

Introduction

Cours de physique quantique Phelma GEN 2A. Enseignant : Guillaume Pignol¹

0.1 Première idée reçue : la physique quantique décrit les curiosités incompréhensibles du monde microscopique.

On pense souvent que la mécanique quantique traite uniquement des curiosités de la physique à l'échelle microscopique. Ces phénomènes étranges semblent contraire à l'intuition que nous nous formons dans l'expérience quotidienne des objets macroscopiques.

C'est le principe de superposition qui défie le plus cette intuition. Selon ce principe, le premier postulat ² de la physique quantique, l'état d'un système est entièrement défini par un vecteur normé de l'espace de Hilbert des états. Ainsi, pour deux états distincts $|a\rangle$ et $|b\rangle$, il existe un état $\frac{|a\rangle+|b\rangle}{\sqrt{2}}$, ou toute autre combinaison linéaire normée de $|a\rangle$ et $|b\rangle$. Lorsqu'on applique ce principe au chat de Schrödinger pouvant être vivant ou mort (correspondants aux états $|\text{vivant}\rangle$ ou $|\text{mort}\rangle$), on arrive à la conclusion qu'il existerait un état du chat à la fois mort et vivant simultanément. Bien que le paradoxe apparent soit formellement résolu par le postulat de réduction de la fonction d'onde, on est conduit à penser que les lois bizarres de la physique quantique cessent de s'appliquer dans le monde macroscopique. En fait, il n'en est rien, on ne connaît pas de limite d'application de la physique quantique. ³ Si les lois du mouvement de Newton s'obtiennent comme cas limite de la mécanique quantique, cela ne signifie nullement que les lois quantiques cessent d'être valables.

La physique quantique n'est pas limitée à l'étude de l'échelle microscopique. En fait, elle est indispensable pour expliquer des phénomènes aussi banals que la conductivité électrique, la capacité thermique des solides ou le magnétisme du fer, qui sont a priori des propriétés macroscopiques. Des comportements macroscopiques plus confidentiels, tels que certaines propriétés des semi-conducteurs, la superfluidité de l'hélium à basse température ou la supraconductivité, s'expliquent par des comportements quantiques assez subtils. Evidemment, les propriétés du noyau atomique et la description des réactions nucléaires ne se comprennent vraiment que par une analyse quantique.

Pour illustrer l'importance de la physique quantique dans la technologie moderne, il n'est pas exagéré de dire qu'Internet serait impossible sans la découverte des lois quantiques au début du siècle dernier. Tout d'abord, il est probable que l'industrie de la microélectronique, fabricant les calculateurs sur les puces de silicium, ne serait pas aussi élaborée sans une compréhension détaillée des semi-conducteurs. Mais surtout, la transmission d'informations à très haut débit

¹guillaume.pignol@lpsc.in2p3.fr

²Pour rappel, les autres postulats sont : (2) une observable physique correspond à un opérateur hermitien de l'espace de Hilbert des états, (3) le résultat d'une mesure est forcément une valeur propre de l'observable mesurée, (4) la probabilité de mesurer une valeur propre est donnée par le carré de la projection du vecteur d'état sur le sous-espace propre correspondant, (5) le système après la mesure se retrouve projeté sur le sous-espace propre correspondant, (6) pour un système isolé l'évolution temporelle du vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ est donnée par l'équation de Schrödinger $i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle$ où \hat{H} est l'observable correspondant à l'énergie.

³Sauf peut être dans des situations (impossibles à réaliser en laboratoire) où le champ de gravitation généré par un objet quantique serait important.

nécessite des technologies quantiques. Il faut savoir que les câbles sous-marins ⁴ transatlantiques transmettent aujourd'hui un débit nominal de plusieurs To par seconde. Pour faire face à l'augmentation extraordinaire du trafic, les câbles électriques coaxiaux ont été remplacés par des fibres optiques dans les années 1980. C'est l'utilisation de sources lumineuses quantiques, la technologie LASER ⁵, qui a permis une augmentation spectaculaire des capacités de transmission des câbles intercontinentaux.

0.2 Deuxième idée reçue : comme la mécanique quantique est probabiliste, les mesures sont imprécises dans le monde microscopique.

