) \end{pmatrix}, \quad \Delta\omega = \omega - \omega_0.$$

Ce système d'équations entraîne que les fonctions b vérifient :

5. La rotation autour de (Oz) s'exprime différemment de l'expression pour un vecteur : on décrit ici un spineur, et il faut donc faire appel à la représentation de spin $1/2$ du groupe des rotations. Sinon, on peut aussi dire qu'on cherche un changement de variable sous la forme $b_{\pm}(t) = e^{\pm i s t} a_{\pm}(t)$, et trouver s .

$$\ddot{b}_{\pm} + \left(\frac{\Omega}{2}\right)^2 b_{\pm} = 0, \Omega^2 = (\Delta\omega)^2 + \omega_1^2.$$

Ainsi, si le spin est initialement dans l'état $|+\rangle$, on trouve :

$$b_-(t) = -i \frac{\omega_1}{\Omega} \sin \frac{\Omega t}{2}$$

et $b_+(t) = \cos \frac{\Omega t}{2} + i \frac{\Delta\omega}{\Omega} \sin \frac{\Omega t}{2}.$

De là, on en déduit le comportement de la probabilité qu'une mesure du spin suivant Oz donne $-\frac{\hbar}{2}$ au cours du temps :

$$\mathcal{P}_{+\rightarrow-}(t) = |b_-(t)|^2 = \left(\frac{\omega_1}{\Omega}\right)^2 \sin^2 \frac{\Omega t}{2}$$

Elle correspond à la probabilité qu'au temps t , le spin se soit retourné sous l'effet du champ magnétique tournant. Si on étudie le comportement de $\mathcal{P}_{+\rightarrow-}(t)$ pour différentes valeurs de $\Delta\omega$, on voit apparaître l'idée de résonance : cette probabilité est maximale lorsque $\Delta\omega = 0$:

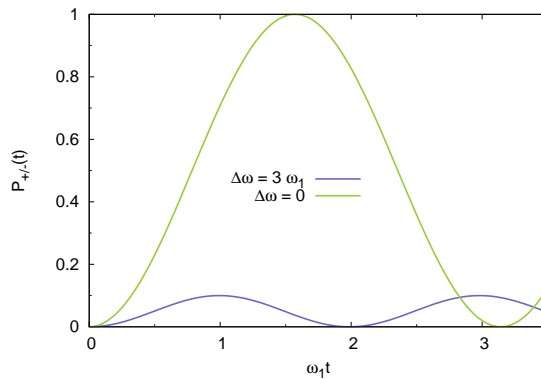


FIGURE 3.6 – Probabilité de retournement en fonction de $\omega_1 t$, pour $\Delta\omega = 3\omega_1$ et $\Delta\omega = 0$. On voit de dès qu'on s'écarte de la résonance, la probabilité maximale de retournement diminue drastiquement. Ces oscillations de la probabilité de détection sont les oscillations de Rabi.

L'application de ce résultat est la mesure du facteur gyromagnétique via une mesure de ω_0 , en intercalant un dispositif de retournement de spin comme celui étudié entre deux appareils de Stern et Gerlach tête-bêche (cf figure 3.3).

Sans ce dispositif, une particule de spin $|+\rangle$ est sélectionnée par SG1 (cf schéma), puis défléchie vers le bas par SG2, et donc envoyée vers le détecteur.

En présence du champ magnétique, ce n'est plus le cas. En particulier, si $\omega_0 = \omega$, le spin est retourné à coup sûr tous les $t_n = \frac{\pi}{\omega_1}(2n+1)$, et donc le signal reçu par le détecteur baisse drastiquement. En mesurant le signal en fonction de ω ou plutôt en pratique en fonction de ω_0 (ce qui revient à changer B_0), on obtient une mesure de $\frac{|\mu|}{j} = \frac{\hbar\omega_0}{B_0}$ pour une particule de spin j , ce qui donne accès au facteur gyromagnétique.

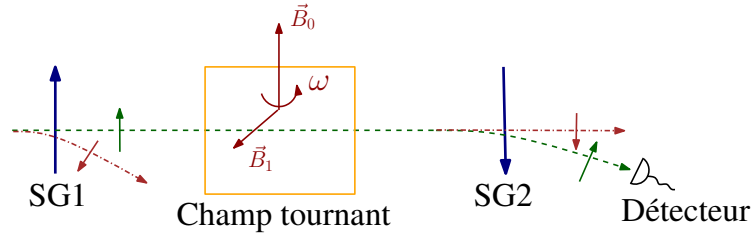


FIGURE 3.7 – Dispositif pour mesurer le facteur gyromagnétique. Les deux appareils de Stern-Gerlach sont de sens opposé, et on contrôle le signal reçu par le détecteur à l'aide du dispositif à champ tournant intercalé entre eux.

3.4 ANNEXES

3.4.1 Valeurs de j pour le moment cinétique orbital

Ici, on montre que les valeurs du nombre quantique correspondant à un moment cinétique orbital sont forcément entières. Pour ce faire, on considère la composante suivant Oz du moment cinétique orbital : \hat{L}_z . Si on a quantifié suivant z , on associe à cette observable le nombre quantique m : $\hat{L}_z|jm\rangle = \hbar m|jm\rangle$. De plus, si on utilise $\vec{\hat{L}} = \vec{\hat{r}} \times \vec{\hat{p}}$, on a :

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x.$$

On définit deux nouveaux opérateurs de la manière suivante :

$$q_{1,2} = \frac{\hat{x} \pm \hat{p}_y}{\sqrt{2}}$$

$$p_{1,2} = \frac{\hat{p}_x \pm \hat{y}}{\sqrt{2}}.$$

Ils vérifient les relations de commutation suivantes :

$$[q_1, q_2] = [p_1, p_2] = 0$$

$$[q_\alpha, p_\beta] = i\hbar\delta_{\alpha,\beta}.$$

\hat{L}_z s'exprime de la manière suivante en fonction de ces nouveaux opérateurs :

$$\hat{L}_z = \frac{1}{2}(p_1^2 + q_1^2 - p_2^2 - q_2^2),$$

autrement dit, en termes des opérateurs q_α, p_β , le moment cinétique s'écrit comme la différence de 2 oscillateurs harmoniques indépendants. Ainsi, $m = n_1 - n_2 \in \mathbb{N}$. Enfin, connaissant la relation entre m et j , on en déduit que dans ce cas, j est entier.

3.4.2 Quantification de \vec{J}^2

On diagonalise 2 observables simultanément : \vec{J}^2 (norme) et une composante : J_z . De manière générale, les équations aux valeurs propres s'écrivent :

$$\vec{J}^2|\beta m\rangle = \hbar^2\beta|\beta m\rangle$$

$$J_z|\beta m\rangle = \hbar m|\beta m\rangle.$$

En multipliant la première équation par $\langle \beta m |$, on montre que $\beta \geq m^2$:

$$\begin{aligned} \langle \beta m | \vec{J}^2 | \beta m \rangle &= \hbar^2 \beta \\ &= \langle \beta m | J_x^2 | \beta m \rangle + \langle \beta m | J_y^2 | \beta m \rangle + \langle \beta m | J_z^2 | \beta m \rangle \\ &\geq \hbar^2 m^2, \end{aligned}$$

puisque $\langle \beta m | J_{x,y}^2 | \beta m \rangle \geq 0$. En conséquence, m est borné.

Pour poursuivre la démonstration, on utilise les opérateurs de montée et descente J_{\pm} . Le vecteur $J_+ | \beta m \rangle$ est vecteur propre de J_z avec la valeur propre $\hbar(m+1)$, sauf si $m = m_{max}$, auquel cas $J_+ | \beta m_{max} \rangle = 0$.

On note $m_{max} = j$. Quel est le lien entre β et j ?

On a, à l'aide de la propriété v. des opérateurs de montée et descente :

$$J_+ J_- | \beta j \rangle = 0 = \hbar^2 (\beta - j - j^2) | \beta m \rangle,$$

soit $\beta = j(j+1)$.

De plus, $J_- | \beta m \rangle$ est vecteur propre de J_z avec la valeur propre $\hbar(m-1)$, sauf lorsque $m = m_{min}$, où $J_- | \beta m_{min} \rangle = 0$. En notant $m_{min} = k$, on a :

$$0 = J_+ J_- | \beta k \rangle = \hbar^2 (\beta - k^2 - k) | \beta k \rangle,$$

ce qui donne $k = -j$. On a donc montré que :

$$m \in \llbracket -j, j \rrbracket$$

3.4.3 Composition de moments cinétiques

Ici, on va se limiter à donner quelques idées générales sur le principe de la composition de 2 moments cinétiques, avant de les illustrer sur l'exemple du couplage de deux spins 1/2.

Généralités sur le couplage de deux spins quelconques

Les idées données dans la suite sont transposables au couplage d'un nombre quelconque de spins, bien que cela devienne rapidement lourd du point de vue calculatoire.

On note $\vec{\hat{L}}$ le moment cinétique total :

$$\vec{\hat{L}} = \vec{\hat{L}}_1 + \vec{\hat{L}}_2.$$

On vérifie que $\vec{\hat{L}}$ est aussi une observable de moment cinétique (en vérifiant les relations de commutation). On peut donc diagonaliser simultanément L^2 et L_z , et les nombre quantiques associés sont l et m . On vérifie également que L_1^2, L_2^2, L_z et L^2 commutent, et que les nombres quantiques associés suffisent à décrire l'état du moment cinétique total :

$$\begin{aligned} L_1^2 | l_1 l_2 l m \rangle &= \hbar^2 l_1(l_1+1) | l_1 l_2 l m \rangle \\ L_2^2 | l_1 l_2 l m \rangle &= \hbar^2 l_2(l_2+1) | l_1 l_2 l m \rangle \\ L_z | l_1 l_2 l m \rangle &= \hbar m | l_1 l_2 l m \rangle \\ L^2 | l_1 l_2 l m \rangle &= \hbar^2 l(l+1) | l_1 l_2 l m \rangle. \end{aligned}$$

La base qui décrit le système composé des 2 moments cinétiques à partir des nombres quantiques l_1, m_1, l_2, m_2 associés individuellement à chaque moment cinétique est appelée la base découplée. La base propre commune à L_1^2, L_2^2, L_z et L^2 , qui fait intervenir les nombres quantiques associés au moment cinétique total est appelée la base propre couplée. Le passage entre les deux manières de représenter le système se fait via les coefficients de Clebsch-Gordan :

$$|l_1 l_2 l m\rangle = \sum_{m_1, m_2} \mathcal{C}_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{l m} |l_1 m_1 l_2 m_2\rangle.$$

Pour terminer cette section générale, précisons que les valeurs possibles de l sont :

$$\{|l_1 - l_2|, |l_1 - l_2| + 1, \dots, l_1 + l_2\}.$$

Cela signifie que l'espace total associé aux moments cinétiques couplés se décomposera en une somme de sous-espaces associés à des moments cinétiques de valeurs inférieures, pour lesquels on construit également un ensemble d'états propres de L_z . L'illustration sur les spins 1/2 est destinée à rendre cette dernière notion plus claire.

Addition de deux spins 1/2

L'espace total est de dimension 4 (2×2), et la base propre découplée est :

$$\{|++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |--\rangle\}.$$

Dans cette base, on écrit simplement les composantes des différents opérateurs de spin, par exemple :

$$S_{1z} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \mathbb{1}_2 & 0_2 \\ 0_2 & \mathbb{1}_2 \end{pmatrix}, \text{ ou } S_{2z} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \sigma_z & 0_2 \\ 0_2 & \sigma_z \end{pmatrix}$$

Il serait maintenant intéressant de passer à la base propre couplée, ce qui nous permettra de calculer des coefficients de Clebsch-Gordan dans un cas simple $S_z = S_{1z} + S_{2z}$: la valeur maximale de M est donc 1, et l'état associé est $|++\rangle$. De même, la valeur minimale de M est -1 , et l'état associé est $|--\rangle$. Ces états vérifient :

$$\begin{aligned} S^2 |++\rangle &= 2\hbar^2 |++\rangle \\ S^2 |--\rangle &= 2\hbar^2 |--\rangle. \end{aligned}$$

Pour achever la construction du sous espace de spin 1, on utilise $S_- |SM\rangle \propto |SM\rangle$:

$$|S=1M=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle).$$

En définitive, le sous-espace de spin total 1 est engendré par :

$$\{|++\rangle, \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle), |--\rangle\}.$$

Le sous-espace orthogonal, correspondant à la valeur $S=0$, (et donc $M=0$) est de dimension 1 et est engendré par le vecteur :

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle),$$

état associé à la valeur propre 0 pour S^2 . Ainsi, la base couplée correspond à une décomposition de l'espace associé aux deux spins 1/2 en un sous espace de spin 1 et un autre de spin 0. Dans ce cas, le spin 1 est appelé l'état triplet et le spin 0 le singulet.

Pour finir, on récapitule dans un tableau l'expression des coefficients de Clebsch-Gordan :

	$S = 1, M = 1$	$S = 1, M = 0$	$S = 1, M = -1$	$S = 0, M = 0$
$m_1 = \frac{1}{2}, m_2 = \frac{1}{2}$	1	0	0	0
$m_1 = \frac{1}{2}, m_2 = -\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
$m_1 = -\frac{1}{2}, m_2 = \frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$
$m_1 = -\frac{1}{2}, m_2 = -\frac{1}{2}$	0	0	1	0

Chapitre 4

Éléments de théorie (stationnaire) des perturbations

Sommaire

4.1 Première approche	43
4.1.1 <i>But</i>	43
4.1.2 <i>Principe général</i>	44
4.2 Calcul des premiers ordres	44
4.2.1 <i>Premier ordre : énergie et états propres</i>	44
4.2.2 <i>Énergies propres pour l'ordre 2</i>	45
4.3 Utilisation sur des exemples	46
4.3.1 <i>Oscillateur harmonique perturbé</i>	46
4.3.2 <i>Effet Stark</i>	46

Le but n'est pas ici de donner le formalisme complet de la théorie des perturbations. On fournit plutôt quelques éléments de compréhension de modèle utilisés en physique du solide, tels qu'ils peuvent intervenir à l'écrit ou dans des leçons sur la cohésion cristalline ou la conduction. Le développement de la théorie des perturbations naît de la simple constatation qu'on ne sait diagonaliser qu'un nombre très restreint d'hamiltoniens. C'est une théorie très utile, qu'on retrouve à de nombreux endroits, et sous des formes plus ou moins élaborées, en physique du solide et en physique des particules, notamment. Les techniques employées sont très variées : on se contentera ici de développements en puissance d'un petit paramètre. De plus, les résultats présentés ici concernent des perturbations indépendantes du temps.

4.1 Première approche

4.1.1 *But*

On écrit \hat{H} sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W},$$

où \hat{H}_0 est un hamiltonien diagonalisable connu et \hat{W} une perturbation telle que $|\hat{W}| \ll |\hat{H}_0|$, ce qui signifie :

$$\forall \Psi, |\langle \Psi | \hat{H}_0 | \Psi \rangle| \gg |\langle \Psi | \hat{W}_0 | \Psi \rangle|.$$

Le but de l'approche est de parvenir à trouver les corrections aux énergies et états propres dûes à la perturbation.

De façon générale, on note $\hat{W} = \lambda \hat{W}'$, et on effectue un développement en puissances de λ :

$$\begin{aligned} |\Psi'_n\rangle &= |\Psi\rangle + \lambda |\Psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_n^{(2)}\rangle + \dots \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k |\Psi_n^{(k)}\rangle \\ \text{et } E'_n &= \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E_n^{(k)} \end{aligned}$$

Cette méthode permet entre autres de traiter l'effet Stark, ou le couplage spin-orbite...

4.1.2 Principe général

En partant de l'équation de Schrödinger stationnaire

$$\hat{H} |\Psi'_n\rangle = E |\Psi'_n\rangle,$$

et en regroupant les puissances de λ , on peut parvenir à trouver les termes successifs de l'approximation.

4.2 Calcul des premiers ordres

Cette partie est purement technique, et sert essentiellement à mettre en évidence les résultats concernant l'expression de l'état propre et des énergies associées au premier et au deuxième ordre, dans le but de les utiliser sur des exemples. Dans tout le calcul, on ne tient pas compte d'une éventuelle dégénérescence, que ce soit pour les énergies non perturbées ou les corrections.

4.2.1 Premier ordre : énergie et états propres

On impose $\langle \Psi_n | \Psi_n^{(k)} \rangle = 0, \forall k$. Ceci revient à absorber tout ce qui est proportionnel à $|\Psi_n\rangle$ dans l'ordre 0 et à renormaliser le coefficient devant $|\Psi_n\rangle$ à 1.

$$\text{ORDRE 0 : } \hat{H}_0 |\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle$$

$$\text{ORDRE 1 : } \hat{W}' |\Psi_n\rangle + \hat{H}_0 |\Psi_n^{(1)}\rangle = E_n |\Psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |\Psi_n\rangle$$

En multipliant l'équation d'ordre 1 par $\langle \Psi_n |$ à gauche, on obtient :

$$\langle \Psi_n | \hat{W}' |\Psi_n\rangle + \langle \Psi_n | \hat{H}_0 |\Psi_n^{(1)}\rangle = E_n \langle \Psi_n | \Psi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(1)} \langle \Psi_n | \Psi_n \rangle$$

On dispose des relations suivantes :

$$- \langle \Psi_n | \hat{H}_0 = E_n \langle \Psi_n |$$

- $\langle \Psi_n | \Psi_n^{(1)} \rangle = 0$
- $\langle \Psi_n | \Psi_n \rangle = 1$,

ce qui permet d'obtenir en fin de compte :

$$\langle \Psi_n | \hat{W}' | \Psi_n \rangle = E_n^{(1)}.$$

On en déduit que la correction aux niveaux d'énergie au premier ordre est donnée par la valeur moyenne de la perturbation dans l'état non-perturbé.

On trouve la correction à l'état propre à l'aide de son développement sur la base des états propres non perturbés. Ainsi, si on multiplie l'équation de Schrödinger à l'ordre 1 par un état propre non perturbé $\langle \Psi_k |$:

$$\langle \Psi_k | \hat{W}' | \Psi_n \rangle + \langle \Psi_k | \hat{H}_0 | \Psi_n^{(1)} \rangle = E_n \langle \Psi_k | \Psi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(1)} \langle \Psi_k | \Psi_n \rangle.$$

Les $|\Psi_k\rangle$ étant orthogonaux deux à deux, on obtient :

$$\langle \Psi_k | \Psi_n^{(1)} \rangle (E_n - E_k) = \langle \Psi_k | \hat{W}' | \Psi_n \rangle,$$

et ainsi :

$$|\Psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle \Psi_k | \hat{W}' | \Psi_n \rangle}{E_n - E_k} |\Psi_k\rangle.$$

Si la correction en énergie fait intervenir la valeur moyenne de \hat{W}' , le vecteur propre à l'ordre 1 fait, lui, intervenir les éléments de matrice non-diagonaux de la perturbation. Ceci permet immédiatement de voir que si la perturbation est diagonale dans la base des états propres non perturbés, l'état propre n'est pas modifié à l'ordre 1.