Le non-déterminisme est un aspect fondamental de la physique quantique. On peut seulement prévoir la probabilité d'occurrence de tel ou tel résultat de mesure. Dans la limite classique, la dispersion probabiliste autour de la valeur moyenne, pour la mesure de la position d'un objet macroscopique par exemple, est faible. On retrouve alors comme cas limite des lois déterministes du mouvement. En revanche, dans le monde microscopique, la situation est souvent inverse. L'acte de mesure d'une propriété d'une particule, telle que la projection de son spin ou sa position, perturbe tellement le système mesuré que son état change du tout au tout et on doit abandonner l'idée de pouvoir voir sans être vu.

Cette limitation intrinsèque, qui découle des postulats généraux de la physique quantique, s'exprime par les inégalités de Heisenberg. Pour la mesure séparée de deux observables A et B sur un système quantique dans un état donné, les écarts types des mesures ΔA et ΔB vérifient

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \rangle|. \quad (1)$$

Dans le cas particulier de la détermination de la position et de la quantité de mouvement d'une particule ponctuelle, on obtient la célèbre inégalité

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2)$$

On est donc amené à penser qu'une mesure sur un objet microscopique est nécessairement imprécise et que donc un dispositif de mesure basé sur un système quantique donnerait des résultats tellement erratiques qu'il serait inutilisable. Pourtant, il n'en est rien : si une mesure individuelle est aléatoire, la moyenne sur un grand nombre de mesures est au contraire parfaitement immuable et reproductible. Pour autant que nous sachions, tous les atomes d'hydrogène dans l'Univers sont les mêmes, ils ont exactement les mêmes raies spectrales par exemple.

Le fait de pouvoir disposer d'un système de référence immuable est d'une importance cruciale en métrologie, la discipline qui établit les définitions des unités de mesure. Dans le système d'unité international, le kilogramme est défini par un étalon, c'est-à-dire un objet dont on décide que la masse vaut exactement 1 kilogramme par définition. Il s'agit d'un cylindre composé de 90 % de platine et de 10 % d'irridium fabriqué en 1889. La définition des unités doit être opérationnelle, c'est-à-dire qu'on doit pouvoir utiliser la définition pour étalonner des appareils qui mesurent la masse. On réalise des copies du kilogramme étalon qui servent de standards nationaux qui servent eux-mêmes à étalonner les balances, etc. Des comparaisons de masses entre les copies sont réalisées avec une période de 50 ans, et on observe que la dérive relative des étalons est de l'ordre de 5×10^{-10} par an.

Venons maintenant à la définition de l'unité de temps : la seconde. Elle est définie depuis 1967 comme

⁴Il y a plus d'un million de km de câbles sous-marins intercontinentaux installés. Les communications par satellite, beaucoup plus lentes, représentent une quantité négligeable du trafic.

⁵LASER : Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation. L'effet Laser est une amplification de la lumière piégée dans une cavité par émission stimulée, ce qui produit un faisceau de lumière cohérente.

La seconde est la durée de 9 192 631 770 périodes de la radiation correspondant à la transition entre les niveaux hyperfins $F = 3$ et $F = 4$ de l'état fondamental ${}^6\text{S}_{1/2}$ de l'atome de césium 133.

C'est une définition basée sur les propriétés immuables de l'atome de césium (la structure hyperfine des atomes sera traitée dans ce cours). Cette définition serait stérile si on ne savait pas fabriquer une horloge synchronisée sur cette oscillation interne de l'atome de césium. Nous verrons également dans ce cours le principe de base de fonctionnement d'une horloge atomique, qui repose sur une technologie véritablement quantique.

Il se trouve que les horloges atomiques sont beaucoup plus précises que les horloges basées sur des systèmes macroscopiques tels que les cristaux de quartz. En un an, deux horloges atomiques au césium dérivent typiquement de $0.3 \mu\text{s}$ (contre plusieurs minutes typiquement pour deux montres à quartz), ce qui correspond à une dérive relative de 10^{-14} . Ainsi, l'étalon de temps, défini par un système quantique microscopique, est beaucoup plus précis que l'étalon de masse, défini par un objet macroscopique.

La question de la précision de la mesure du temps a des conséquences technologiques cruciales, voire stratégiques. Considérons par exemple la précision du système de positionnement GPS, constitué d'une trentaine de satellites orbitant à une altitude de 20000 km. De façon basique, les satellites envoient de façon périodique des signaux disant " je suis ICI, il est TELLE HEURE ". Un récepteur GPS triangule sa position en analysant les signaux provenant d'au moins 4 satellites (correspondant aux 4 coordonnées x, y, z, t). Les signaux se propagent à la vitesse de la lumière ($c = 3 \times 10^8$ m/s), une erreur de δt sur le temps se propage en une erreur $\delta x = c\delta t$ sur la détermination de la position (à des facteurs de projection près, de l'ordre de l'unité). Si les satellites étaient équipés d'horloges à quartz, la position d'un récepteur GPS dériverait de plusieurs centaines de km par jour. Les horloges atomiques au césium embarquées dans les satellites sont donc essentielles au fonctionnement du système de positionnement.

Chapitre 1

La résonance magnétique

Dans ce chapitre nous traitons de la résonance magnétique nucléaire (RMN, ou NMR en anglais). Il s'agit de manipuler les spins des noyaux atomiques par des champs magnétiques. La découverte du phénomène de résonance magnétique sur un jet moléculaire par I. Rabi en 1938 a été récompensée par le prix Nobel de physique en 1944. En 1946, F. Bloch et E. Purcell découvrent indépendamment la technique de manipulation du magnétisme nucléaire par induction magnétique, ce qui leur valu le prix Nobel de physique en 1952. Dans les années 1970, ces techniques furent perfectionnées en vue de développer la technique d'imagerie par résonance magnétique (IRM, ou MRI en anglais). Le prix Nobel de médecine fut attribué en 2003 au physicien P. Mansfield et au chimiste P. Lauterbur pour leurs découvertes concernant l'IRM.

Nous allons étudier la résonance magnétique sur une particule de spin $1/2$ dotée d'un moment magnétique. Comme tout système à deux états est formellement équivalent à un spin $1/2$, les calculs de ce chapitre s'appliquent en fait dans de nombreuses situations où on excite de façon périodique un système possédant des niveaux d'énergie quantifiés.

1.1 Spin et moment magnétique

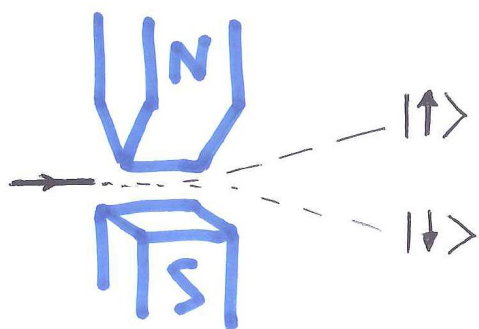


FIG. 1.1 – Séparateur de Stern-Gerlach.

L'expérience de Stern et Gerlach en 1922, observant la déflexion d'un jet d'atomes d'argent par un gradient de champ magnétique, montra que le moment magnétique des atomes est quantifié. Dans le cas des atomes d'argent, le moment magnétique (plus précisément sa projection selon un axe) ne peut prendre que deux valeurs. En effet, le jet incident est séparé par un gradient de champ magnétique (orienté selon l'axe vertical z) en deux jets, l'un dirigé vers le haut et l'autre dirigé vers le bas. On dit que l'atome d'argent, concernant son degré de liberté interne de spin, est un système à deux états dont une base est $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$. L'état $|\uparrow\rangle$ correspond au jet du haut, le spin est dirigé vers le haut, et l'état $|\downarrow\rangle$ correspond au jet du bas. Bien entendu, d'après le principe de superposition de la mécanique quantique, toute combinaison linéaire complexe de type $a|\uparrow\rangle + b|\downarrow\rangle$ avec $|a|^2 + |b|^2 = 1$ correspond à un état interne possible de l'atome. Si un atome dans cet état initial passe à travers un séparateur de Stern-Gerlach orienté selon l'axe z , il aura une probabilité $|a|^2$ d'être dévié vers le haut et une probabilité $|b|^2$ d'être dévié vers le bas.