4.2.2 Énergies propres pour l'ordre 2

En écrivant l'équation de Schrödinger à l'ordre deux en la perturbation, on obtient :

$$\hat{H}_0 |\Psi_n^{(2)}\rangle + \hat{W}' |\Psi_n^{(1)}\rangle = E_n |\Psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)} |\Psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |\Psi_n\rangle$$

À nouveau, si on prend le produit scalaire de l'équation précédente avec $|\Psi_n\rangle$, on a :

$$E_n^{(2)} = \langle \Psi_n | \hat{W}' | \Psi_n^{(1)} \rangle$$

Si on remplace la correction au vecteur propre au premier ordre par son expression :

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \Psi_k | \hat{W}' | \Psi_n \rangle|^2}{E_n - E_k}.$$

On doit noter que les quantités $E_n^{(k)}$ obtenues ici sont les coefficients dans le développement de l'énergie en puissances de λ . La correction en énergie à l'ordre k s'obtient donc en multipliant $E_n^{(k)}$ par λ^k . Le même raisonnement s'applique pour le vecteur d'état.

4.3 Utilisation sur des exemples

En définitive, la partie la plus importante de ce chapitre est celle des applications. La théorie des perturbations donne des informations précieuses en physique atomique, et, de manière générale constitue souvent une approche raisonnable, parfois même la seule possible, à un problème nouveau. Ici, on traite l'exemple de l'oscillateur harmonique perturbé par un terme quartique, avant de traiter celui de l'effet Stark.

4.3.1 Oscillateur harmonique perturbé

Dans cet exemple, l'hamiltonien connu est celui de l'oscillateur harmonique et la perturbation un potentiel quartique :

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2, \text{ et } \hat{W} = \lambda \frac{m^2\omega^3}{\hbar}\hat{x}^4.$$

La modification des énergies propres non perturbées $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ est donnée par¹ :

$$E_n^{(1)} = \frac{m^2\omega^3}{\hbar}\langle n|\hat{x}^4|n\rangle.$$

Si on utilise l'expression de \hat{x} en fonction des opérateurs d'annihilation et création :

$$\begin{aligned}\hat{x} &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger) \\ \hat{p} &= \sqrt{i\frac{\hbar m\omega}{2}}(\hat{a}^\dagger - \hat{a}),\end{aligned}$$

on trouve :

$$E_n^{(1)} = \frac{3}{4}\hbar\omega(2n^2 + 2n + 1).$$

4.3.2 Effet Stark

On modélise la molécule comme suit :

Un rotateur rigide non perturbé a une évolution dictée par l'hamiltonien suivant :

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{L}^2}{2I}.$$

Il représente, par exemple, le mouvement des noyaux d'une molécule diatomique lorsque les autres degrés de liberté ne sont pas activés.

On rappelle que les fonctions propres de cet hamiltonien sont les harmoniques sphériques Y_l^m associées aux énergies propres $E_l^0 = \frac{\hbar^2}{2I}l(l+1)$.

Si on plonge cette molécule dans un champ électrique statique et uniforme $\vec{\epsilon}$, l'hamiltonien est modifié par le terme supplémentaire :

1. Attention : ici, en toute rigueur, la série perturbative ne converge pas. Le résultat obtenu décrit toutefois convenablement ce qui se passe pour une faible perturbation.

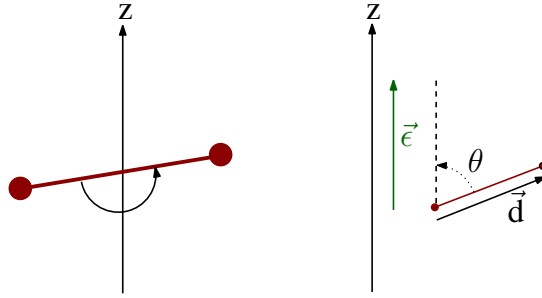


FIGURE 4.1 – Molécule modélisée comme un rotateur rigide pour le calcul de l'effet Stark. On ne considère que les degrés de liberté de rotation. À droite, le rotateur place en champ électrique extérieur.

$$\hat{V} = -\epsilon d \cos \theta,$$

où d est le dipôle électrique associé à la molécule. On remarque qu'à l'exception de $l = 0$, les niveaux d'énergie sont dégénérés. Ceci demanderait normalement de faire le traitement perturbatif compte tenu de cette dégénérescence, ce qui est bien plus lourd (en termes de calculs) que ce qui a été fait jusqu'ici. Ici, on s'en sort en remarquant que $[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$ ², ce qui permet de traiter la perturbation dans chacun des sous-espaces associés aux différentes valeurs de m , où la méthode pour des niveaux non dégénérés s'applique.

La perturbation étudiée ici a une propriété qui va s'avérer utile par la suite, et qui donnera un premier exemple de *règle de sélection* :

$$\langle l_1 m_1 | \hat{V} | l_2 m_2 \rangle \propto \int Y_{l_1}^{m_1*}(\Omega) \cos \theta Y_{l_2}^{m_2}(\Omega) d\Omega.$$

L'intégrale précédente sera non nulle uniquement si $l_1 = l_2 \pm 1$ et $m_1 = m_2$. En particulier,

$$\forall |l m\rangle, \langle l m | \hat{V} | l m \rangle = 0 :$$

la correction en énergie à l'ordre 1 est nulle. En conséquence, on doit aller jusqu'à l'ordre 2. En appliquant la formule donnant la correction au deuxième ordre, on trouve :

$$\begin{aligned} E_l^{(2)} &= \frac{2I(d\epsilon)^2}{\hbar^2} \sum_{l' \neq l} \frac{|\langle l m | \cos \theta | l' m \rangle|^2}{l(l+1) - l'(l'+1)} \\ &= \frac{(d\epsilon)^2}{E_l^0} \frac{l(l+1) - 3m^2}{2(2l+1)(2l+3)}. \end{aligned}$$

Quelques remarques :

- i. Le rôle du paramètre perturbatif λ est joué ici par le champ électrique
- ii. La correction en énergie donne accès à la polarisabilité de l'atome
- iii. $\Delta E \propto d^2$. La correction à l'ordre 2 est donc nulle pour une molécule apolaire

2. Ce qu'on montre rapidement par calcul direct, ou encore plus vite en remarquant que le problème perturbé est invariant par rotation autour de l'axe (Oz), ce qui fait de L_z une quantité conservée.

Rajouts

Compléments sur la conduction

Cette partie suppose connue la méthode d'obtention de la structure de bande d'un solide, basée sur le théorème de Bloch. Le modèle utilisé ici pour décrire la dynamique des électrons dans un solide, et donc donner une description de la conduction est un modèle semi-classique, dont on donnera les hypothèses et le cadre de validité.

La théorie des bandes a permis de déterminer quelles étaient les énergies accessibles à un électron dans un solide. Différentes variations autour de cette théorie sont possibles, et s'avèreront plus ou moins pertinentes suivant le type de matériau rencontré. Par exemple,

- I. Le gaz d'électrons quasi libres, où le potentiel périodique créé par les ions du cristal est traité comme une perturbation par rapport à l'énergie cinétique des électrons. Cette version s'avère être une bonne description des bandes d'énergies des gaz rares, des alcalins, ou encore de l'aluminium.
- II. Le modèle des liaisons fortes, où l'on tente de dériver les propriétés du solide à partir des orbitales atomiques. Dans ce cas, on doit rendre compte de phénomènes comme l'élargissement des bandes, et l'hybridation des orbitales.

De manière générale, on distingue trois cas, suivant la position du niveau de Fermi et la distance entre bande de valence et de conduction (le gap). Les différentes possibilités sont représentées figure 20.

Dans les semi-conducteurs, on distingue différentes catégories : les semi-conducteurs intrinsèques ou extrinsèques, ou encore ceux à gap direct ou indirect. Ce sont des notions importantes, mais les principes qui décrivent le comportement de ces matériaux dans leur ensemble est la même.

On peut maintenant s'intéresser à la conduction : pour ce faire, on se limite à un modèle semiclassique, qui décrit, en l'absence de collisions, l'évolution de la position et du vecteur d'onde d'un paquet d'ondes (*paquet d'ondes de Bloch*) en présence de champs extérieurs. Il suppose connue la structure de bandes du matériau considéré, et permet de relier cette structure de bandes aux propriétés de transport. Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- i. À chaque paquet d'ondes sont associés une position \vec{r} , un vecteur d'onde \vec{k} et un indice de bande n . Ce dernier nombre est une constante du mouvement : on ne tient pas compte des transitions interbandes.

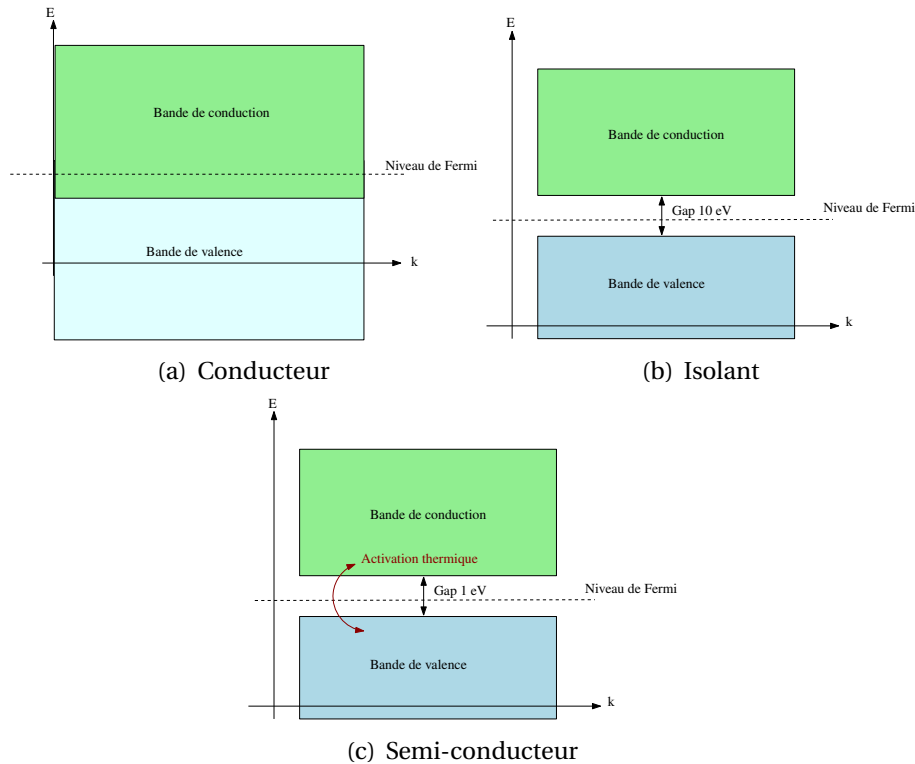


FIGURE 4.2 – (a). Allure de la structure de bandes d’un conducteur : les bandes de valence et de conduction se chevauchent, le niveau de Fermi est dans la bande de conduction. En conséquence, l’énergie à fournir à un électron pour l’extraire de la mer de Fermi et en faire un propagateur de courant est nulle. (b). Allure de la structure de bandes d’un isolant. Le gap est trop important pour être vaincu par agitation thermique : il est 10 fois plus important que dans un semi-conducteur. (c). Allure de la structure de bandes d’un semi-conducteur. Le gap est suffisamment faible pour autoriser le transfert d’un électron de la bande de valence à la bande de conduction par apport thermique d’énergie.

- ii. Le paquet d’ondes qui représente l’électron a une taille grande devant la constante de réseau a et petite devant la longueur d’onde du champ appliqué :

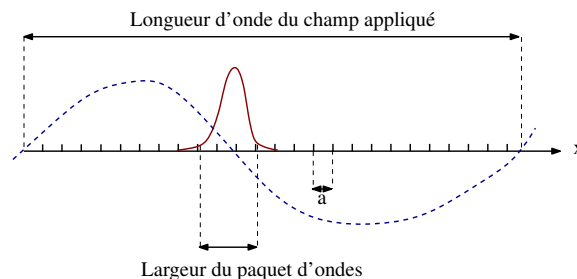


FIGURE 4.3 – Paquet d’ondes de Bloch, qui représente un électron se propageant dans un solide de constante de réseau a .

Ainsi, l’évolution des quantités définissant le paquet d’ondes est régie par les équations suivantes, qui sont une réécriture des équations classiques du mouvement, en tenant compte de la relation de De Broglie :

$$\begin{aligned}\dot{\vec{r}} &= \vec{v}_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \mathcal{E}_n}{\partial \vec{k}}(\vec{k}) \\ \hbar \dot{\vec{k}} &= -e[\vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{v}_n(\vec{k}) \times \vec{B}(\vec{r}, t)]\end{aligned}$$

Ces équations et les résultats qui en découlent seront valides dans la mesure où les champs extérieurs satisfont aux conditions³ :

$$\begin{aligned}eEa &\ll \frac{\mathcal{E}_{gap}^2(k)}{\mathcal{E}_F} \\ \hbar\omega_c &\ll \frac{\mathcal{E}_{gap}^2(k)}{\mathcal{E}_F},\end{aligned}$$

qui sont des conséquences du fait que le modèle est invalidé en l'absence d'un potentiel périodique, pour lequel on devrait retrouver le cas des électrons libres, ce qui veut donc dire que le potentiel périodique doit avoir une valeur minimale avant que le modèle ne puisse être appliqué.

Calcul des courants électrique et thermique

La contribution des électrons d'une bande aux courants électrique et thermique s'écrit :

$$\begin{aligned}j_{el} &= -e \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \vec{k}} \\ j_{th} &= \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \mathcal{E}(\vec{k}) \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \vec{k}},\end{aligned}$$

où l'intégrale porte sur les niveaux occupés dans la bande concernée. On précise qu'une bande entièrement pleine ne contribue pas au courant dans ce modèle, puisqu'on a négligé les transitions interbandes. Ce modèle permet d'expliquer par exemple l'effet Hall, ou encore la dynamique des électrons (et des trous) dans certains semi-conducteurs.

3. qui s'ajoutent aux conditions données dans les hypothèses du modèle

Travaux dirigés : Sujets

TD1 : Diffusion par des potentiels

Marche de potentiel

Considérons un potentiel du type $V(x) = V_0\Theta(x)$, avec Θ la fonction de Heaviside et $V_0 \geq 0$.

1.) Ecrire l'équation de Schrödinger dans les deux régions I et II , où respectivement $x < 0$ et $x > 0$. On introduira les vecteurs d'onde $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ et $q = \frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar}$.

2.) On considère le cas où $E > V_0$.

a) On peut mettre la solution sous la forme $\psi(x) = \Theta(-x)\psi_I(x) + \Theta(x)\psi_{II}(x)$ où

$$\begin{cases} \psi_I(x) = e^{ikx} + Re^{-ikx} & \text{si } x < 0 \\ \psi_{II}(x) = Te^{iqx} & \text{si } 0 < x. \end{cases}$$

Déterminer les amplitudes de réflexion et de transmission R et T .

b) Calculer le courant de probabilité dans les deux zones du potentiel.

3.) Considérons le cas où $E < V_0$. On introduit le vecteur d'onde $\kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}$.

a) Réécrire l'équation de Schrödinger.

b) Sous quelle forme se mettent les solutions? Déterminer les amplitudes R et T .

c) Calculer les modules $|R|^2$ et $|T|^2$. Commenter.

Effet Tunnel

On s'intéresse maintenant au mouvement en présence d'une barrière de potentiel carrée $V(x) = V_0\Theta(a - |x|)$.

La forme générale de la solution est

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & \text{si } x < -a \\ Ce^{-\kappa x} + De^{+\kappa x} & \text{si } -a < x < a \\ Fe^{ikx} + Ge^{-ikx} & \text{si } x > a \end{cases}$$

1.) Exprimer les coefficients A et B en fonction de C et D . On écrira le résultat sous forme matricielle

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = M(a) \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix}.$$

2.) En exprimant de même F et G en fonction de C et D , sous forme matricielle, trouver la relation matricielle suivante

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \mathcal{S}(k, \kappa) \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix},$$

où en définissant $\varepsilon = \frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}$ et $\eta = \frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa}$, $\mathcal{S}(k, \kappa)$ s'écrit comme suit

$$\begin{pmatrix} (\cosh(2\kappa a) + \frac{i\varepsilon}{2} \sinh(2\kappa a)) e^{2ika} & \frac{i\eta}{2} \sinh(2\kappa a) \\ -\frac{i\eta}{2} \sinh(2\kappa a) & (\cosh(2\kappa a) - \frac{i\varepsilon}{2} \sinh(2\kappa a)) e^{-2ika} \end{pmatrix}.$$

3.) Prenons une particule incidente venant de la gauche. Calculer l'amplitude de transmission $S(E) = F/A$. En déduire le coefficient de transmission $|S(E)|^2$. Quelle est la signification de ce coefficient ?

4.) En prenant la limite d'une barrière haute et large, montrer que le coefficient de transmission se réduit à

$$|S(E)|^2 \simeq \exp \left\{ -4 \sqrt{2m(V_0 - E)} \frac{a}{\hbar} \right\}.$$

5.) Comment généraliser le résultat précédent à une barrière de forme quelconque et continue ?

Puits de potentiel carrés

On considère un potentiel carré fini $V(x) = V_0 \Theta(|x| - a)$. On note I' la région où $x < -a$, I et II celles où $x > a$ et $-a < x < a$, respectivement. On introduit les vecteurs d'onde $\alpha = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$ et $\beta = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$.

On se place dans le cas où $E < V_0$. Le cas où l'énergie de la particule est supérieure à V_0 correspondrait à une modification de "l'indice optique" pour des phénomènes ondulatoires.

1.) Quelle est la forme complète des solutions dans chacune des zones ? Quelles solutions sont acceptables dans les zones I' et I ?