On note $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ les observables correspondant aux projections du moment cinétique selon les axes x, y, z . Ces observables vérifient les relations de commutation générales d'un moment

cinétique

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar\hat{S}_z, \quad [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar\hat{S}_x, \quad [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar\hat{S}_y. \quad (1.1)$$

D'après la théorie générale des moments cinétiques, l'observable $\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$ a ses valeurs propres de la forme $j(j+1)\hbar^2$, avec j un nombre soit entier, soit demi-entier, et le sous-espace propre associé au nombre j est de dimension $2j+1$. Ainsi, la théorie prévoit l'existence de moment cinétique $j = 1/2$ (appelé aussi spin 1/2), dont l'espace des états est de dimension 2, comme c'est le cas pour les atomes d'argent. Le spin 1/2 est un concept purement quantique, qui n'a pas d'analogie classique.

Pour l'atome d'argent de spin 1/2, nous avons $\hat{S}_z|\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2}|\uparrow\rangle$ et $\hat{S}_z|\downarrow\rangle = -\frac{\hbar}{2}|\downarrow\rangle$ puisque les états $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$ sont les états propres de la projection du moment cinétique selon l'axe z . En fait, on montre en utilisant les résultats de la théorie générale des moments cinétiques que les matrices des observables du moment cinétiques s'écrivent $\vec{S} = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}$, où $\vec{\sigma}$ sont les trois matrices de Pauli :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (1.2)$$

En outre, l'atome possède un moment magnétique, c'est-à-dire trois observables $\hat{\mu}_x, \hat{\mu}_y, \hat{\mu}_z$ qui représentent la projection du moment magnétique selon les axes x, y, z . Le moment magnétique est proportionnel au spin :

$$\vec{\hat{\mu}} = \gamma \vec{\hat{S}}, \quad (1.3)$$

le facteur de proportionnalité γ s'appelle le rapport gyromagnétique de l'atome. Physiquement, le moment magnétique correspond à deux phénomènes

1. L'énergie magnétique de l'atome lorsqu'on applique un champ magnétique \vec{B} est donnée par

$$\hat{H} = -\vec{\hat{\mu}} \cdot \vec{B} \quad (1.4)$$

ainsi, la présence d'un champ magnétique externe va influencer sur l'atome, cette influence est entièrement décrite par le hamiltonien. Nous allons étudier plusieurs exemples dans la suite de ce chapitre. Notamment, la force exercée sur l'atome est donnée par le gradient de l'énergie potentielle, on voit que la force est proportionnelle au gradient du champ magnétique, et que son signe dépend de l'orientation du moment magnétique par rapport au champ magnétique, expliquant ainsi la séparation de Stern et Gerlach.

2. Le moment magnétique de l'atome génère lui même un champ magnétique $\vec{B}_{\text{dip}}(\vec{r})$ à distance \vec{r} de l'atome, celui d'un dipôle magnétique :

$$\vec{B}_{\text{dip}}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(3 \frac{(\vec{\mu} \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{\mu}}{r^3} \right). \quad (1.5)$$

C'est ce champ qui est détecté en imagerie par résonance magnétique.

Les particules subatomiques constituant la matière que sont l'électron, le proton et le neutron sont toutes des particules de spin 1/2 ayant un moment magnétique. D'après la théorie relativiste de Dirac, le rapport gyromagnétique de l'électron est

$$\gamma_e = \frac{-q}{m} = 2\pi \times 28,06 \text{ GHz/T} \quad (1.6)$$

avec q la charge de l'électron et m sa masse. Les protons et neutrons ont une masse 2000 fois plus élevée que l'électron, ainsi on s'attend à ce que leur moment magnétique soit beaucoup plus faible. La théorie de Dirac ne s'applique pas exactement aux protons et neutrons car ce ne sont pas des particules élémentaires ponctuelles. Cependant, l'ordre de grandeur donné par la formule de Dirac reste correct et on a

$$\gamma_p = 2\pi \times 42,58 \text{ MHz/T}, \quad \gamma_n = -2\pi \times 29,16 \text{ MHz/T} \quad (1.7)$$

Il faut donc retenir que le magnétisme nucléaire (induit par les moments magnétiques des protons et neutrons) est typiquement 1000 fois plus faible que le magnétisme atomique (induit par le moment magnétique de l'électron).

1.2 Précession de Larmor en champ fixe

Nous allons calculer l'évolution temporelle de l'état de spin d'une particule de spin 1/2 munie d'un moment magnétique. Traitons pour commencer le cas où on applique un champ magnétique $\vec{B} = B_0 \vec{e}_z$ statique. Le hamiltonien du système s'écrit

$$\hat{H} = -\gamma B_0 \frac{\hbar}{2} \sigma_z \quad (1.8)$$

on note $\omega_0 = -\gamma B_0$ la *pulsation de Larmor*. On a les deux états stationnaires

$$\hat{H} |\uparrow\rangle = \omega_0 \frac{\hbar}{2} |\uparrow\rangle \quad (1.9)$$

$$\hat{H} |\downarrow\rangle = -\omega_0 \frac{\hbar}{2} |\downarrow\rangle \quad (1.10)$$

Soit un état initial quelconque $|\psi(0)\rangle = \alpha |\uparrow\rangle + \beta |\downarrow\rangle$, avec $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$. L'évolution ultérieure $|\psi(t)\rangle$ du spin est donnée par l'équation de Schrodinger

$$i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (1.11)$$

dont la solution est

$$|\psi(t)\rangle = \alpha e^{-i\omega_0 t/2} |\uparrow\rangle + \beta e^{i\omega_0 t/2} |\downarrow\rangle \quad (1.12)$$

$$\langle\psi(t)| = \alpha^* e^{i\omega_0 t/2} \langle\uparrow| + \beta^* e^{-i\omega_0 t/2} \langle\downarrow| \quad (1.13)$$

Calculons la valeur moyenne de la projection du spin selon les 3 axes $\langle\vec{\sigma}\rangle = \langle\psi(t)|\vec{\sigma}|\psi(t)\rangle$. On trouve

$$\langle\sigma_z\rangle = |\alpha|^2 - |\beta|^2 \quad (1.14)$$

$$\langle\sigma_x\rangle = \alpha^* \beta e^{i\omega_0 t} + \alpha \beta^* e^{-i\omega_0 t} \quad (1.15)$$

$$\langle\sigma_y\rangle = i\alpha^* \beta e^{i\omega_0 t} - i\alpha \beta^* e^{-i\omega_0 t} \quad (1.16)$$

remarquons que $\langle\sigma_z\rangle$ est une constante du mouvement. En posant $\alpha^* \beta = C e^{i\phi}$, l'évolution du spin dans le plan transverse s'écrit

$$\langle\sigma_x\rangle = 2C \cos(\omega_0 t + \phi) \quad (1.17)$$

$$\langle\sigma_y\rangle = 2C \sin(\omega_0 t + \phi) \quad (1.18)$$

Alors, le spin oscille dans le plan transverse à la fréquence $\omega_0/(2\pi)$. Ce phénomène s'appelle *la précession de Larmor* autour du champ magnétique.

Application à l'imagerie médicale Supposons qu'un échantillon contenant des spins soit soumis à un champ magnétique non-uniforme de la forme $B(x) = B_0 + Gx$, où G est le gradient du champ magnétique. Les spins situés à la position x précessent avec une fréquence angulaire de rotation de $\gamma B_0 + \gamma Gx$. L'oscillation de ces moments magnétiques induit un signal dans une antenne située assez loin de l'échantillon. Le signal $S(t)$ reçu par l'antenne est proportionnel à

$$S(t) = \int dx \rho(x) e^{i\omega_0 t} e^{i\gamma Gx t}. \quad (1.19)$$

On voit que, par transformée de Fourier du signal, on peut remonter à la densité $\rho(x)$ des spins. C'est le principe de base de l'imagerie par résonance magnétique nucléaire. Il reste à comprendre comment on peut faire en sorte que les spins s'alignent initialement dans une direction privilégiée dans le plan transverse. En effet, si les spins précessent naturellement dans le champ magnétique, leur phase ϕ est a priori aléatoire, si bien que les signaux de chaque spin s'ajoutent de façon incohérente. Pour obtenir un signal cohérent de précession, il faut agir sur les spins de façon cohérente avec un champ magnétique radiofréquence, c'est l'objet de la section suivante.