2.) En utilisant les conditions de continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée, montrer qu'on obtient deux relations valides séparément

$$\tan(\beta a) = \frac{\alpha}{\beta}, \quad \text{ou} \quad \cotan(\beta a) = -\frac{\alpha}{\beta}.$$

On obtient deux types de solutions : paires et impaires.

3.) Les solutions doivent aussi vérifier une autre relation assurant la quantification des énergies de la particule. Quelle est cette relation ?

4.) Comment détermine-t-on les états liés de la particule présente dans le puits fini ?

On considère maintenant un puits infini. On prend la limite où $V_0 \rightarrow \infty$. La particule est confinée dans la région II. Les zones I' et I deviennent impénétrables et $a \rightarrow \infty$. On dispose le puits entre 0 et $L = 2a$.

5.) Déterminer les niveaux d'énergie E_n dans ce puits infini et donner, en les normalisant, les fonctions d'ondes correspondantes.

6.) Comparer graphiquement les niveaux d'énergie et les fonctions d'ondes des puits fini et infini.

On considère enfin une particule dans un puits de potentiel infini à trois dimensions. La particule de masse m est donc astreinte à rester dans un volume que l'on prend cubique d'arête a .

7.) Comment peut-on étudier son comportement en utilisant les résultats précédents ? (Forme du potentiel.)

8.) Montrer que l'on peut mettre les états stationnaires sous la forme

$$\Psi_{n_x n_y n_z} = \psi_{n_x}(x)\psi_{n_y}(y)\psi_{n_z}(z).$$

Que peut-on dire des valeurs de l'énergie correspondant aux états propres ? Y a-t-il dégénérescence ?

9.) Déterminer la limite supérieure du nombre d'états possibles de quantité de mouvement appartenant à la couche $[p, p + dp]$. Quelle conclusion peut-on tirer sur le volume minimal occupé par un état dans "l'espace des phases" ?

TD2 : Oscillateur harmonique

Oscillateur harmonique à une dimension

Le modèle de l'oscillateur harmonique permet une première approche simple de nombreux phénomènes, tant classiques que quantiques. On propose dans ce paragraphe de retrouver certains résultats de la mécanique quantique. On considère un oscillateur harmonique de masse m et de pulsation caractéristique ω_0 . On notera x sa position et p le moment conjugué de x .

1.) Quel est l'hamiltonien \mathcal{H} de l'oscillateur harmonique classique ? Comment passer à la description quantique équivalente ?

2.) On préfère travailler avec les opérateurs réduits suivants :

$$\hat{X} = \sqrt{\frac{m\omega_0}{\hbar}} \hat{x}, \quad \hat{P} = \sqrt{\frac{1}{m\omega_0\hbar}} \hat{p}$$

Montrer que $[\hat{X}, \hat{P}] = iId.$, où $Id.$ est l'opérateur identité.

3.) On introduit les opérateurs \hat{a} et \hat{a}^\dagger par la relation :

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{X} + i\hat{P})$$

Vérifier $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = Id.$. Quelle est la signification physique de ces opérateurs ? Réécrire l'hamiltonien en fonction de \hat{a} et \hat{a}^\dagger .

4.) On définit l'état fondamental de l'oscillateur harmonique $|0\rangle$ comme l'état ne possédant pas d'excitation :

$$\hat{a}|0\rangle = 0$$

On a, par définition :

$$\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \quad \hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, n > 0$$

Montrer comment construire un état à n excitations (normé) à partir du fondamental.

5.) Montrer que les états $\{|n\rangle, n \in \mathbb{N}\}$ sont les états propres de $\hat{\mathcal{H}}$.

Préciser les énergies propres associées. Quelle signification attribuer à l'opérateur $\hat{a}^\dagger \hat{a}$?

États cohérents

On reprend l'étude de l'hamiltonien de l'exercice précédent. Un état cohérent $|\alpha\rangle$ est un état propre de l'opérateur annihilation :

$$\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle.$$

- i. Donner son expression dans la base propre de \mathcal{H} .
- ii. Dédurre de la question précédente l'évolution d'un état initial $|\alpha_0\rangle$. Conclusion.
- iii. On suppose que le système est dans l'état $|\alpha_0\rangle$ à $t = 0$. Calculer les quantités $\langle \hat{X}(t) \rangle$, $\langle \hat{P}(t) \rangle$ et $\langle \Delta X \rangle \langle \Delta P \rangle$.
- iv. Calculer $\langle \mathcal{H} \rangle$ et $\langle \Delta \mathcal{H} \rangle$. Interprétation?
- v. Montrer que dans la base position l'état cohérent $|\alpha(t)\rangle$ s'écrit :

$$\langle x|\alpha\rangle = \mathcal{N} \exp\left(\frac{ix\langle \hat{p} \rangle}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{m\omega_0(x-\langle \hat{x} \rangle)^2}{2\hbar}\right).$$

Mouvement cyclotron quantique

On étudie la mesure du mouvement cyclotron d'un électron. La particule est confinée dans un piège de Penning et couplée au rayonnement thermique, ce qui provoque des sauts quantiques entre les différents niveaux d'énergie. Dans tout le problème, on néglige les effets associés au spin de l'électron.

Le piège de Penning consiste en la supersposition d'un champ magnétique uniforme $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$ ($B > 0$) et d'un champ électrostatique qui dérive du potentiel $\Phi(\mathbf{r})$ dont le développement au voisinage de l'origine s'écrit :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \frac{M\omega_z^2}{4q}(2z^2 - x^2 - y^2).$$

Les quantités M et q ($q < 0$) représentent respectivement la masse et la charge de l'électron. La quantité positive ω_z a la dimension d'une pulsation. Dans tout ce problème, on posera $\omega_c = |q|B/M$ et on supposera que $\omega_z \ll \omega_c$.

Le piège de Penning en mécanique classique

On rappelle que la force agissant sur une particule chargée en mouvement dans un champ électromagnétique s'écrit $\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \wedge \mathbf{B})$.

- 1.) Vérifier que $\Phi(\mathbf{r})$ obéit à une équation de Laplace. Quelle est la forme d'une surface équipotentielle $\Phi(\mathbf{r}) = \text{Cte}$?
- 2.) Montrer que l'équation du mouvement classique de l'électron dans le piège s'écrit

$$\begin{aligned} \ddot{x} + \omega_c \dot{y} - \frac{\omega_z^2}{2}x &= 0 \\ \ddot{y} - \omega_c \dot{x} - \frac{\omega_z^2}{2}y &= 0 \\ \ddot{z} + \omega_z^2 z &= 0. \end{aligned}$$

3.) Quel est le mouvement selon l'axe z ?

4.) Pour étudier la composante du mouvement dans le plan xy , on pose $\alpha = x + iy$.

(a) Quelle est l'équation différentielle vérifiée par $\alpha(t)$?

(b) On cherche une solution de cette équation sous la forme $\alpha(t) = \alpha_0 e^{i\omega t}$. Montrer que ω est solution de l'équation :

$$\omega^2 - \omega_c \omega + \frac{\omega_z^2}{2} = 0.$$

(c) On note ω_d et ω_g les deux racines de cette équation avec $\omega_d > \omega_g$. Montrer que

$$\omega_d \simeq \omega_c, \quad \omega_g \simeq \frac{\omega_z^2}{2\omega_c}.$$

5.) On prend $B = 5,3T$, et $\omega_z/(2\pi) = 64\text{MHz}$.

(a) Montrer que le mouvement le plus général de l'électron dans le piège de Penning est la superposition de trois mouvements harmoniques.

(b) Calculer la fréquence de chacun de ces mouvements.

(c) Tracer l'allure de la projection sur le plan xy de la trajectoire classique de l'électron piégé, en supposant $\alpha_d \ll \alpha_g$ (les quantités positives α_d et α_g représentent les amplitudes des mouvements de pulsation ω_d et ω_g).

Le piège de Penning en mécanique quantique

On note $\hat{\mathbf{r}}$ et $\hat{\mathbf{p}}$ les opérateurs position et impulsion pour l'électron. Le hamiltonien décrivant le mouvement quantique de cet électron dans le piège de Penning s'écrit en négligeant les effets liés au spin

$$\hat{H} = \frac{1}{2M}(\hat{\mathbf{p}} - q\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}))^2 + q\Phi(\hat{\mathbf{r}}),$$

où le potentiel électrostatique $\Phi(\mathbf{r})$ est donné par l'expression ci-dessus. Pour le potentiel vecteur, on choisit la forme $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mathbf{B} \wedge \mathbf{r}/2$.

1.) Développer l'hamiltonien et montrer qu'il peut s'écrire $\hat{H} = \hat{H}_{xy} + \hat{H}_z$, où \hat{H}_{xy} ne fait intervenir que les opérateurs \hat{x} , \hat{p} , \hat{p}_x , \hat{p}_y , et \hat{H}_z ne fait intervenir que les opérateurs \hat{z} et \hat{p}_z . Peut-on trouver une base propre commune à \hat{H}_{xy} et \hat{H}_z ?

2.) On s'intéresse dans cette question au mouvement selon z . Rappeler sans démonstration :

(a) l'expression des opérateurs \hat{a}_z et \hat{a}_z^\dagger permettant d'écrire \hat{H}_z sous la forme $\hat{H}_z = \hbar\omega_z(\hat{N}_z + 1/2)$ avec $\hat{N}_z = \hat{a}_z^\dagger \hat{a}_z$ et $[\hat{a}_z^\dagger, \hat{a}_z] = 1$;

(b) les valeurs propres de \hat{N}_z et \hat{H}_z .

3.) On étudie maintenant le mouvement dans le plan xy sous l'effet du hamiltonien \hat{H}_{xy} . On pose $\Omega = \frac{\sqrt{\omega_c^2 - 2\omega_z^2}}{2}$. On introduit les deux opérateurs d'annihilation gauche et droit \hat{a}_d et \hat{a}_g :

$$\begin{aligned} \hat{a}_d &= \sqrt{\frac{M\Omega}{4\hbar}}(\hat{x} - i\hat{y}) + \frac{i}{\sqrt{4\hbar M\Omega}}(\hat{p}_x - i\hat{p}_y) \\ \hat{a}_g &= \sqrt{\frac{M\Omega}{4\hbar}}(\hat{x} + i\hat{y}) + \frac{i}{\sqrt{4\hbar M\Omega}}(\hat{p}_x + i\hat{p}_y) \end{aligned}$$

- (a) Montrer que $[\hat{a}_d, \hat{a}_d^\dagger] = [\hat{a}_g, \hat{a}_g^\dagger] = 1$.
 (b) Montrer que tout opérateur gauche commute avec tout opérateur droit, c'est-à-dire

$$[\hat{a}_d, \hat{a}_g] = 0 \quad [\hat{a}_d, \hat{a}_g^\dagger] = 0. \quad [\hat{a}_d^\dagger, \hat{a}_g] = 0 \quad [\hat{a}_d^\dagger, \hat{a}_g^\dagger] = 0 \quad (4.1)$$

- (c) Rappeler sans démonstration les valeurs propres de $\hat{N}_d = \hat{a}_d^\dagger \hat{a}_d$ et $\hat{N}_g = \hat{a}_g^\dagger \hat{a}_g$. Existe-t-il une base propre commune à \hat{N}_d et \hat{N}_g ?

- (d) Montrer que le hamiltonien \hat{H}_{xy} s'écrit

$$\hat{H}_{xy} = \hbar\omega_d(\hat{N}_d + 1/2) - \hbar\omega_g(\hat{N}_g + 1/2), \quad (4.2)$$

où les pulsations ω_d et ω_g ont été introduites précédemment.

- (e) En déduire les valeurs propres du hamiltonien \hat{H}_{xy} .

4.) On note $|\psi(t)\rangle$ l'état du système à l'instant t et on définit $A_d(t) = \langle \psi(t) | \hat{a}_d | \psi(t) \rangle$ et $A_g(t) = \langle \psi(t) | \hat{a}_g | \psi(t) \rangle$.

- (a) En utilisant le théorème d'Ehrenfest, calculer $\frac{dA_d}{dt}$ et $\frac{dA_g}{dt}$.

(b) Intégrer ces équations et en déduire la position moyenne de l'électron ($\langle x \rangle_t$, $\langle y \rangle_t$) dans le plan xy . On posera $A_d(0) = \rho_d e^{-i\phi_d}$ et $A_g(0) = \rho_g e^{i\phi_g}$, où ρ_d et ρ_g sont des nombres réels positifs.

(c) Montrer que l'évolution temporelle de la position moyenne de l'électron $\langle \mathbf{r} \rangle_t$ est semblable à l'évolution classique trouvée dans la question 2.5.).

5.) On note $|\phi_0\rangle$ l'état propre de \hat{H} associé à la valeur propre 0 pour chacun des trois opérateurs \hat{N}_d , \hat{N}_g et \hat{N}_z .

(a) Déterminer la fonction d'onde $\phi_0(\mathbf{r})$ correspondante (on ne cherchera pas à normaliser le résultat).

(b) En reprenant les valeurs numériques de la question 2.1.5.), évaluer l'extension spatiale de $\phi_0(\mathbf{r})$.

6.) L'expérience est faite pour des températures T variant entre 0,1 K et 4 K. Comparer l'énergie thermique caractéristique $k_B T$ à chacun des quanta d'énergie des mouvements cyclotron, axial et magnétron (associés respectivement à \hat{N}_d , \hat{N}_z et \hat{N}_g). Pour le(s)quel(s) de ce(s) mouvement(s) le caractère discret du spectre d'énergie joue-t-il un rôle important ?

TD3 : Physique statistique et mécanique quantique

Oscillateur harmonique à une dimension en équilibre thermodynamique à la température T

1. Dans le cadre de la statistique de Maxwell-Boltzmann (ensemble canonique), comment s'exprime, à la température T , la probabilité d'une valeur E_n de l'énergie dégénérée g_n fois? Définir la fonction de partition Z .
2. Soit un oscillateur harmonique à une dimension de pulsation propre ω . Montrer que sa fonction de partition s'écrit

$$Z = \frac{2}{\sinh(\beta \hbar \omega / 2)}. \quad (4.3)$$

3. En déduire l'énergie moyenne statistique $\langle E \rangle$ de cet oscillateur

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}. \quad (4.4)$$

Etudier la variation de $\langle E \rangle$ avec la température.

Application de l'oscillateur harmonique : vibrations thermiques des atomes d'un solide

1. Montrer que l'énergie moyenne d'un oscillateur harmonique à trois dimensions est le triple de celle d'un oscillateur à une dimension.
2. Un solide comportant N atomes est considéré, du point de vue thermique, comme un ensemble de N oscillateurs vibrant indépendamment les uns des autres autour de leur position d'équilibre avec la même pulsation (Modèle d'Einstein). Quelle est la relation entre l'énergie interne U de ce solide et l'énergie moyenne d'un oscillateur à 1 dimension? Donner des expressions approchées pour les régimes où $k_B T \ll \hbar \omega$ et $k_B T \gg \hbar \omega$.
3. Calculer la capacité calorifique C_v du solide et représenter graphiquement sa variation en fonction de la température. En déduire son expression dans les régimes de haute et basse températures.

Que peut-on dire à partir de l'équipartition de l'énergie?

4. Quelles sont les insuffisances de ce modèle?

Rayonnement du corps noir

Un rayonnement électromagnétique est piégé dans une cavité cubique de volume V . Les pulsations autorisées dans la cavité sont quantifiées par trois entiers m, n, l tel que

$$\omega_{mnl}^2 = c^2 \left(\left(\frac{m\pi}{L} \right)^2 + \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 + \left(\frac{l\pi}{L} \right)^2 \right). \quad (4.5)$$

Il s'agit des modes propres de la cavité.

1. Pour des longueurs d'onde très petites devant les dimensions de la cavité, de très nombreux modes ont des fréquences très voisines. On définit alors la densité de modes $\mathcal{N}(\nu)$, de telle sorte que le nombre de modes de fréquence comprise entre ν et $\nu + d\nu$ est $dN = \mathcal{N}(\nu)d\nu$. Montrer que la densité de modes s'écrit

$$\mathcal{N}(\nu) = V \frac{8\pi\nu^2}{c^3}. \quad (4.6)$$

Chacun des modes constitue un degré de liberté du champ électromagnétique. On suppose que le champ EM peut être en équilibre thermodynamique avec un thermostat de température T .

2. Calculer la densité spectrale d'énergie électromagnétique contenue dans la cavité $U(\nu)$. Que remarquez-vous?

3. Que vaut l'énergie totale contenue dans la cavité?

Nous avons obtenu la formule de Rayleigh-Jeans pour $U(\nu)$, valable uniquement à basse fréquence. Si on veut considérer des effets à haute fréquence, il faut utiliser la mécanique quantique. D'après l'hypothèse des quanta formulée par Planck, le champ électromagnétique doit être considéré comme constitué de photons. Le champ contenu dans la cavité est déterminé par le nombre de photons présents dans chaque mode.

4. Si un mode de fréquence ν contient n photons, quelle est l'énergie contenue dans ce mode?

5. À l'équilibre thermique, quelle est la probabilité de trouver n photons dans le mode de fréquence ν ?

6. En déduire que l'énergie moyenne du mode de fréquence ν est

$$\mathcal{E}(\nu) = h\nu \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1}. \quad (4.7)$$

7. Calculer la densité spectrale d'énergie. Montrer qu'aux basses fréquences on retrouve la loi de Rayleigh-Jeans. Calculer l'énergie totale. Que constatez-vous?

8. On définit la densité volumique d'énergie

$$u(T) = \frac{1}{V} \int_0^\infty U(\nu) d\nu. \quad (4.8)$$

Pourquoi est-il raisonnable de définir cette quantité? Comment la densité volumique d'énergie dépend-elle de T ?

Phonons et chaleur spécifique des solides

On considère un solide constitué par N atomes de masse m formant un cristal à trois dimensions, de pas de réseau a . On se place dans l'approximation harmonique, c'est-à-dire qu'on se restreint aux oscillations des atomes de faible amplitude par rapport à leur position d'équilibre. L'étude des N atomes, constituant un système d'oscillateurs couplés, peut se ramener, grâce à l'introduction de variables normales, à celle d'un système de $3N$ oscillateurs harmoniques indépendants, les modes normaux de vibration.

Comme le nombre d'oscillateurs indépendants reste toujours égal à $3N$, le comportement de la chaleur spécifique à haute température, c'est-à-dire dans le domaine classique, est le même que dans le modèle d'Einstein : on retrouve la loi de Dulong-Petit. Mais le comportement à basse température va être très différent. Cela n'est pas vraiment surprenant, car dans le modèle d'Einstein on a une pulsation unique et un minimum d'énergie (gap), alors que dans notre situation on a un spectre de pulsations ω possibles.

En utilisant des conditions aux limites périodiques, on trouve la relation de dispersion suivante

$$\omega_\lambda(\vec{q}) = 2\sqrt{\frac{K_\lambda}{m}} \left| \sin\left(\frac{|\vec{q}|a}{2}\right) \right|. \quad (4.9)$$

À noter que λ est un indice lié à la polarisation. Il existera trois branches dans les relations de dispersion : une longitudinale et deux transversales.

L'énergie d'un état quantique du système sera donnée par

$$E = -V_0 + \sum_{\vec{q}, \lambda} \hbar\omega_\lambda(\vec{q}) \left(n_\lambda(\vec{q}) + \frac{1}{2} \right). \quad (4.10)$$

1. Calculer la fonction de partition $Z = \sum_{\{n_\lambda(\vec{q})\}} e^{-\beta E(n(\vec{q}))}$ du système, où la somme porte sur tous les états quantiques. On désigne par q le couple (\vec{q}, λ) , et on réintroduira les polarisations quand on fera l'approximation de Debye.

2. Calculer l'énergie libre $F = -k_B T \ln Z$.

3. Montrer que l'énergie moyenne $\langle E \rangle$ s'écrit

$$\langle E \rangle = -V_0 + E_0 + \sum_q \frac{\hbar\omega_q e^{-\hbar\omega_q/k_B T}}{1 - e^{-\hbar\omega_q/k_B T}}. \quad (4.11)$$

4. Pour calculer l'énergie, on introduit la densité de modes normaux $g(\omega)$ tel que $d\mathcal{N} = g(\omega)d\omega$ désigne le nombre de modes compris dans la bande $[\omega, \omega + d\omega]$. On calculera cette densité à la question suivante. Quelle condition doit-elle vérifier ? Réécrire l'énergie avec cette densité.

5. On se place dans le domaine des basses températures. Déterminer la densité de modes en prenant en compte les différentes polarisations (branches) et en utilisant l'approximation de Debye, que l'on définira et justifiera.

6. Déterminer l'énergie moyenne dans cette approximation. On utilisera l'intégrale

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}.$$

7. Calculer, toujours dans cette approximation, la chaleur spécifique C_v .
8. Que se passe-t-il aux hautes températures ?

Le cas des métaux

Dans le cas des métaux, les propriétés du gaz d'électrons influent non seulement sur les propriétés de conduction du courant, mais aussi sur les propriétés thermiques. Ainsi, en ce qui concerne la chaleur spécifique, le gaz d'électrons sera responsable de l'apparition d'une contribution supplémentaire qu'on se propose d'évaluer.

9. Trouver l'expression et donner la signification de la densité d'états $g(\epsilon)$ d'un ensemble de N électrons libres.
10. Donner l'expression de l'énergie interne par unité de volume et de la densité électronique sous la forme d'une intégrale sur l'énergie. On notera $f(\epsilon)$ la fonction de Fermi-Dirac.
11. Pour une température T faible devant la température de Fermi T_F , l'intégrale d'une quantité $H(\epsilon)$ sur l'ensemble des énergies possibles est donné avec une bonne approximation par le développement de Sommerfeld (μ est le potentiel chimique) :

$$\int_{-\infty}^{\infty} H(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \simeq \int_{-\infty}^{\mu} H(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 H'(\mu).$$

- (a) Justifier que ce développement est utilisable aux températures usuelles.
 - (b) L'appliquer à l'énergie interne par unité de volume et à la densité électronique. Utiliser cette dernière pour trouver l'expression du potentiel chimique.
12. Donner finalement l'expression de l'énergie interne par unité de volume. En déduire la contribution électronique à la chaleur spécifique.

TD4 : Théorie des perturbations

Théorie des perturbations indépendantes du temps

NH₃ en champ extérieur

On cherche à retrouver par la théorie des perturbations le résultat obtenu en cours sur le comportement de la molécule d'ammoniac en champ électrique extérieur.

- 1.) Donner l'expression de la perturbation dans la base $\{|\Psi_D\rangle, |\Psi_G\rangle\}$. Trouver son expression dans la base propre en l'absence de champ $\{|\Psi_S\rangle, |\Psi_A\rangle\}$.
- 2.) Trouver les énergies et états propres à l'ordre 1 en champ électrique.
- 3.) Trouver les énergies propres à l'ordre 2.
- 4.) Résoudre exactement le problème en diagonalisant directement la matrice représentant l'hamiltonien dans la base $\{|\Psi_S\rangle, |\Psi_A\rangle\}$.

Correction relativiste à l'oscillateur harmonique

On considère un oscillateur harmonique unidimensionnel de pulsation caractéristique ω_0 . On se pose la question de la nécessité de prendre en compte les corrections relativistes au terme cinétique.

- 1.) Comment s'expriment les niveaux d'énergie de l'oscillateur non perturbé?
- 2.) Donner l'expression relativiste de l'énergie, et en faire un développement au deuxième ordre en l'énergie cinétique.
- 3.) On souhaite maintenant connaître l'influence de la perturbation à l'énergie cinétique sur les niveaux d'énergie.
Exprimer et évaluer la correction au premier ordre aux niveaux d'énergie.

Perturbations dépendant du temps

Le cours et les TD se sont cantonnés jusqu'ici aux perturbations stationnaires. Se pose également la question de l'effet d'une perturbation dépendant du temps sur un système. Les perturbations indépendantes du temps sont responsables d'une modification du spectre (i.e. une modification des états stationnaires), alors que les perturbations dépendant du temps sont responsables, elles, de transitions entre niveaux d'énergie. L'étude de ce type de problème est cruciale en physique atomique, par exemple, puisqu'elle permet d'expliquer les effets du couplage atome-champ.

Cette deuxième partie se propose retrouver la règle d'or de Fermi, qui donne une probabilité de transition sous l'effet d'une perturbation, avant de l'illustrer.

Règle d'or de Fermi

On considère un système décrit par un hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}$. Celui-ci s'écrit comme la somme d'un hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_0$, dont on connaît les énergies et états propres $\{E_i, |\psi_i\rangle\}$, et d'une perturbation $\hat{\mathcal{V}}(t)$.

On cherche une solution approchée à l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi\rangle}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}} |\Psi\rangle.$$

De manière générale, on écrit un vecteur d'état $|\Psi\rangle$ en le décomposant sur la base propre des états propres non perturbés :

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_k c_k(t) |\Psi_k\rangle$$

- 1.) Traduire l'équation de Schrödinger en une équation différentielle sur les c_k .
- 2.) Comment ces coefficients évoluent-ils en l'absence de la perturbation $\hat{\mathcal{V}}(t)$?
- 3.) On note

$$c_k(t) = a_k(t) \exp\left(-i \frac{E_k t}{\hbar}\right).$$

Écrire l'équation vérifiée par les $a_k(t)$. On notera $V_{nk} = \langle \Psi_k | \hat{\mathcal{V}}(t) | \Psi_n \rangle$ et $\hbar\omega_{nk} = E_n - E_k$. Ainsi, le développement perturbatif à l'ordre $(p+1)$ s'écrit :

$$i\hbar \frac{da_k^{(p+1)}}{dt} \simeq \sum_l a_l^{(p)} V_{kl} e^{i\omega_{kl}t}.$$

- 4.) On suppose qu'à l'instant initial le système se trouve dans l'état $|\Psi_N\rangle$: $a_k^{(0)}(t) = \delta_{Nk}$. Trouver $a_k^{(1)}(t)$ sous la forme d'une intégrale.
- 5.) On suppose que $\hat{\mathcal{V}}(t)$ est nulle si $t < 0$ et indépendante du temps pour $t > 0$. Montrer qu'alors la probabilité pour le système de subir une transition de l'état N vers l'état k vaut :

$$P_k(t) = \frac{4|V_{kN}|^2}{\hbar^2} \left(\frac{\sin(\omega_{kN}t/2)}{\omega_{kN}} \right)^2$$

- 6.) Le taux moyen de transition de l'état N vers l'état k vaut :

$$w_k = P_k(t)/t$$

Représenter graphiquement $w_k(t, \omega)$ en fonction de ω et expliquer comment retrouver la conservation de l'énergie aux temps longs.

Cas général

Dans ce cas, le nombre d'états accessibles autour de l'état k est :

$$dn = \rho(k) dE_k,$$

où $\rho(k)$ est la densité d'états et $E_k = \hbar\omega_{Nk}$. On suppose que ρ et V_{kN} varient lentement autour de E_k .

La quantité pertinente est le taux total de transition vers des états proches de k :

$$W_k(t) = \frac{1}{t} \sum_{k_1 \text{ autour de } k} P_{k_1}(t)$$

7.) En approchant la somme par une intégrale dont on étendra les bornes à l'infini, montrer :

$$W_k(t) = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{kN}|^2 \rho(k)$$

Extrait Ep. C 2009 : couplage d'un état discret à un continuum large

Cette partie va permettre de voir les effets du couplage d'un niveau isolé à un continuum. On examinera la transition vers une situation de couplage fort, dans laquelle le niveau résonant se trouve couplé à deux niveaux discrets.

Couplage à un continuum large

On considère un système dont l'évolution est régie par un hamiltonien H_0 . Ce système comporte un état discret $|i\rangle$ d'énergie $\hbar\omega_i$ et un quasi-continuum d'états $|k\rangle$ d'énergies $\hbar\omega_k = \hbar\omega_i + k\epsilon$, avec k entier relatif. L'écart en énergie entre 2 états consécutifs ϵ est très petit, de sorte que l'ensemble des états $|k\rangle$ peut être considéré comme un continuum de densité constante $\rho(\hbar\omega) = \rho_0 = 1/\epsilon$.

On considère une faible perturbation H_1 couplant l'état discret et le continuum :

$$\langle k|H_1|i\rangle = \nu(1 - \delta_{k,i}), \nu \in \mathbb{C}.$$

Le système est initialement dans l'état $|i\rangle$. On écrit le vecteur d'état du système au cours du temps comme suit :

$$|\Psi(t)\rangle = c_i(t)e^{-i\omega_i t}|i\rangle + \sum_k c_k(t)e^{-i\omega_k t}|k\rangle.$$

- 1.) Écrire les équations différentielles vérifiées par $c_i(t)$ et $c_k(t)$.
- 2.) Montrer que $c_i(t)$ vérifie :

$$\frac{dc_i(t)}{dt} = -\frac{\Gamma}{2}c_i(t).$$

Exprimer Γ en fonction de ν et ρ_0 . En déduire la probabilité $P(t)$ de trouver le système dans l'état $|i\rangle$ au temps t , et la durée de vie du système initialement préparé dans l'état $|i\rangle$.

- 3.) On se place dans le cas $t \ll 1/\Gamma$. Montrer que la probabilité de transition par unité de temps p vaut Γ , et faire le lien avec la règle d'or de Fermi.
- 4.) Montrer que l'amplitude de probabilité $c_k(t)$ s'écrit :

$$c_k(t) = \frac{\nu}{\hbar} \frac{1 - e^{-\Gamma t/2} e^{i(\omega_k - \omega_i)t}}{\omega_k - \omega_i + i\Gamma/2}.$$

- 5.) On suppose maintenant $t \gg 1/\Gamma$. Trouver la probabilité dP de trouver le système à l'énergie $\hbar\omega_k$ à $d(\hbar\omega_k)$ près au temps t . Justifier la forme de la raie spectrale d'émission d'un atome à deux niveaux au repos. Préciser la valeur de la largeur de la raie.

Transition couplage faible - couplage fort

On reprend les mêmes notations. On suppose toujours que le système est dans l'état $|i\rangle$ à $t = 0$. On suppose maintenant que le continuum a une densité d'états en énergie de la forme :

$$\rho(\hbar\omega) = \rho_0 \frac{\gamma^2}{\gamma^2 + 4(\omega - \omega_i)^2}.$$

1.) Montrer que l'équation régissant l'évolution de $c_i(t)$ est :

$$\frac{d^2 c_i(t)}{dt^2} + \frac{\gamma}{2} \frac{dc_i(t)}{dt} + \frac{\gamma\Gamma}{4} c_i(t) = 0.$$

2.) Montrer que la $\frac{dc_i(t)}{dt}$ s'annule à $t = 0$.

3.) Cas du couplage faible. Donner la forme des solutions dans le cas $\Gamma < \gamma/4$, et montrer que dans le cas $\Gamma \ll \gamma/4$, on retrouve aux temps longs le résultat de la partie précédente pour $c_i(t)$.

4.) Cas du couplage fort.

a. Donner la forme des solutions dans le cas $\Gamma > \gamma/4$. Dans la suite, on se place dans le cas d'un continuum étroit : $\Gamma \gg \gamma/4$.

b. Donner l'expression de $c_i(t)$ et de la probabilité $P(t)$ à l'ordre le plus bas .

c. Exprimer en fonction de γ et Γ la pulsation Ω et le coefficient d'amortissement des oscillations.

d. Montrer que $\Omega = \frac{2|v|}{\hbar} \sqrt{N}$. Que représente N ? Comparer avec le résultat attendu dans le cas du couplage de $|i\rangle$ à un état unique.

5.) Le continuum de densité d'états représente la densité spectrale du mode à un photon d'une cavité. L'élargissement de ce mode est lié à sa durée de vie finie. L'état discret représente l'état excité atomique, de durée de vie beaucoup plus longue que celle du photon.

a. L'obtention de sources de photons uniques de taux de répétition élevé nécessite de réduire fortement le temps de vie radiatif du système atomique. Montrer que, en régime de couplage faible, le couplage du système atomique avec la cavité permet de réduire fortement ce temps de vie radiatif.

b. Dans le régime de couplage fort, préciser de quelle manière la largeur des pics de transmission est modifiée. Discuter l'origine physique de ce phénomène.

Travaux dirigés : Corrigés

TD1 : Diffusion par des potentiels

Marche de potentiel

Dans le cas d'un potentiel 1D discontinu en $x = a$, l'intégration de l'équation de Schrödinger autour de la discontinuité (méthode analogue à celle utilisée en électromagnétisme pour trouver les conditions de passage du champ) donne que la fonction d'onde et sa dérivée sont continues en $x = a$.

- 1.)
- I : $\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\Psi = -k^2\Psi$
- II : $\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2}\Psi = -q^2\Psi$ lorsque $E > V_0$
- 2.) Dans le cas $E > V_0$, les deux équations de Schrödinger sont celles de 2 oscillateurs harmoniques. Elles admettent donc des solutions oscillantes. Ici, ce sont des ondes planes dont le vecteur d'onde dépend de la région.

Dans I : L'onde totale est la superposition de l'onde incidente (venant de la gauche) d'amplitude 1 (sans perte de généralité) et d'une onde réfléchie.

Dans I : Onde transmise uniquement.

D'où la forme de la solution proposée. On laisse de côté la partie temporelle des solutions : on s'intéresse au problème stationnaire.

a.) Les conditions de continuité donnent les coefficients de réflexion et de transmission :

$$R = \frac{k - q}{k + q} \quad \text{et} \quad T = \frac{2k}{k + q}.$$

b.) Calcul du courant de probabilité.

L'existence d'un courant de probabilité est liée à la conservation de la norme de l'état du système au cours de l'évolution (on ne perd pas d'information) :

$$\frac{d}{dt} \left(\int |\Psi|^2 \right) = 0.$$

Cette conservation globale donne lieu à une équation locale de conservation :

$$\partial_t |\Psi|^2 + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0. \quad \text{Que vaut } \vec{j}?$$

On a :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = -\partial_t |\Psi|^2 = -[(\partial_t \Psi^*)\Psi + \Psi^*(\partial_t \Psi)] \quad (4.12)$$

$$\partial_t \Psi = \frac{i\hbar}{2m} \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \Psi) - \frac{i}{\hbar} V \Psi \quad (4.13)$$

$$\partial_t \Psi^* = -\frac{i\hbar}{2m} \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \Psi^*) - \frac{i}{\hbar} V \Psi^*. \quad (4.14)$$

La somme des deux dernières équations et l'utilisation de la formule $\vec{\nabla} \cdot (A\vec{B}) = A\vec{\nabla} \cdot B + (\vec{\nabla}A)(\vec{\nabla}B)$ permettent d'identifier \vec{j} :

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2mi} \left[\Psi^*(\vec{\nabla}\Psi) - (\vec{\nabla}\Psi^*)\Psi \right].$$

L'application de ce résultat dans les régions I. et II. donne :

$$\begin{aligned} \vec{j}_I(x) &= \frac{\hbar k}{m}(1 - |R|^2)\hat{x} = \vec{j}_{In} - \vec{j}_{Ref} \\ \vec{j}_{II}(x) &= \frac{\hbar q}{m}|T|^2\hat{x} = \vec{j}_{Trans}. \end{aligned}$$

On peut maintenant avoir accès aux coefficients de diffusion en énergie :

$$\begin{aligned} r &= \frac{|j_{Ref}|}{|j_{In}|} = |R|^2 \\ t &= \frac{|j_{Trans}|}{|j_{In}|} = |T|^2 \frac{q}{k}. \end{aligned}$$

Quelques remarques sur ces résultats :

- i. Une particule classique ne se réfléchirait pas, puisqu'elle n'a pas de comportement ondulatoire. Le cas $E > V_0$ correspond en électromagnétisme au passage d'une onde entre deux milieux d'indices différents.
- ii. Conservation du nombre de particules et non-accumulation à l'interface :

$$\begin{aligned} j_I &= j_{II} \\ \vec{j}_{In} &= \vec{j}_{Ref} + \vec{j}_{Trans}. \end{aligned}$$

3.)

a.) Dans le cas $E < V_0$, les équations de Schrödinger dans les régions I. et II. s'écrivent :

$$\begin{aligned} \text{I: } \frac{d^2\Psi}{dx^2} &= -\frac{2mE}{\hbar^2}\Psi = -k^2\Psi \\ \text{II: } \frac{d^2\Psi}{dx^2} &= -\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}\Psi = \kappa^2\Psi \end{aligned}$$

b.) Dans la région II., $\Psi_{II}(x) = Te^{-\kappa x}$.

À nouveau, on trouve les coefficients de diffusion à l'aide des conditions de continuité :

$$R = \frac{k - i\kappa}{k + i\kappa} \quad \text{et} \quad T = \frac{2k}{k + i\kappa}.$$

c.) On trouve $|R|^2 = 1$. De fait, $|T|^2 = 0$ avec la conservation de l'énergie. Ceci est lié à l'impossibilité d'établir un flux permanent de particules dans la région II. Les particules ont une amplitude de probabilité non-nulle de pénétrer dans la région interdite, mais le courant de probabilité associé est nul : $j_{II} = 0$.