1.3 Résonance de Rabi

On superpose maintenant au champ magnétique fixe $B_0 \vec{e}_z$ un champ transverse tournant à la fréquence angulaire ω :

$$\vec{B}_1(t) = B_1 [\cos(\omega t) \vec{e}_x + \sin(\omega t) \vec{e}_y]. \quad (1.20)$$

On suppose que le spin est initialement $|\psi(0)\rangle = |\uparrow\rangle$, et on veut calculer l'évolution $|\psi(t)\rangle = a_\uparrow(t) |\uparrow\rangle + a_\downarrow(t) |\downarrow\rangle$. Dans ce cas l'équation de Schrodinger s'écrit

$$i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt} = -\gamma B_0 \frac{\hbar}{2} \sigma_z |\psi\rangle - \gamma B_1 \frac{\hbar}{2} [\sigma_x \cos(\omega t) + \sigma_y \sin(\omega t)] |\psi\rangle. \quad (1.21)$$

On pose $\omega_1 = -\gamma B_1$, qui s'interprète comme l'intensité de l'excitation. L'équation précédente devient :

$$i \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} a_\uparrow \\ a_\downarrow \end{pmatrix} = \frac{\omega_0}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_\uparrow \\ a_\downarrow \end{pmatrix} + \frac{\omega_1}{2} \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\omega t} \\ e^{i\omega t} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_\uparrow \\ a_\downarrow \end{pmatrix}. \quad (1.22)$$

On effectue le changement de fonction, qui correspond physiquement à se placer dans le référentiel tournant avec le champ transverse

$$\begin{pmatrix} A_\uparrow \\ A_\downarrow \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{i\omega t/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\omega t/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_\uparrow \\ a_\downarrow \end{pmatrix} = R(t) \begin{pmatrix} a_\uparrow \\ a_\downarrow \end{pmatrix} \quad (1.23)$$

En termes des nouvelles fonctions A_\uparrow et A_\downarrow l'équation de Schrodinger devient

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} A_\uparrow \\ A_\downarrow \end{pmatrix} &= R(t) i \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} a_\uparrow \\ a_\downarrow \end{pmatrix} + i R'(t) \begin{pmatrix} a_\uparrow \\ a_\downarrow \end{pmatrix} \\ &= R(t) \frac{\omega_0}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} R^{-1}(t) \begin{pmatrix} A_\uparrow \\ A_\downarrow \end{pmatrix} + R(t) \frac{\omega_1}{2} \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\omega t} \\ e^{i\omega t} & 0 \end{pmatrix} R^{-1}(t) \begin{pmatrix} A_\uparrow \\ A_\downarrow \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \frac{\omega}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{\omega}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_\uparrow \\ A_\downarrow \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (1.24)$$

Soit finalement

$$i \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} A_\uparrow \\ A_\downarrow \end{pmatrix} = \frac{\omega_0 - \omega}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_\uparrow \\ A_\downarrow \end{pmatrix} + \frac{\omega_1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_\uparrow \\ A_\downarrow \end{pmatrix} \quad (1.25)$$

Ainsi, dans le référentiel tournant, la dépendance temporelle de la matrice d'évolution a disparu. Physiquement, le champ magnétique apparaît fixe dans le référentiel tournant. Pour résoudre cette équation, on dérive une seconde fois :

$$\frac{d^2}{dt^2} \begin{pmatrix} A_\uparrow \\ A_\downarrow \end{pmatrix} = \frac{1}{(2i)^2} \begin{pmatrix} -\delta\omega & \omega_1 \\ \omega_1 & \delta\omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\delta\omega & \omega_1 \\ \omega_1 & \delta\omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_\uparrow \\ A_\downarrow \end{pmatrix} = -\frac{1}{4} \begin{pmatrix} \delta\omega^2 + \omega_1^2 & 0 \\ 0 & \delta\omega^2 + \omega_1^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_\uparrow \\ A_\downarrow \end{pmatrix} \quad (1.26)$$

ou on a introduit $\delta\omega = \omega - \omega_0$ le *désaccord à résonance*. On constate que A_\uparrow et A_\downarrow vérifient la même équation harmonique :

$$\ddot{A} + (\Omega/2)^2 A = 0 \quad \text{avec} \quad \Omega^2 = (\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2 \quad (1.27)$$

où Ω s'appelle la *pulsation de Rabi*. Les conditions initiales sont

$$\begin{pmatrix} A_{\uparrow}(0) \\ A_{\downarrow}(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.28)$$

et

$$2i \begin{pmatrix} \dot{A}_{\uparrow}(0) \\ \dot{A}_{\downarrow}(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\delta\omega & \omega_1 \\ \omega_1 & \delta\omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\delta\omega \\ \omega_1 \end{pmatrix} \quad (1.29)$$