L'allure de la densité de probabilité dans les cas $E > V_0$ et $E < V_0$ est donnée dans 4.3.2.

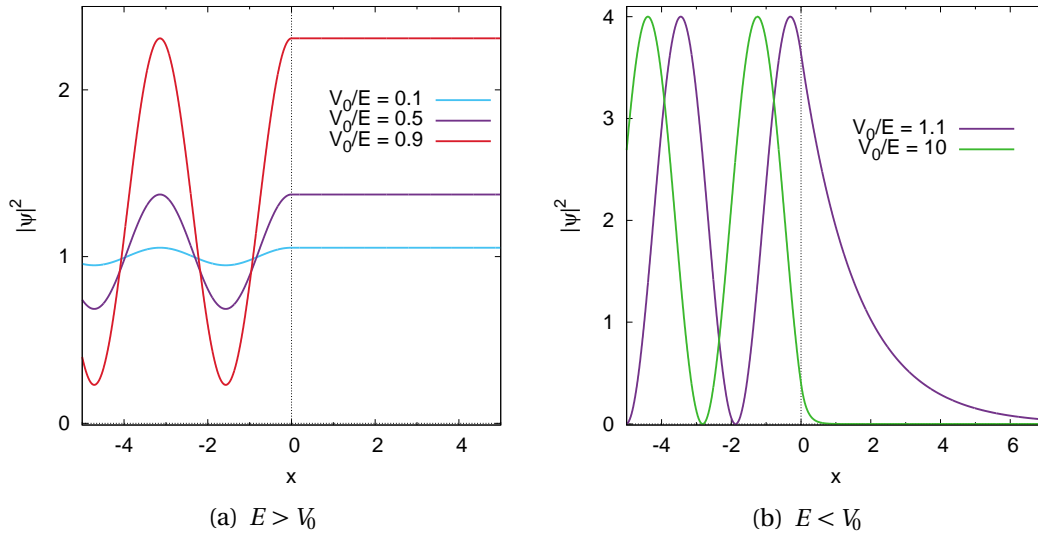


FIGURE 4.4 – Dans le cas $E > V_0$, l'amplitude des oscillations est paramétrée par le ratio E/V_0 , ce qui n'est plus le cas dans la figure de droite, où $E < V_0$. Dans le premier cas, on a également une densité de probabilité constante dans la région de la marche, alors qu'elle est exponentiellement amortie dans le cas $E < V_0$.

NB : Dans la région bornée correspondant à la marche, on garde les deux solution exponentielles.

1.) Même procédé qu'avec la marche de potentiel : les conditions de continuité donnent les coefficients de passage. Dans le cas de la barrière de potentiel, on aboutit en utilisant les conditions de passage pour la fonction d'onde et sa dérivée en $x = -a$ au système matriciel suivant :

$$\begin{pmatrix} e^{-ika} & e^{ika} \\ ike^{-ika} & -ike^{ika} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{\kappa a} & e^{-\kappa a} \\ -\kappa e^{\kappa a} & \kappa e^{-\kappa a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix},$$

qu'on réécrit $J(a) \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = N(a) \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix}$.

On a donc $M(a) = J^{-1}(a) \cdot N(a)$, ce qui donne :

$$M(a) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} (1 + i\kappa/k)e^{(\kappa+ik)a} & (1 - i\kappa/k)e^{(-\kappa+ik)a} \\ (1 - i\kappa/k)e^{(\kappa-ik)a} & (1 + i\kappa/k)e^{-(\kappa+ik)a} \end{pmatrix}.$$

2.) Les condition de continuité en $x = +a$ donnent le lien entre C,D et F,G :

$$\begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = M(-a) \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix}.$$

Ainsi, on a l'expression matricielle de $\mathcal{S}(k, \kappa)$:

$$\mathcal{S}(k, \kappa) = M(a) \cdot M^{-1}(-a),$$

ce qui donne l'expression proposée, une fois précisée l'expression de $M^{-1}(-a)$:

$$M^{-1}(-a) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} (1 + i\kappa/k)e^{(\kappa+ik)a} & -(1 - i\kappa/k)e^{(\kappa-ik)a} \\ (1 + i\kappa/k)e^{(-\kappa+ik)a} & (1 - i\kappa/k)e^{-(\kappa+ik)a} \end{pmatrix}.$$

3.) Pour une particule incidente de la gauche uniquement, $G = 0$.

On obtient alors :

$$\begin{cases} A = F(ch(2\kappa a) + i\frac{\epsilon}{2}sh(2\kappa a))e^{2i\kappa a} \\ B = -i\frac{\eta}{2}Fsh(2\kappa a), \end{cases}$$

puis l'amplitude de transmission :

$$\mathcal{S}(E) = \frac{F}{A} = \frac{e^{-2i\kappa a}}{ch(2\kappa a) + i\frac{\epsilon}{2}sh(2\kappa a)}.$$

Le module au carré de l'expression précédente donne la probabilité pour une particule d'énergie E de traverser la barrière :

$$|\mathcal{S}(E)|^2 = \frac{1}{1 + (1 + \frac{\epsilon^2}{4})sh^2(2\kappa a)}.$$

4.) Le cas limite d'une barrière haute et large correspond à $V_0 \gg E$ et $a \gg 1/\kappa$.

Dans cette limite, le coefficient de transmission se réécrit :

$$|\mathcal{S}(E)|^2 \simeq e^{-4\sqrt{2m(V_0-E)}a/\hbar}.$$

→ On constate que la probabilité de traverser la barrière est non-nulle : ceci est la manifestation de l'effet tunnel.

5.) Cas d'une barrière continue.

On modélise le potentiel continu comme une superposition de N barrières d'épaisseur δx ($\leftrightarrow 2a$). Dans ce cas, la probabilité de traverser l'ensemble de la barrière continue est le produit des probabilités de traverser chacune des barrières (cf. probabilités conditionnelles) :

$$|\mathcal{S}(E)|^2 = \prod_{i=1}^N \exp(-\sqrt{2m(V(x_i) - E)}\delta x/\hbar), \quad x_i = a + i(b-a)/N.$$

Cette expression devient, dans la limite $N \rightarrow \infty$:

$$|\mathcal{S}(E)|^2 = \exp(-2 \int_a^b \sqrt{2m(V(x) - E)}dx/\hbar).$$

Puits de potentiel carrés

1.) Les solutions non-admissibles sont celles qui divergent en $\pm\infty$. Une fois retirées, la fonction d'onde dans les différentes régions s'écrit :

$$\begin{aligned} \Psi_{I'}(x) &= A_1 e^{\alpha x}, & \alpha &= \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \\ \Psi_{II}(x) &= B_1 \sin \beta x + B_2 \cos \beta x & \beta &= \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \\ \Psi_I(x) &= C_1 e^{-\alpha x}. \end{aligned}$$

2.) Les conditions de continuité en $x = \pm a$ pour la fonction d'onde et sa dérivée donnent les deux conditions suivantes :

$$\tan(\beta a) = \frac{\alpha}{\beta}, \tag{4.15}$$

ou

$$\cotan(\beta a) = -\frac{\alpha}{\beta}. \quad (4.16)$$

Ces deux équations sont incompatibles : elles ne peuvent pas être vérifiées simultanément. Si on choisit la première, on obtient des solutions impaires. Privilégier la deuxième revient à choisir des solutions paires.

3.) Les conditions sur les solutions donnent les valeurs admissibles pour α , et donc pour l'énergie. De plus, on vérifie la condition suivante :

$$(\beta a)^2 + (\alpha a)^2 = \frac{2ma^2V_0}{\hbar^2}. \quad (4.17)$$

Cette équation est celle d'un cercle dans le plan $(\alpha a, \beta a)$.

4.) Les intersections de ce cercle avec les courbes données par les deux conditions donnent les valeurs admissibles de α :

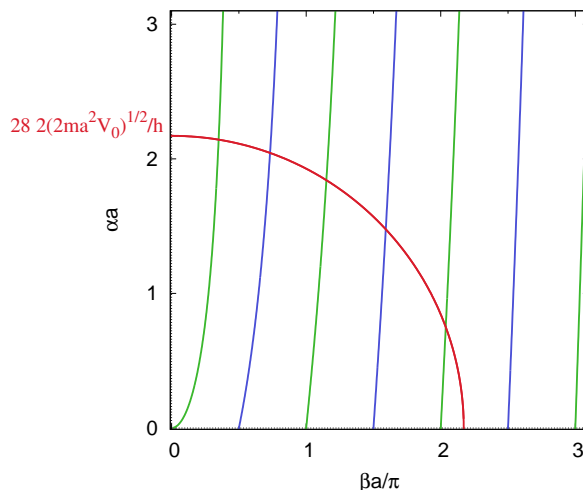


FIGURE 4.5 – L'intersection du cercle d'équation (4.17) (en rouge) et des deux courbes correspondant aux conditions (4.15) (en vert) et (4.16) (en bleu) donnent les solutions admissibles pour le pb. du puits carré.

Pour a fixé, le nombre de solutions admissibles dépend de V_0 . Si la profondeur du puits (ie V_0) augmente, alors le nombre de solutions permises augmente aussi.

5.) Puits infini :

Dans ce cas, la fonction d'onde s'exprime sous la forme :

$$\begin{aligned} \Psi(x) &= 0 \text{ si } x < 0 \text{ ou } x > 2a \\ &= B_1 \sin \beta x + B_2 \cos \beta x \text{ sinon} \end{aligned}$$

En imposant $\Psi(0) = 0$, on a directement $B_2 = 0$. On est en présence de solutions impaires : seule la condition (4.16) s'applique. Celle-ci impose :

$$\sin \beta L = 0 \Rightarrow E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}, \quad n > 0.$$

NB : Ici, la quantification des énergies est liée à la structure d'onde stationnaire de la fonction d'onde. Pour calculer le coefficient manquant, on utilise la condition de normalisation :

$$\int_0^L |\Psi_n|^2 = 1 \Rightarrow \Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right).$$

6.)

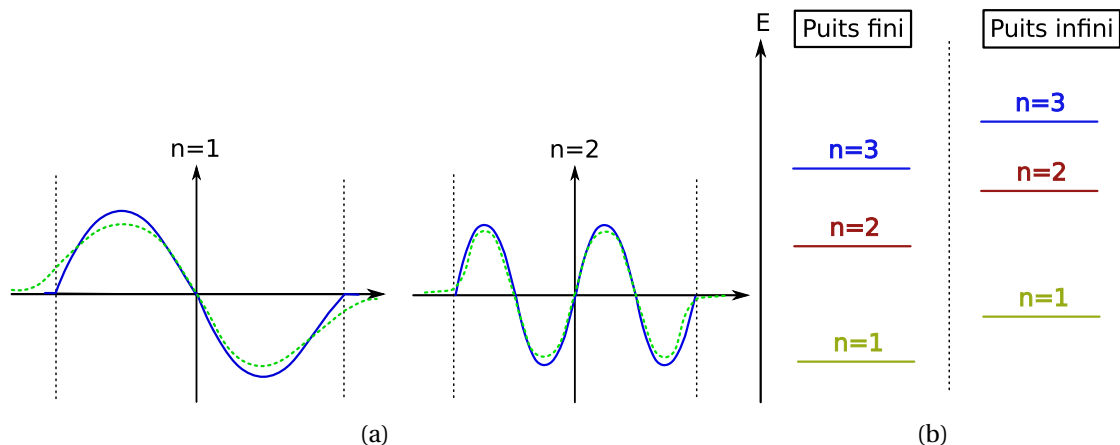


FIGURE 4.6 – (a) Allures des fonctions d'ondes pour le puits infini (en traits pleins bleus) et le puits fini (en pointillés verts) pour $n = 1, 2$. Les deux types de fonctions ont des propriétés similaires. Toutefois, celles du puits fini ont un support plus étendu. (b) Comparaison des comportements des niveaux d'énergie. Les valeurs de E_n pour le puits infini sont supérieures pour le puits infini. On peut s'en convaincre qualitativement en utilisant le graphe précédent, qui donne les valeurs admissibles de α .

7.)

$$\begin{cases} V(\vec{r}) = 0 & \text{si } 0 < x, y, z < a \\ V(\vec{r}) = +\infty & \text{sinon} \end{cases}$$

8.) À une dimension, $E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$, et $\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$.

En 3D, les 3 ddl en position sont indépendants : $\mathcal{H} = H_x \otimes H_y \otimes H_z$.

Dans ce cas, on peut réécrire la solution de l'équation de Schrödinger à l'aide de la séparation des variables :

$$\Psi_{\vec{n}}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{8}{a^3}} \sin\frac{n_x \pi x}{a} \sin\frac{n_y \pi y}{a} \sin\frac{n_z \pi z}{a}.$$

L'énergie, quant à elle, s'écrit :

$$E_{\vec{n}} = \frac{\hbar^2 \pi^2 \vec{n}^2}{8m V^{2/3}}.$$

Les niveaux d'énergie sont dégénérés.

9.) À l'intérieur de la boîte, tout se passe comme si la particule était libre : $E_n = \frac{\vec{p}^2}{2m}$.

Un état correspond à un point dans \mathbb{N}^3 . Chaque vecteur décrit un état possible. On note $\|\vec{n}\|$ la distance entre ce point et l'origine 0.

On a de plus $\vec{p} = \frac{\hbar\pi}{a} \vec{n}$.

Le nombre d'états contenus dans la bande dp est $dN = \frac{1}{8}4\pi n^2 dn = \frac{4\pi p^2 a^3}{\hbar^3} dp$.

L'expression précédente fournit une valeur supérieure au nombre d'états N_{max} d'états de quantité de mouvement comprise entre p et $p + dp$:

$$N_{max} < \frac{4\pi p^2 dp a^3}{\hbar^3}$$

Cette valeur supérieure est le ratio entre le volume maximal occupé dans l'espace des phases $4\pi p^2 dp a^3$ (produit d'un volume géométrique et d'un volume dans l'espace des impulsions) et du volume élémentaire de l'espace des phases, à savoir \hbar^3 .

TD2 : Oscillateur harmonique

Oscillateur harmonique à une dimension

1.) Pour un oscillateur harmonique classique, l'hamiltonien s'écrit :

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2.$$

Le principe de correspondance donne l'expression de l'hamiltonien quantique, dans lequel on remplace l'impulsion et la position par les opérateurs correspondants qui vérifient $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$.

2.) $[\hat{X}, \hat{P}] = \sqrt{\frac{m\omega_0}{\hbar}} \frac{1}{\sqrt{m\omega_0\hbar}} [\hat{x}, \hat{p}] = i$

3.) $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \frac{1}{2} (-i[\hat{X}, \hat{P}] + i[\hat{P}, \hat{X}]) = 1.$

Expression de l'hamiltonien en fonction des opérateurs de création et d'annihilation :

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= \frac{m\omega_0\hbar}{2m} \hat{P}^2 + \frac{1}{2} m \omega_0^2 \frac{\hbar}{m\omega_0} \hat{X}^2 \\ &= \frac{1}{2} \hbar \omega_0 (\hat{P}^2 + \hat{X}^2) \\ &= \hbar \omega_0 (\hat{a}^\dagger \hat{a} + 1/2) \end{aligned}$$

4.) L'application répétée de \hat{a}^\dagger permet de créer un état (normé) à nombre de quanta quelconque à partir du fondamental :

$$|N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} (\hat{a}^\dagger)^N |0\rangle.$$

5.) L'état construit à la question précédente est un état propre de l'hamiltonien. Montrons-le par un calcul direct :

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}|N\rangle &= \frac{1}{2} \hbar \omega_0 + \hbar \omega_0 \hat{a}^\dagger \hat{a} |N\rangle \\ \hat{a}^\dagger \hat{a} |N\rangle &= \hat{a}^\dagger (\sqrt{N} |N-1\rangle) = \sqrt{N} \cdot \sqrt{N} |N\rangle \\ \Rightarrow \hat{\mathcal{H}}|N\rangle &= \hbar \omega_0 (N + \frac{1}{2}). \end{aligned}$$

Un état propre à N quanta de l'oscillateur harmonique est associé à l'énergie propre $\hbar \omega_0 (N + 1/2)$. On remarque ainsi que le vide contient également de l'énergie, qui correspond à ses fluctuations quantiques. Ces fluctuations se répercutent sur les états à nombre de quanta plus élevé.

États cohérents

Avant tout, deux remarques :

- i. Le nombre α , qui peut être complexe, s'appelle le paramètre de l'état cohérent
- ii. Le vide est un état cohérent, de paramètre $\alpha = 0$

1.) La base propre de l'hamiltonien a été donnée dans l'exercice précédent. De manière générale, un état de l'oscillateur harmonique peut être décomposé sur cette base :

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle.$$

La question est donc la suivante : que valent les coefficients de cette décomposition dans le cas d'un état cohérent $|\alpha\rangle$? L'équation aux valeurs propres définissant $|\alpha\rangle$ permet de trouver une relation de récurrence que vérifient les coefficient recherchés :

$$\begin{aligned} \hat{a}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle &= \sum_n (\alpha \mathcal{C}_n) |n\rangle \\ &= \sum_n \mathcal{C}_n (\hat{a}|n\rangle) = \sum_n \mathcal{C}_n \sqrt{n} |n-1\rangle \\ \Rightarrow \alpha \mathcal{C}_n &= \sqrt{n+1} \mathcal{C}_{n+1}. \end{aligned}$$

Cette récurrence admet la solution suivante : $\mathcal{C}_n = \frac{\alpha^n \mathcal{C}_0}{\sqrt{n!}}$. Le coefficient manquant est déterminé par la condition de normalisation :

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = 1 \rightarrow \mathcal{C}_0 = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}}.$$

Ainsi, l'état cohérent $|\alpha\rangle$ s'exprime comme suit dans la base propre de l'oscillateur harmonique :

$$|\alpha\rangle = \sum_n \frac{e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle.$$

2.) Chacun des états propres $|n\rangle$ évolue dans le temps avec une phase dépendant du nombre de quanta qu'il contient :

$$|n\rangle \xrightarrow{\text{évolution pendant } t} e^{-i\omega_0(n+1/2)t} |n\rangle.$$

Ainsi, on peut calculer l'évolution de l'état cohérent pendant ce même temps t :

$$\begin{aligned} |\alpha(t)\rangle &= \sum_n \frac{e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \alpha^n}{\sqrt{n!}} e^{-i\omega_0(n+1/2)t} |n\rangle \\ &= e^{-i\omega_0 t \hbar/2} \sum_n \frac{e^{-\frac{|\alpha(t)|^2}{2}} \alpha^n(t)}{\sqrt{n!}} |n\rangle, \end{aligned}$$

avec $\alpha(t) = \alpha \cdot e^{-i\hbar\omega_0 t}$. L'état reste cohérent au cours de l'évolution. Son paramètre évolue en accumulant une phase. La phase supplémentaire $e^{-i\omega_0 t \hbar/2}$ est inessentielle, dans la mesure où elle ne se répercute pas sur les quantités physiques (elle s'applique à tous les états de la même manière).

3.) Pour calculer les valeurs moyennes demandées, on utilise l'expression des opérateurs position et impulsion en fonction des opérateurs création et annihilation :

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) \text{ et } \hat{p} = \frac{1}{i} \sqrt{\frac{m\omega_0\hbar}{2}} (\hat{a} - \hat{a}^\dagger)$$

On calcule la valeur moyenne de la position dans l'état cohérent $|\alpha(t)\rangle$. Les autres calculs se font de la même manière.

$$\begin{aligned} \langle \hat{x} \rangle_{|\alpha(t)\rangle} &= \langle \alpha(t) | \hat{x} | \alpha(t) \rangle \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}} \left(\langle \alpha(t) | \hat{a} | \alpha(t) \rangle + \langle \alpha(t) | \hat{a}^\dagger | \alpha(t) \rangle \right) \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}} (\alpha + \alpha^*) \\ \Rightarrow \langle \hat{x}(t) \rangle &= \langle \hat{x} \rangle_{|\alpha(t)\rangle} = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega_0}} \Re \alpha(t). \end{aligned}$$

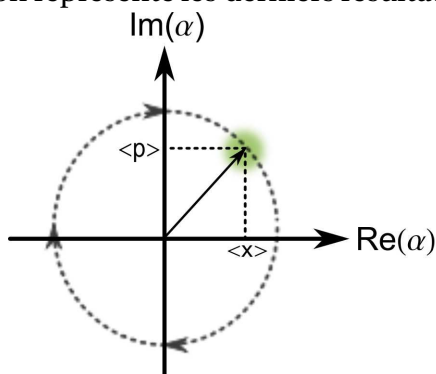
De même, on trouve $\langle \hat{p}(t) \rangle = \sqrt{2m\hbar\omega_0} \Im \alpha(t)$.

Le calcul des fluctuations est similaire, et donne :

$$\begin{aligned} \langle \Delta \hat{x} \rangle^2 &= \langle \hat{x}^2 \rangle - \langle \hat{x} \rangle^2 = \frac{\hbar}{2m\omega_0} \\ \langle \Delta \hat{p} \rangle^2 &= \langle \hat{p}^2 \rangle - \langle \hat{p} \rangle^2 = \frac{m\omega_0\hbar}{2} \\ \langle \Delta \hat{x} \rangle \langle \Delta \hat{p} \rangle &= \hbar/2 \end{aligned}$$

On remarque ainsi que les fluctuations ne dépendent pas du paramètre de l'état cohérent. Un tel état est donc un état où les valeurs moyennes de la position et de l'impulsion sont non-nulles, mais les fluctuations quantiques sont celles du vide.

Si on représente les derniers résultats obtenus dans le plan complexe, on obtient :



Dans le plan complexe, l'état cohérent $|\alpha\rangle$ se représente par une tache centrée sur la pointe du vecteur d'affixe α . Cette tache représente les fluctuations quantiques autour des valeurs moyennes, qui sont données par les valeurs réelle et imaginaire du paramètre. Le cercle orienté en pointillés représente l'évolution du paramètre sous l'action de l'hamiltonien de l'oscillateur harmonique.

4.) Si maintenant on calcule la valeur moyenne et les fluctuations de l'énergie, on obtient :

$$\begin{aligned} \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle &= \hbar\omega_0(|\alpha|^2 + 1/2) \\ \langle \Delta \hat{\mathcal{H}} \rangle &= |\alpha| \hbar\omega_0 \end{aligned}$$

On en tire les conclusions suivantes :

- i. $|\alpha|^2$ représente le nombre de quanta moyen contenu dans $|\alpha\rangle$
- ii. Pour les grandes valeurs de $|\alpha|$, les fluctuations de l'énergie évoluent comme la racine du nombre de quanta : à la limite des grands nombres de quanta, un état cohérent est gaussien (sinon, il est poissonien).

iii. L'énergie moyenne s'écrit aussi :

$$\langle \mathcal{H} \rangle - \frac{1}{2} \hbar \omega_0 = \frac{\langle \hat{p} \rangle^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_0^2 \langle \hat{x} \rangle^2$$

Un état cohérent est donc un état semi-classique. Les valeurs moyennes suivent une dynamique classique, qui est "habillée" de fluctuations quantiques minimales.

5.) L'équation aux valeurs propres définissant $|\alpha\rangle$ se réécrit comme suit en fonction des opérateurs position et impulsion :

$$\sqrt{\frac{m\omega_0}{2\hbar}} \left(\hat{x} + \frac{i}{m\omega_0} \hat{p} \right) |\alpha(t)\rangle = \alpha(t) |\alpha(t)\rangle. \quad (4.18)$$

Dans la base position, cette équation se réécrit comme une équation différentielle pour la fonction d'onde $\Psi_\alpha(x, t) = \langle x | \alpha(t) \rangle$. :

$$\sqrt{\frac{m\omega_0}{2\hbar}} \left(\frac{\hbar}{m\omega_0} \frac{d}{dx} + x \right) \Psi_\alpha(x, t) = \alpha(t) \Psi_\alpha(x, t). \quad (4.19)$$

Le changement de variable $x \rightarrow x - \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega_0}} \alpha(t)$ permet de la mettre sous une forme simple :

$$\frac{d}{dz} \Psi_\alpha(z, t) + \frac{m\omega_0}{\hbar} \Psi_\alpha(z, t) = 0, \quad (4.20)$$

pour laquelle on trouve la solution :

$$\Psi_\alpha(z, t) = \Psi_\alpha(0, t) e^{-\frac{m\omega_0}{2\hbar} z^2}.$$

En revenant aux variables (x, t) , on trouve la fonction d'onde à un facteur de normalisation près :

$$\Psi_\alpha(x, t) = \mathcal{N} \exp\left(\frac{i\langle \hat{p} \rangle x}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{m\omega_0}{2\hbar} (x - \langle \hat{x} \rangle)^2\right)$$

Mouvement cyclotron quantique

Mouvement cyclotron classique

1.) On montre par un calcul direct que le potentiel proposé satisfait une équation de Laplace :

$$\begin{aligned} \Delta \Phi(\vec{r}) &= \sum_i \partial_{x_i}^2 \Phi(\vec{r}) \\ &= \frac{M\omega_z^2}{4q} (-2 - 2 + 4) = 0 \end{aligned}$$

Les surfaces équipotentielles ont pour équation $2z^2 - x^2 - y^2 = cte$, ce qui décrit des hyperboloïdes de révolution d'axe (Oz) .

2.) Le pfd appliqué à l'électron donne, en composantes :

$$0 = x'' + \omega_c y' - \frac{\omega_z^2}{2} x \quad (4.21)$$

$$0 = y'' - \omega_c x' - \frac{\omega_z^2}{2} y \quad (4.22)$$

$$0 = z'' + \omega_z^2 z, \quad (4.23)$$

où $\omega_c = -\frac{qB}{m}$, puisque q est négatif.

3.) Selon (Oz) , le mouvement est celui d'un oscillateur harmonique de pulsation ω_z . Le mouvement est donc confiné dans cette direction.

4.) La variable complexe $\alpha(t)$ (qu'on identifiera dans le traitement quantique avec le paramètre de l'état cohérent) vérifie l'équation :

$$\alpha'' - \frac{\omega_z^2}{2}\alpha - i\omega_c\alpha' = 0$$

Si on cherche des solutions oscillantes $\alpha \propto e^{i\omega t}$, on obtient une équation du second degré pour ω :

$$\omega^2 - \omega_c\omega + \omega_z^2/2 = 0,$$

qui admet pour solutions ω_{\pm} :

$$\omega_{\pm} = \frac{\omega_c}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 - 2\frac{\omega_z^2}{\omega_c^2}} \right).$$

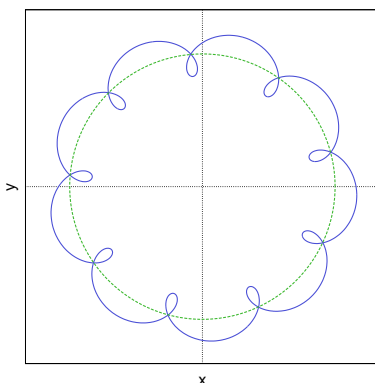
Dans la limite $\omega_z \ll \omega_c$, ces solutions deviennent :

$$\omega_+ = \omega_d \simeq \omega_c \text{ et } \omega_- = \omega_g \simeq \frac{\omega_z^2}{2\omega_c}.$$

5.) Le mouvement suivant (Oz) est celui d'un oscillateur harmonique à fréquence ω_z . Dans les autres directions, les trajectoires sont données par les valeurs réelle et imaginaire de α :

$$\begin{aligned} x(t) &= \Re\alpha(t) = \alpha_g \cos(\omega_g t + \Phi_g) + \alpha_d \cos(\omega_d t + \Phi_d) \\ y(t) &= \Im\alpha(t) = \alpha_g \sin(\omega_g t + \Phi_g) + \alpha_d \sin(\omega_d t + \Phi_d) \end{aligned}$$

Dans le plan (Oxy) , le mouvement de l'électron a l'allure suivante :



Allure de la trajectoire dans le plan (Oxy) d'un électron dans un piège de Penning (en traits pleins, en bleu), pour $\omega_d = 10\omega_g$, $\alpha_g = 6\alpha_d$ et $\Phi_g = \Phi_d = 0$. Le trait pointillé en vert correspond au mouvement circulaire d'amplitude α_g et de fréquence ω_g , auquel se superpose le mouvement rapide associé à ω_d . Il est à noter que la trajectoire est fermée uniquement pour des valeurs rationnelles du rapport $\frac{\omega_d}{\omega_g}$, ce qui est le cas ici.

Approche quantique

Le potentiel vecteur vaut $\vec{A} = \frac{1}{2}\vec{B} \times \vec{r} = \frac{1}{2}(By\vec{e}_x - Bx\vec{e}_y)$.

NB : De la même manière qu'un potentiel scalaire associé à un vecteur constant \vec{C} vaut $\vec{C} \cdot \vec{r}$, un potentiel vecteur associé à un vecteur constant \vec{D} , vaut, lui $\frac{1}{2}\vec{D} \times \vec{r}$.

1.) En développant les différents termes, en prenant garde à l'ordre des opérateurs, on trouve :

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}} &= \hat{H}_{xy} + \hat{H}_z, \text{ avec} \\ \hat{H}_{xy} &= \frac{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2}{2M} + \frac{M}{8}(\omega_c^2 - 2\omega_z^2)(\hat{x}^2 + \hat{y}^2) + \frac{\omega_c}{2}\hat{L}_z \\ \hat{H}_z &= \frac{\hat{p}_z^2}{2M} + \frac{1}{2}M\omega_z^2\hat{z}^2\end{aligned}$$

On remarque que le premier terme n'est constitué que de polynômes en $\hat{x}, \hat{p}_x, \hat{y}, \hat{p}_y$, et que le deuxième ne contient que des polynômes en \hat{z}, \hat{p}_z . Les deux contributions à l'hamiltonien commutent :

$$[\hat{H}_z, \hat{H}_{xy}] = 0.$$

Elles admettent donc une base propre commune.

2.) a- $\hat{a} = \sqrt{\frac{M\omega_z}{2\hbar}}\hat{x} + i\frac{\hat{p}}{\sqrt{2M\hbar\omega_z}}$

b- Les valeurs propres de \hat{N}_z sont les entiers naturels, et celles de \hat{H}_z sont $\hbar\omega_z(n_z + 1/2)$, n_z entier naturel.

3.) a,b,c- Une fois rappelé $[\hat{r}, \hat{p}] = i\hbar$, on montre :

$$[\hat{a}_d, \hat{a}_d^\dagger] = 1 = [\hat{a}_g, \hat{a}_g^\dagger], \text{ et } [a_{d/g}, a_{g/d}^\dagger] = 0 = [\hat{N}_g, \hat{N}_d].$$

d- Avant tout, on remarque que : $\omega_d + \omega_g = \omega_c$ et $\omega_d - \omega_g = 2\Omega$, avec les notations précédentes.

Un calcul direct montre, avec $\hat{P} = \hat{p}_x + \hat{p}_y$ et $\hat{R} = \hat{x} + \hat{y}$:

$$\begin{aligned}\hat{N}_d &= \frac{1}{2\hbar\Omega} \left[\frac{1}{2M}\hat{P}^2 + \frac{1}{2}M\hat{R}^2 + \Omega\hat{L}_z - \hbar\Omega \right] \\ \hat{N}_g &= \frac{1}{2\hbar\Omega} \left[\frac{1}{2M}\hat{P}^2 + \frac{1}{2}M\hat{R}^2 - \Omega\hat{L}_z + \hbar\Omega \right] = \hat{N}_d - \hat{L}_z/\hbar\end{aligned}$$

ainsi que :

$$\hat{H}_{xy} = \hbar\omega_d(\hat{N}_d + 1/2) - \hbar\omega_g(\hat{N}_g + 1/2).$$

e- On a réécrit l'hamiltonien comme une somme de deux oscillateurs indépendants. Cette procédure est analogue à la recherche de modes propres en physique classique.

La base propre est $|n_d\rangle \otimes |n_g\rangle = |n_d, n_g\rangle$, associée aux valeurs propres $\hbar\omega_d(n_d + 1/2) - \hbar\omega_g(n_g + 1/2)$.

4.) a- Les opérateurs \hat{a}_d, \hat{a}_g ne dépendent pas du temps.

L'application du théorème d'Ehrenfest donne donc :

$$\frac{dA_{d/g}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{a}_{d/g}, \hat{H}_{xy}] \rangle = \pm \frac{\omega_{d/g}}{i} \langle [\hat{a}_{d/g}, \hat{a}_{d/g}^\dagger \hat{a}_{d/g}] \rangle = \mp i\omega_{d/g} A_{d/g}.$$

NB : En utilisant $[a, bc] = abc - bca = [a, b]c + bac - bac + b[a, c] = [a, b]c + b[a, c]$.

b- Les solutions des équations précédentes sont :

$$\begin{aligned}A_d(t) &= A_d(0)e^{-i\omega_d t} \\ A_g(t) &= A_g(0)e^{i\omega_g t}\end{aligned}$$

En utilisant les définitions des opérateurs \hat{a}_d, \hat{a}_g , on peut relier $A_{d/g}$ aux valeurs moyennes de \hat{R} et \hat{P} :

$$A_g + A_d + i(A_g - A_d) = \sqrt{\frac{M\Omega}{\hbar}} \langle \hat{R} \rangle + \frac{i}{\sqrt{M\hbar\Omega}} \langle \hat{P} \rangle$$

Avec les notations proposées, on trouve :

$$\begin{aligned} \langle \hat{x}(t) \rangle &= \sqrt{\frac{\hbar}{M\Omega}} (\rho_d \cos(\omega_d t + \phi_d) + \rho_g \cos(\omega_g t + \phi_g)) \\ \langle \hat{y}(t) \rangle &= \sqrt{\frac{\hbar}{M\Omega}} (\rho_d \sin(\omega_d t + \phi_d) + \rho_g \sin(\omega_g t + \phi_g)) \end{aligned}$$

c- Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus dans le cas classique : on retrouve une évolution des valeurs moyennes pilotée par les équations classiques du mouvement. Cette "trajectoire" est habillée de fluctuations quantiques. Les quantités $A_{d/g}$ sont en fait des paramètres d'états cohérents.

5.)a- Le calcul est identique à celui de l'exercice précédent. La fonction Φ_0 vérifie :

$$\left(\frac{\partial}{\partial \vec{r}} + \frac{M\vec{\omega} \cdot \vec{r}}{\hbar} \right) \Phi_0(\vec{r}) = 0, \quad \vec{\omega} = (\Omega, \Omega, \omega_z).$$

Φ_0 est donc une fonction gaussienne : $\Phi_0(\vec{r}) = \mathcal{N} e^{-\frac{x^2+y^2}{4r_0^2}} e^{-\frac{z^2}{4z_0^2}}$, avec $r_0^2 = \frac{\hbar}{2M\Omega}$ et $z_0^2 = \frac{\hbar}{2M\omega_z}$.

b- Extension selon $x, y = \Delta x = r_0 \simeq 11 \text{ nm}$ et selon $z = \Delta z = z_0 \simeq 380 \text{ nm}$.

6.) Le mouvement cyclotron est associé à ω_d , le mouvement magnétron à ω_g et le mouvement axial à ω_z . Il faut comparer chacune des échelles d'énergies associées à $k_B T$.

Avec les valeurs données, on constate que $\frac{k_B T}{\hbar\omega_g}, \frac{k_B T}{\hbar\omega_z} \gg 1$, et donc que seul le mouvement cyclotron est sensible aux effets quantiques, puisque $\frac{k_B T}{\hbar\omega_z} \leq 1$.

TD3 : Mécanique quantique et physique statistique

Ce TD récapitule certains résultats concernant la physique statistique. Ils mettent en évidence l'importance de l'approche quantique.

OH à 1D et équilibre thermodynamique à la température T

1.) g_n est le nombre d'états d'énergie E_n .

La probabilité pour le système d'être dans un état d'énergies E_n et la fonction de partition pour une répartition discrète des énergies valent :

$$p_n = \frac{1}{Z} g_n e^{-\beta E_n} \text{ et } Z = \sum_n g_n e^{-\beta E_n}.$$

Dans le cas d'une répartition continue des énergies, ces résultats deviennent :

$$\frac{dp}{dE} = \frac{1}{Z} g(E) e^{-\beta E} \text{ et } Z = \int_0^\infty dE g(E) e^{-\beta E}$$

2.) Pour l'oscillateur harmonique à une dimension, les énergies possibles sont discrètes et valent $\hbar\omega(n + 1/2)$, n entier naturel. La fonction de partition vaut donc :

$$Z = \sum_{n \leq 0} e^{-\beta \hbar\omega(n+1/2)} = e^{-\beta \hbar\omega/2} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar\omega}} = \frac{2}{\sinh(\beta \hbar\omega/2)}.$$

3.) Pour une répartition discrète des énergies, l'énergie moyenne vaut $\langle E \rangle = \sum_n p_n E_n = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$.