Finalement, on obtient les amplitudes de probabilité pour le spin d'être dans l'un ou l'autre des états $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$ à l'instant t :

$$A_{\uparrow}(t) = \cos(\Omega t/2) + i \frac{\delta\omega}{\Omega} \sin(\Omega t/2), \quad (1.30)$$

$$A_{\downarrow}(t) = -i \frac{\omega_1}{\Omega} \sin(\Omega t/2). \quad (1.31)$$

Pour obtenir la probabilité de mesurer un spin-flip au temps t , c'est-à-dire de mesurer le spin dans l'état $|\downarrow\rangle$ sachant qu'il était initialement dans l'état $|\uparrow\rangle$, il faut calculer le carré du module de l'amplitude de probabilité. On obtient ainsi la **formule de Rabi**

$$P_{\downarrow} = |A_{\downarrow}(t)|^2 = \frac{\sin^2(\sqrt{\delta\omega^2 + \omega_1^2}t/2)}{1 + (\delta\omega/\omega_1)^2}. \quad (1.32)$$

Lorsqu'on excite le système exactement à la résonance $\delta\omega = 0$, la probabilité de spin-flip oscille avec le temps $P_{\downarrow}(t) = \sin^2(\omega_1 t/2)$ entre 0 et 1, c'est l'oscillation de Rabi. Alors, en branchant l'excitation pendant un temps π/ω_1 , les spins se renversent, on appelle cela un *pulse* π . Pour une durée d'excitation moitié de $\pi/2\omega_1$, c'est un *pulse* $\pi/2$, les spins sont portés de façon cohérente dans le plan transverse. A la suite d'un pulse $\pi/2$, les spins précessent autour du champ magnétique statique. L'imagerie par résonance magnétique nucléaire fonctionne sur ce principe, on excite les spins des protons de l'eau (dans un champ typique de $B_0 = 1$ T, il faut un champ transverse oscillant à une fréquence de 46 MHz) avec des pulses $\pi/2$ et on enregistre la précession des spins.

L'expérience de Rabi (1939) La méthode de résonance de Rabi a été développée avec un jet atomique. L'expérience est décrite sur la figure, elle se déroule en trois phases. On prépare l'atome dans l'état $|\uparrow\rangle$ avec un premier séparateur de Stern et Gerlach, c'est la première phase de polarisation. Dans la deuxième phase, la phase d'excitation, les atomes traversent une zone où règne un champ magnétique statique $B_0 \vec{e}_z$ ainsi que le champ magnétique transverse oscillant B_1 . L'amplitude du champ B_1 est réglée pour qu'on ait un pulse π à résonance pendant la durée de transit des atomes dans la zone d'excitation. Ensuite, les atomes passent à travers un deuxième séparateur de Stern-Gerlach qui sert d'analyseur. Enfin, on détecte le flux d'atomes dévié vers le bas, ce flux est donc proportionnel à la probabilité de spin-flip.