On a également $\frac{1}{Z} \langle E \rangle = \frac{\partial(1/Z)}{\partial \beta}$, ce qui va être plus facile à calculer dans le cas de l'oscillateur harmonique.

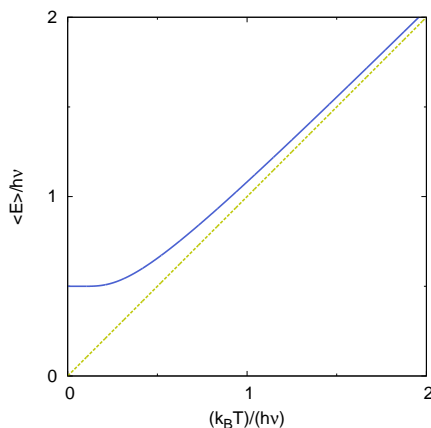
En utilisant ce dernier résultat intermédiaire, on trouve l'énergie moyenne en fonction de la température :

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta \hbar\omega} - 1}$$

Ce résultat admet deux régimes limites :

- i. $T \rightarrow 0 : \Rightarrow \langle E \rangle \rightarrow \frac{\hbar\omega}{2}$
- ii. $T \rightarrow \infty : \Rightarrow \langle E \rangle \rightarrow k_B T$

Le premier résultat signifie que seul le fondamental est peuplé lorsque $T \rightarrow 0$, et le deuxième montre que dans le cas des hautes températures, on retrouve l'équipartition, signe que les aspects quantiques de la statistique ont disparu. Graphiquement, on obtient :



Le résultat de l'approche quantique (en traits pleins bleus) se rapproche rapidement du cas classique (en pointillés jaunes) : dès que $k_B T$ atteint 2 fois l'énergie d'un quanta, les effets quantiques deviennent négligeables.

Vibrations thermiques des atomes d'un solide

On étudie ici le modèle d'Einstein, qui s'avère reproduire correctement les valeurs asymptotiques à basse et haute température, mais ne donne pas le bon comportement de la chaleur spécifique en fonction de la température lorsque $T \rightarrow 0$.⁴

1.) À trois dimensions, l'hamiltonien d'un oscillateur harmonique s'écrit $H = H_x + H_y + H_z$, où les trois contributions commutent entre elles.

Dans ce cas, la fonction de partition s'écrit :

$$\mathcal{Z} = \text{Tr}(e^{-\beta H}) = Z_x \cdot Z_y \cdot Z_z.$$

La factorisabilité de la fonction de partition est liée à l'indépendance des degrés de liberté. L'exercice précédent a permis d'établir $\langle E \rangle = -\frac{\partial \text{Ln} \mathcal{Z}}{\partial \beta}$. L'écriture précédente de la fonction de partition permet de trouver :

$$\langle E \rangle_{3D} = 3 \langle E \rangle_{1D}.$$

2.) L'énergie interne est donnée par :

$$U = \sum_n \langle E_n \rangle = 3N \langle e \rangle,$$

où $\langle e \rangle$ est l'énergie moyenne d'un oscillateur harmonique 1D. Ainsi, on trouve :

$$U = \frac{3}{2} N \hbar \omega \text{ à basse température}$$

$$U = 3Nk_B T \text{ à haute température}$$

3.) Pour la capacité calorifique, on trouve :

$$\begin{aligned} C_v &= \partial_T U|_V = -3Nk_B \beta^2 \frac{\partial \langle e \rangle}{\partial \beta} \\ &= 3Nk_B T \frac{(\beta \hbar \omega)^2 e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} \end{aligned}$$

Les limites haute et basse température sont correctes : $C_v \rightarrow 0$ à basse température et $C_v \rightarrow 3R$ à haute température (Loi de Dulong et Petit, qu'on peut retrouver par l'équipartition).

4.) Les valeurs limites sont correctes, mais le comportement à basse température n'est pas celui observé. Ici, on a $C_v \propto e^{-\beta \hbar \omega}$ lorsque $T \rightarrow 0$, alors que l'on observe expérimentalement un comportement en loi de puissance.

Pour retrouver ce comportement, on doit faire appel à un modèle plus raffiné, qui est l'objet de l'exercice 4. L'hypothèse à mettre en défaut ici est celle d'oscillateurs indépendants.

Rayonnement du corps noir

1.) Volume du 8ième de sphère de rayon k en tenant compte de la dégénérescence $k \rightarrow -k$:

$$V(k) = \frac{\pi k^3}{3}$$

4. Pour les phonons acoustiques seulement. Pour les phonons optiques, le comportement basse température est bien celui donné par le modèle d'Einstein.

Le nombre de modes ayant un vecteur d'onde inférieur à k s'écrit donc :

$$\mathcal{D}(k) = V(k)/(\pi^3/V).$$

En écrivant $k = 2\pi\nu/c$ et $\mathcal{N}(\nu) = \frac{d\mathcal{D}}{d\nu}$, on trouve :

$$\mathcal{N}(\nu) = \frac{8\pi V\nu^2}{c^3}.$$

2.) L'énergie apportée par la bande de fréquence $[\nu, \nu + d\nu]$ est :

$$d\epsilon_{\nu}^{\nu+d\nu} = \mathcal{N}(\nu)d\nu e_{\nu} = U(\nu)d\nu,$$

où e_{ν} est l'énergie moyenne d'un oscillateur harmonique de fréquence ν .

Dans le cas classique, $e_{\nu} = k_B T$. On obtient donc $U(\nu) = \frac{8\pi k_B T V \nu^2}{c^3}$, qui est non bornée en fréquence.

3.) Utiliser l'expression précédente de $U(\nu)$ conduit à trouver une énergie totale infinie dans la cavité.

4.) Résolution du problème : On ne considère plus des oscillateurs harmoniques classiques, mais quantiques.

Dans ce cas, si un mode de fréquence ν contient n photons, sa contribution à l'énergie est :

$$E_{n,\nu} = nh\nu.$$

Cette contribution doit être pondérée par une probabilité d'occurrence :

5.) $p_{n,\nu} = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta E_{n,\nu}}$, avec \mathcal{Z} la fonction de partition d'un oscillateur harmonique de fréquence ν :

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{1 - e^{-\beta h\nu}}.$$

Ce qu'on quantifie avec l'hypothèse de Planck, c'est l'énergie des photons, qui correspondent aux échanges d'énergie. Il n'y a donc pas d'énergie de point 0. On ne calcule pas l'énergie d'un oscillateur contenant N quanta, mais celle de l'état de la cavité contenant N photons, chacun d'énergie $h\nu$.

6.) Avec l'hypothèse de Planck, l'énergie moyenne devient :

$$\epsilon_{\nu} = \sum_{n=0}^{\infty} p_{n,\nu} E_{n,\nu} = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

7.) On peut reprendre le calcul de la question 2.), en remplaçant e_{ν} par ϵ_{ν} , et on trouve :

$$U(\nu) = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1}.$$

Un développement de cette expression à basse fréquence permet de retrouver le résultat de la question 2.).

Pour l'énergie totale, on trouve :

$$E_{tot} = \int d\nu U(\nu) = \frac{8\pi^5 V}{15c^3 h^3} (k_B T)^4.$$

Deux remarques :

- i. On obtient une énergie totale finie
- ii. L'expression obtenue reproduit la loi de Stefan

8.) Utiliser une quantité par unité de volume permet de s'affranchir des effets liés à la taille du système.

La dépendance de la densité d'énergie en température est donnée par la loi de Stefan : $u(T) \propto T^4$. L'expression obtenue permet de déterminer la constante de proportionnalité.

Phonons et chaleur spécifique des solides

On développe ici un modèle permettant d'expliquer le comportement de la chaleur spécifique des solides cristallins à basse température, tout en gardant les valeurs asymptotiques correctes trouvées avec le modèle d'Einstein. Dans une deuxième partie, on se préoccupe du comportement de la chaleur spécifique des métaux, pour lesquels il faut tenir compte de la contribution du gaz d'électrons.

1.) Expression de la fonction de partition :

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}}) = e^{\beta(V_0 - E_0)} \prod_{\vec{q} \neq \vec{0}} Z_{\vec{q}} \\ &= e^{\beta(V_0 - E_0)} \prod_{\vec{q} \neq \vec{0}} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\vec{q}}}} \end{aligned}$$

2.) Énergie libre :

$$F = -k_B T \text{Ln} \mathcal{Z} = -V_0 + E_0 + k_B T \sum_{\vec{q} \neq \vec{0}} \text{Ln}(1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\vec{q}}})$$

3.) L'énergie moyenne s'écrit $\langle E \rangle = -\frac{\partial \text{Ln} \mathcal{Z}}{\partial \beta}$. Dans notre cas, on obtient :

$$\langle E \rangle = -V_0 + E_0 + \sum_{\vec{q} \neq \vec{0}} \frac{\hbar \omega_{\vec{q}}}{e^{\beta \hbar \omega_{\vec{q}}} - 1}$$

4.) Le nombre total de phonons doit correspondre au nombre total de modes accessibles :

$$\int_0^{+\infty \text{ ou } \omega_M} g(\omega) d\omega = 3N, \tag{4.24}$$

où N est le nombre d'atomes du cristal. La borne supérieure tient compte de la présence ou non d'une fréquence maximale ω_M fixée arbitrairement.

La somme sur les vecteurs d'ondes est transformée en intégrale en invoquant un écart faible entre vecteurs d'ondes successifs. Enfin, un changement de variable $k \rightarrow \omega$ donne :

$$\langle E \rangle = -V_0 + E_0 + \int_0^{\omega_M} d\omega g(\omega) \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

5.) Dans un régime basse température, $\beta \hbar \omega \ll 1$.

Dans ce régime, la contribution principale est celle des basses fréquences. On se place dans l'approximation de Debye, qui consiste à négliger les non-linéarités de la relation de dispersion. Ainsi, pour chaque polarisation λ , on écrit :

$$\omega_{\lambda}(\vec{q}) = c_{\lambda} |\vec{q}|.$$

Pour respecter la condition de normalisation 4.24, on s'arrête à une certaine pulsation ω_D , qui est la pulsation de Debye.

Calcul de $g_\lambda(\omega)$:

Il faut compter le nombre de modes entre q et $q + dq$ pour chaque polarisation :

$$dN = \frac{4\pi q^2 dq}{\left(\frac{2\pi}{a N_x}\right)\left(\frac{2\pi}{a N_x}\right)\left(\frac{2\pi}{a N_x}\right)}$$

En général, dN est le ratio entre le volume de l'espace des phases compris entre les sphères de rayon q et $q + dq$ et du volume élémentaire de l'espace des phases. Ici, il suffit de faire ce dénombrement sur les impulsions (les ddl en position n'interviennent pas dans le calcul).

On termine en remarquant que $N_x N_y N_z a^3 = V$ le volume du cristal :

$$dN = \frac{4\pi V q^2 dq}{(2\pi)^3} = g(\omega) d\omega \Rightarrow g_\lambda(\omega) = \frac{4\pi V \omega^2}{(2\pi c_\lambda)^3}$$

On simplifie en utilisant une densité d'états moyenne :

$$g(\omega) = \sum_\lambda g_\lambda(\omega) = \frac{4\pi V \omega^2}{(2\pi)^3} \sum_\lambda \frac{1}{c_\lambda^3} = \frac{3V \omega^2}{2\pi^2 \bar{c}^3}$$

Avec ce résultat, on peut calculer la pulsation de Debye :

$$\int_0^{\omega_D} d\omega g(\omega) = 3N \Rightarrow \omega_D = \bar{c} \left(\frac{6N\pi^2}{V} \right)^{1/3}$$

6.) On revient au calcul de l'énergie moyenne, qui devient, dans l'approximation de Debye :

$$\langle E \rangle = -V_0 + E_0 + \frac{3V}{2\pi^2 \bar{c}^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\hbar \omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

On note $\hbar \omega_D = k_B T_D$. Le changement de variable $x = \beta \hbar \omega$, ainsi que la remarque qu'à basse température $T_D/T \rightarrow \infty$ permettent d'écrire l'énergie moyenne sous la forme :

$$\langle E \rangle \simeq -V_0 + E_0 \frac{3V(k_B T)^4}{2\pi^2 \bar{c}^3 \hbar^3} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1}.$$

Avec $\int_0^\infty dx x^3 / (e^x - 1) = \pi^4/15$, on a le comportement suivant de l'énergie moyenne à basse température :

$$\langle E \rangle = -V_0 + E_0 + \frac{3}{5} \pi^4 N K_B T \left(\frac{T}{T_D} \right)^3,$$

qui correspond à ce qui est mesuré pour la chaleur spécifique.

8.) À haute température,

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= -V_0 + E_0 + \int_0^{\omega_D} d\omega g(\omega) \hbar \omega \underbrace{\frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}}_{\simeq \frac{k_B T}{\hbar \omega}} \\ &= -V_0 + E_0 + k_B T \int_0^{\omega_D} d\omega g(\omega) \\ &= -V_0 + E_0 + 3N k_B T, \end{aligned}$$

Ce qui donne $C_V = 3N K_B$, résultat cohérent avec la loi de Dulong et Petit.

Le cas des métaux

Le modèle de Debye rend compte de la contribution des phonons (modes de vibration du réseau cristallin) à la chaleur spécifique. On cherche maintenant à évaluer la contribution du gaz d'électrons libres d'un métal aux propriétés thermodynamiques.

9.) Densité d'états :

$Vg(\epsilon)d\epsilon \equiv$ Nb. de niveaux à un électron dont l'énergie est comprise entre ϵ et $\epsilon + d\epsilon$

Pour calculer $g(\epsilon)$:

on considère un gaz d'électrons libres $\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. On a ensuite, en tenant compte de la dégénérescence de spin (facteur 2 supplémentaire) :

$$Vg(k)dk = \frac{2 \times 4\pi k^2 dk}{(2\pi/L)^3} \Rightarrow g(k) = \frac{k^2}{\pi^2}.$$

Puis, avec $g(\epsilon)d\epsilon = g(k)dk$:

$$g(\epsilon) = \sqrt{2m\epsilon} \frac{2m}{\pi^2 \hbar^3} \theta(\epsilon)$$

10.) L'énergie interne et le nombre moyen de particules valent :

$$U = \sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}} f(\epsilon_{\vec{k}}) \quad N = \sum_{\vec{k}} f(\epsilon_{\vec{k}}),$$

avec $f(\epsilon_{\vec{k}})$ le nombre moyen d'électrons dans le niveau $\epsilon_{\vec{k}}$. En vertu du principe de Pauli, ce nombre moyen est plus petit que 1. Il est donné à l'équilibre thermodynamique par la fonction de Fermi-Dirac :

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1}$$

Les densités u et n associées à U et N valent :

$$u = \int d\epsilon \epsilon g(\epsilon) f(\epsilon) \quad n = \int d\epsilon g(\epsilon) f(\epsilon).$$

11.) a- Aux températures usuelles, l'énergie apportée par agitation thermique est faible par rapport à l'énergie de Fermi : la distribution ne diffère pas notablement de celle à température nulle. Le développement de Sommerfeld est donc justifié.

b- Comme le montre la figure suivante, la distribution est symétrique autour de l'énergie de Fermi. La modification de μ doit donc respecter cette symétrie : la modification de μ se fait donc via des termes pairs en T .

Le développement de Sommerfeld appliqué à u et n donne :

$$u = \int_0^\mu d\epsilon \epsilon g(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 [g(\mu) + \mu g'(\mu)]$$

$$n = \int_0^\mu d\epsilon g(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\mu)$$

Au deuxième ordre en T , on peut écrire :

$$\int_0^\mu d\epsilon H(\epsilon) = \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon H(\epsilon) + (\mu - \epsilon_F) H(\epsilon_F).$$

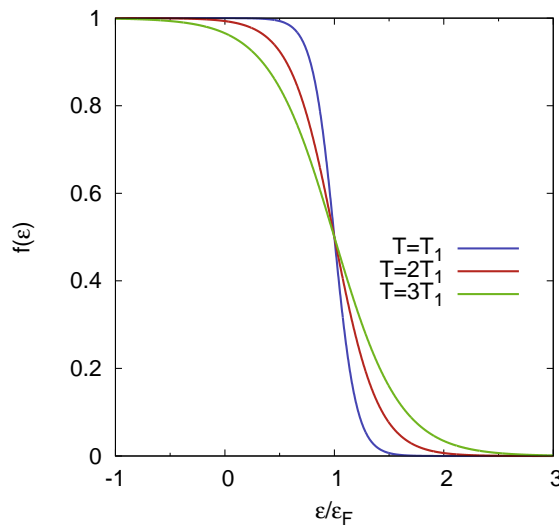


FIGURE 4.7 – Distribution de Fermi-Dirac pour différentes températures. Ici, T_1 vaut $0.1 T_F$ et le potentiel chimique est assimilé à l'énergie de Fermi.

En appliquant à u et n , on trouve :

$$u = \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon \epsilon g(\epsilon) + \epsilon_F \left\{ (\mu - \epsilon_F) g(\epsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\epsilon_F) \right\} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g(\epsilon_F)$$

$$n = \int_0^{\epsilon_F} g(\epsilon) d\epsilon + g(\epsilon_F) (\mu - \epsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\epsilon_F).$$

En faisant l'approximation $\int_0^{\epsilon_F} g(\epsilon) d\epsilon \simeq n$ (toutes les particules sont prises en compte par l'intégrale de la densité d'états à température nulle), on a l'expression du potentiel chimique :

$$\mu = \epsilon_F - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{g'(\epsilon_F)}{g(\epsilon_F)},$$

dont on injecte l'expression dans celle de u :

$$u = u_0 + \frac{\pi^2}{6} g(\epsilon_F) (k_B T)^2.$$

Ceci conduit à l'expression de la contribution du gaz d'électrons à la chaleur spécifique :

$$C_v = \frac{\pi^2}{6} k_B^2 g(\epsilon_F) T,$$

qui se rajoute à celle proportionnelle à T^3 du réseau cristallin.

TD4 : Théorie des perturbations

Les deux premiers exercices n'ont pas d'autre but que de manipuler les formules vues dans le cours sur la théorie des perturbations. En revanche, les deux suivants donnent à voir de nouvelles notions.

NH3 en champ extérieur

1.) La perturbation est due au couplage dipolaire entre NH_3 et le champ électrique extérieur : $\hat{V} = -\vec{d} \cdot \vec{E}$.

Dans la base $\{|\Psi_D\rangle, |\Psi_G\rangle\}$, la perturbation est diagonale, et peut se représenter sous la forme matricielle suivante :

$$\hat{V} \equiv \begin{pmatrix} dE & 0 \\ 0 & -dE \end{pmatrix}.$$

Dans la base propre en l'absence de champ, $\hat{V} = dE\hat{\sigma}_x$. On le montre en utilisant l'expression des vecteurs de la base propre en fonction de ceux de la base naturelle :

$$|\Psi_{S/A}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\Psi_D\rangle\langle\Psi_D| \pm |\Psi_G\rangle\langle\Psi_G|)$$

2.) On part d'une configuration dans laquelle $E_{S/A} = E_0 \pm A$. Les résultats donnés en cours pour le cas non dégénéré sont donc applicables. Les corrections au premier ordre des énergies sont proportionnelles aux éléments diagonaux de $\hat{\sigma}_x$. Elles sont donc nulles.

En revanche, les vecteurs d'états sont modifiés au premier ordre :

$$\begin{aligned} |\Psi'_S\rangle &= |\Psi_S\rangle - \frac{dE}{2A}|\Psi_A\rangle \\ |\Psi'_A\rangle &= |\Psi_A\rangle + \frac{dE}{2A}|\Psi_S\rangle \end{aligned}$$

3.) Les corrections d'ordre 2 à l'énergie valent :

$$\begin{aligned} E_S^{(2)} &= \frac{|\langle\Psi_A|\hat{V}|\Psi_S\rangle|^2}{E_S - E_A} = -\frac{d^2 E^2}{2A} \\ E_A^{(2)} &= \frac{|\langle\Psi_S|\hat{V}|\Psi_A\rangle|^2}{E_A - E_S} = \frac{d^2 E^2}{2A} \end{aligned}$$

On remarque que la perturbation stabilise encore plus l'état symétrique, et a l'effet inverse sur l'état antisymétrique.

4.) Maintenant qu'on a calculé les premiers termes de la série de perturbation, on va utiliser le fait que le problème est en fait exactement soluble pour valider les résultats perturbatifs... L'hamiltonien en présence de la perturbation s'écrit, sous forme matricielle :

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_0 - A & dE \\ dE & E_0 + A \end{pmatrix}.$$

Les énergies propres valent donc :

$$E_{1,2} = E_0 \pm \sqrt{A^2 + d^2 E^2}.$$

Un développement au premier ordre non-nul en $\frac{dE}{A}$ montre que :

- i. La correction au premier ordre est nulle
- ii. L'expression de la correction au deuxième ordre est cohérente avec le résultat perturbatif.

Le calcul des vecteurs propres donne, avec $\alpha = \frac{dE}{A}$:

$$|\Psi'_S\rangle = |\Psi_S\rangle + \frac{1 - \sqrt{1 + \alpha^2}}{\alpha} |\Psi_A\rangle$$

$$|\Psi'_A\rangle = |\Psi_A\rangle - \frac{1 - \sqrt{1 + \alpha^2}}{\alpha} |\Psi_S\rangle.$$

Dans la limite $\alpha \rightarrow 0$, on récupère les états propres symétrique et antisymétrique. De plus, un calcul au premier ordre en α donne un résultat cohérent avec l'approche perturbative.

Correction relativiste à l'oscillateur harmonique

L'énergie cinétique d'une particule relativiste de masse M s'écrit :

$$E_c = E - Mc^2 = (\sqrt{\vec{p}^2 c^2 + M^2 c^4} - Mc^2).$$

Un développement en puissances de $\frac{\vec{p}^2}{M^2 c^2}$ donne l'expression suivante pour l'énergie cinétique corrigée au premier ordre :

$$E_c = \frac{\vec{p}^2}{2M} - \frac{1}{8} \frac{\vec{p}^4}{M^3 c^2}.$$

L'expression des opérateurs annihilation et création permet d'évaluer la correction à l'énergie $\hbar\omega_0(n + 1/2)$ au premier ordre :

$$E_n^{(1)} = \langle n | \left(-\frac{1}{8} \frac{\hat{p}^4}{M^3 c^2} \right) | n \rangle = -\frac{1}{8M^3 c^2} \left(\frac{M\hbar\omega_0}{2} \right)^2 (6n^2 + 6n + 3).$$

Pour faire ce calcul, il faut identifier les termes du développement de $(a^\dagger - a)^4$ qui conservent le nombre de particules (ils contiennent le même nombre d'opérateurs annihilation et création). Ce sont les seuls qui contribuent dans la valeur moyenne donnant la correction en énergie. On peut réécrire le développement sous la forme :

$$(a^\dagger - a)^4 = (a^\dagger)^2 a^2 + a^2 (a^\dagger)^2 + (2N + 1)^2 - \{2N + 1, a^2 + (a^\dagger)^2\} + a^4 + (a^\dagger)^4,$$

où N est l'opérateur nombre de particules. Dans ces différents termes, seuls les trois premiers conservent le nombre de particules. Ce sont donc ceux qui contribuent à l'expression de la correction en énergie au premier ordre. Les autres n'interviennent que dans le calcul du vecteur d'état perturbé au premier ordre, et dans la correction d'ordre 2 à l'énergie.

Règle d'or de Fermi

On étudie ici le comportement d'un système vis-à-vis d'une perturbation dépendant du temps. À la différence d'une perturbation stationnaire, qui modifie les énergies propres et les états propres associés, une perturbation dépendant du temps sera responsable de transitions entre niveaux d'énergie. L'évaluation de la probabilité de transition est donc le but de la théorie des perturbations dépendant du temps.

1.) L'équation de Schrödinger s'écrit, pour chaque coefficient c_k :

$$i\hbar \frac{dc_k}{dt}(t) = E_k c_k(t) + \sum_j \lambda W_{kj}(t) c_k(t),$$

où on a écrit $V = \lambda W$, $\lambda \ll 1$, pour mieux identifier les différents ordres de perturbation. On a également défini $W_{nk} = \langle \Psi_n | W | \Psi_k \rangle$

2.) En l'absence de la perturbation, ces coefficients évoluent en accumulant une phase :

$$c_k(t) = c_k(t=0) e^{i \frac{E_k t}{\hbar}}.$$

3.) Le changement de fonction proposé conduit à l'équation différentielle vérifiée par les coefficients a_k :

$$i\hbar \frac{da_k}{dt}(t) = \lambda \sum_j W_{kj}(t) a_j(t) e^{i\omega_{kj}t}.$$

En l'absence de perturbation, les coefficients a_k sont constants au cours du temps, comme attendu. Si on effectue un développement en puissances de λ de chacun des coefficients a_k :

$$a_k(t) = \sum_l \lambda^l a_k^{(l)}(t),$$

et qu'on l'injecte dans l'équation différentielle pour a_k , on trouve la relation de récurrence entre les différents ordres de la théorie perturbative :

$$i\hbar \frac{da_k^{(l+1)}}{dt}(t) = \sum_j W_{kj} a_j^{(l)}(t) e^{i\omega_{kj}t}$$

4.) En spécifiant au cas $l = 0$, et en prenant pour état initial l'état propre $|\Psi_N\rangle$ de H_0 , on a l'expression sous forme d'une intégrale de $a_k^{(1)}$:

$$a_k^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' W_{kN}(t') e^{i\omega_{kN}t'}$$

5.) On considère maintenant le cas d'une perturbation constante commençant à $t = 0$: $W_{kN}(t) = W_{kN} \theta(t)$.

Dans ce cas, la probabilité de transition de E_N vers E_k vaut :

$$P_k(t) = |a_k^{(1)}(t)|^2 = \frac{4|W_{kN}|^2}{\hbar^2} \left[\frac{\sin(\omega_{kN}t/2)}{\omega_{kN}} \right]^2$$

6.) Le taux de transition vers l'état k s'écrit :

$$w_k(t, \omega) = \frac{|W_{kN}|^2 t}{\hbar^2} [\text{sinc}(\omega t/2)]^2.$$

Son allure en fonction de ω à t fixé est donnée figure 4.3.2.

À mesure que $t \rightarrow \infty$, le taux de transition se resserre autour de $\omega = 0$: les seules transitions admises sont celles qui conservent l'énergie. Dans le cas présent, cela signifie que seules sont admises les transitions entre états de même énergie. Pour une perturbation sinusoïdale de pulsation Ω (autre cas dans lequel le calcul est facilement faisable), cette condition aurait abouti à la conclusion que les seules transitions admises sont celles entre états

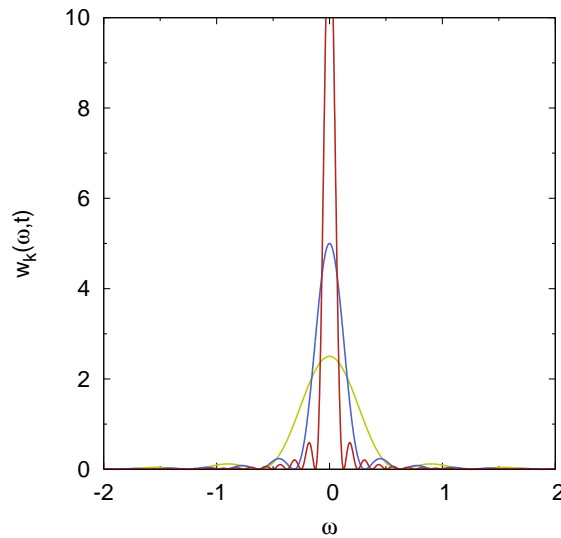


FIGURE 4.8 – Allure du taux de transition en fonction de la pulsation, pour des temps de plus en plus longs (du jaune au rouge). On constate que w_k se resserre autour de $\omega = 0$, forçant ainsi la conservation de l'énergie aux temps longs.

ayant des énergies différant de $\hbar\Omega$. En réalisant qu'une perturbation constante est aussi sinusoïdale (de pulsation nulle), les deux résultats concordent.

7.) Dans ce cas, la somme est remplacée par l'intégrale suivante :

$$w_k(t) = \frac{4}{\hbar} \int d\omega_1 \rho(k_1) |W_{k_1 N}|^2 \frac{1}{t} \frac{\sin(\omega_1 t/2)^2}{\omega_1^2}.$$

Si on néglige la dépendance de la densité d'états et de l'élément de matrice en ω_1 , on trouve :

$$w_k(t) = \frac{2\pi\rho(k) |W_{kN}|^2}{\hbar}$$

Les deux résultats donnent le taux de transition constituent la règle d'or de Fermi (historiquement, le nom de règle d'or de Fermi a été donné au deuxième, qui reproduit le taux de transition dans le cas d'un état discret couplé à un continuum). Dans le cas du couplage à un continuum, la transition induite par une perturbation constante est de "vider" l'état discret vers le continuum, sans entraîner d'échange d'énergie.

Ep.C 2009

1.) L'équation de Schrödinger se réécrit, pour les coefficients des états du continuum (indiqués k) et celui de l'état discret (i) :

$$\begin{aligned} \frac{dc_k}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} e^{i(\omega_k - \omega_i)t} c_i(t) v \\ \frac{dc_i}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} \sum_k e^{i(\omega_i - \omega_k)t} c_k(t) v^* \end{aligned}$$

2.) Compte tenu de la structure de continuum, on peut réécrire l'équation d'évolution de c_i :

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \int_{\mathbb{R}} d(\hbar\omega_k) v^* c_k(t) e^{i(\omega_i - \omega_k)t} \rho_0.$$

On a également, en résolvant de façon formelle l'équation pour c_k :

$$c_k(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' c_i(t') e^{i(\omega_k - \omega_i)t'} v.$$

Ainsi, en remplaçant dans l'équation pour c_i , on trouve :

$$\begin{aligned} \frac{dc_i}{dt} &= -\frac{\rho_0 |v|^2}{\hbar} \int_0^t dt' c_i(t') \int_{\mathbb{R}} d\omega_k e^{i(\omega_k - \omega_i)(t-t')} \\ &= -\frac{\rho_0 |v|^2}{\hbar} 2\pi \int_0^t dt' c_i(t') \delta(t-t') \\ &= -\frac{\Gamma}{2} c_i(t), \quad \Gamma = \frac{2\pi\rho_0 |v|^2}{\hbar} \end{aligned}$$

On a donc finalement $c_i(t) = c_i(0) e^{-\frac{\Gamma t}{2}} = e^{-\frac{\Gamma t}{2}}$, ce qui donne, pour la probabilité :

$$P(t) = e^{-\Gamma t},$$

et donc une durée de vie $\frac{1}{\Gamma}$ pour l'état discret couplé à un continuum.

3.) $t \ll 1/\Gamma$

On a la relation suivante entre la probabilité $P(t)$ d'être dans l'état i , et celle de transition $Q(t)$:

$$P(t) + Q(t) = 1,$$

qui reflète l'idée d'un système (continuum \oplus état discret) fermé. On ne perd pas d'information au cours de l'évolution.

En dérivant cette relation, on a, avec $p = \frac{dQ}{dt}$:

$$p = -\frac{dP}{dt} \Rightarrow p = \Gamma e^{-\Gamma t} \simeq \Gamma, \text{ si } t \ll 1/\Gamma.$$

On retrouve ainsi la règle d'or de Fermi pour une densité d'états constante :

$$p = \frac{2\pi\rho_0}{\hbar} |v|^2$$

4.) En reprenant l'équation d'évolution de c_k on trouve, en utilisant l'expression de c_i :

$$\begin{aligned} c_k(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{i(\omega_k - \omega_i)t'} e^{-\frac{\Gamma t'}{2}} \\ &= \frac{v}{\hbar} \frac{1 - e^{-\Gamma t/2} e^{i(\omega_k - \omega_i)t}}{\omega_k - \omega_i + i\Gamma/2} \end{aligned}$$

5.) La probabilité dP de trouver le système à l'énergie $\hbar\omega$ à $d(\hbar\omega)$ près est donnée par :

$$dP = |c_k(t)|^2 \rho_0 d(\hbar\omega) = \frac{|v|^2}{\hbar^2} \frac{1}{(\omega_k - \omega_i)^2 + (\Gamma/2)^2} \rho_0 d(\hbar\omega)$$

La raie d'émission est donc lorentzienne, de largeur à mi-hauteur Γ .

Transition couplage faible - couplage fort

1.) Les équations 4.3.2 et 4.3.2 sont inchangées, si ce n'est qu'il faut tenir compte de la variation de la densité d'états avec ω . On a maintenant :

$$\frac{dc_i}{dt} = -\frac{|v|^2 \rho_0 \pi \gamma}{\hbar} \int_0^t dt' c_i(t') e^{-\gamma(t-t')/2}.$$

En dérivant cette équation par rapport à t , on trouve l'équation différentielle régissant l'évolution de c_i au cours du temps :

$$\frac{d^2 c_i}{dt^2} + \frac{\gamma}{2} \frac{dc_i}{dt} + \frac{\gamma \Gamma}{4} c_i = 0.$$

2.) En réécrivant l'équation reliant c_i aux c_k à $t = 0$, on trouve :

$$\frac{dc_i}{dt}(t=0) = \frac{1}{i\hbar} \int_{\mathbb{R}} d(\hbar\omega_k) c_k(t=0) v^* \rho_0 = 0,$$

puisque tous les c_k sont nuls à $t = 0$ (le système est initialement dans l'état $|i\rangle$).

3.) Dans le cas $\Gamma < \gamma/4$:

$$c_i(t) = e^{-\gamma t/4} \left[\cosh\left(\frac{\sqrt{\gamma^2/4 - \gamma\Gamma} t}{2}\right) + \frac{\gamma/2}{\sqrt{\gamma^2/4 - \gamma\Gamma}} \sinh\left(\frac{\sqrt{\gamma^2/4 - \gamma\Gamma} t}{2}\right) \right]$$

Dans la limite $\Gamma \ll \gamma/4$ et $t \gg 1/\gamma$, on retrouve $c_i(t) \simeq e^{-\Gamma t/2}$.

4.) Couplage fort : $\Gamma > \gamma/4$

a-

$$c_i(t) = e^{-\gamma t/4} \left[\cos\left(\frac{\sqrt{\gamma^2/4 - \gamma\Gamma} t}{2}\right) + \frac{\gamma/2}{\sqrt{\gamma^2/4 - \gamma\Gamma}} \sin\left(\frac{\sqrt{\gamma^2/4 - \gamma\Gamma} t}{2}\right) \right]$$

b- Pour un continuum étroit : $\Gamma \gg \gamma/4$.

Dans cette limite, on trouve :

$$c_i(t) = e^{-\gamma t/4} \cos\left(\frac{\sqrt{\gamma\Gamma} t}{2}\right)$$

$$P(t) = e^{-\gamma t/2} \left(\cos\left(\frac{\sqrt{\gamma\Gamma} t}{2}\right) \right)^2$$

c- En linéarisant l'expression précédente :

$$P(t) = e^{-\gamma t/2} \frac{1 + \cos\left(\sqrt{\gamma\Gamma} t\right)}{2},$$

On trouve $\Omega = \sqrt{\Gamma\gamma}$ et le coefficient d'amortissement $\gamma/2$.

d- Si on reprend l'expression de Γ :

$$\Omega = \frac{2|v|}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{2} \rho_0 \hbar \gamma} = \frac{2|v|}{\hbar} \sqrt{N},$$

avec $N = \frac{\pi}{2} \rho_0 \hbar \gamma$.

On remarque que :

$$\int_{\mathbb{R}} d(\hbar\omega) \frac{\rho_0}{1 + [\hbar(\omega_f - \omega_i)\gamma/2]^2} = \frac{\pi}{2} \rho_0 \hbar\gamma = N.$$

N est donc le nombre total d'états du continuum. Le cas $N = 1$ donne $\Omega = \frac{2|v|}{\hbar}$ et correspond donc au couplage de l'état discret à un seul autre état.

5.)

a- En couplage faible, la très grande durée de vie $1/\gamma$ de l'état atomique excité dans l'espace libre descend à $1/\Gamma$ pour l'atome en cavité : la cavité réduit le temps de vie radiatif.

b- Dans le cas de l'atome isolé, $\gamma_A \simeq 0$.

Lorsque l'atome est en cavité, l'énergie oscille à la pulsation Ω entre lumière et matière, avec un amortissement $\gamma/2 < \gamma$, puisque l'énergie ne passe que la moitié du temps sous forme de photons. En conséquence, le couplage atome/cavité réduit la largeur des pics de transmission.