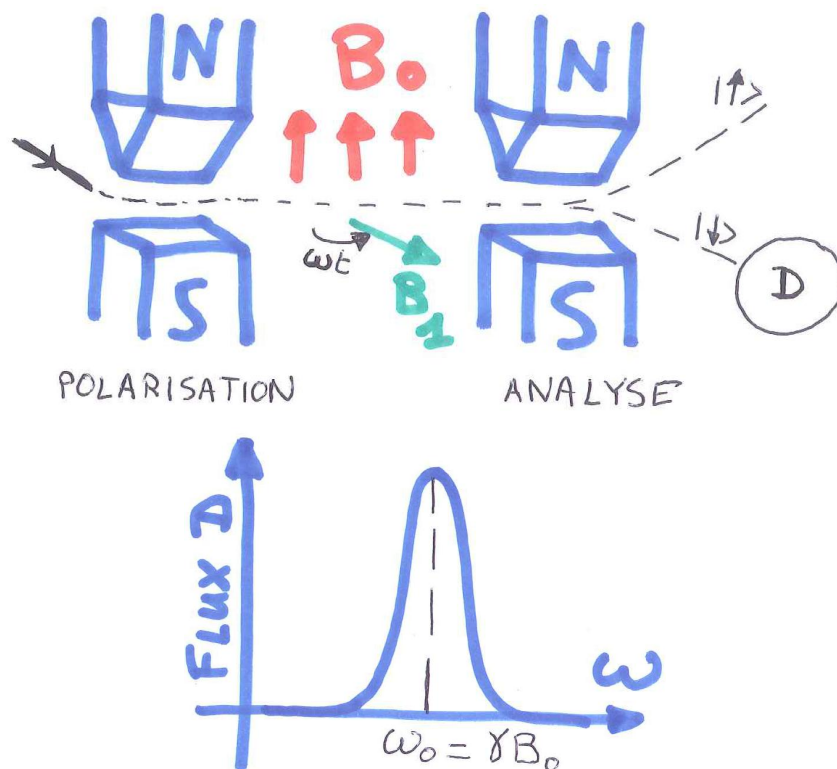


FIG. 1.2 – Haut : schéma de l'expérience de Rabi. Bas : résonance de Rabi.

Chapitre 2

Addition des moments cinétiques

Dans ce chapitre nous traitons de systèmes composés de deux moments cinétiques. Nous développons en détails le cas le plus simple : celui de deux spins $1/2$. C'est le cas par exemple de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental. Il s'agit en effet d'un électron (de spin $1/2$) confiné autour d'un proton (de spin $1/2$ aussi). Il existe un couplage magnétique entre les deux spins, qui donne lieu à la structure hyperfine de l'hydrogène. Dans la dernière partie nous traiterons le cas général de l'addition de deux spins quelconques. L'addition (ou la composition) des moments cinétiques est essentielle pour traiter de nombreux problèmes en physique atomique et en physique nucléaire.

2.1 Système de deux spins $1/2$

Considérons un système composé de deux spins $1/2$. Ce peut être l'atome d'hydrogène dans son état fondamental, où on ne considère que les degrés de liberté interne de spin du proton et de l'électron (on ignore le degré de liberté de position des particules). On note \mathcal{H}_1 et \mathcal{H}_2 les espaces de Hilbert des états des spins 1 et 2. Si on considérait le sous-système 1 seul, on aurait un système à deux états, \mathcal{H}_1 est de dimension 2. On note $\hat{\mathbf{S}}_1 := (\hat{S}_{1,x}, \hat{S}_{1,y}, \hat{S}_{1,z})$ les trois observables de projection du spin pour le sous-système 1. Ce sont des opérateurs hermitiens dans l'espace \mathcal{H}_1 . On choisit comme base de \mathcal{H}_1 les deux états $|\uparrow\rangle_1$ et $|\downarrow\rangle_1$ qui sont états propres de $\hat{S}_{1,z}$ avec pour valeurs propres $+\hbar/2$ et $-\hbar/2$. De même, on choisit comme base de \mathcal{H}_2 les états propres de $\hat{S}_{2,z}$ $|\uparrow\rangle_2$ et $|\downarrow\rangle_2$.

Maintenant, comment décrire le système global ? D'après le premier postulat de la mécanique quantique, son état doit être associé à un vecteur normé d'un certain espace de Hilbert. Il doit exister dans cet espace un état particulier correspondant physiquement à la situation où, par exemple, le sous-système 1 serait $|\uparrow\rangle_1$ et le sous-système 2 serait $|\downarrow\rangle_2$. On note cet état $|\uparrow\rangle_1 \otimes |\downarrow\rangle_2$, ou en abrégé $|\uparrow, \downarrow\rangle$. De même on peut former les quatre états (tous orthogonaux entre eux)

$$|\uparrow, \uparrow\rangle, |\uparrow, \downarrow\rangle, |\downarrow, \uparrow\rangle, |\downarrow, \downarrow\rangle. \quad (2.1)$$

D'après le postulat de superposition, n'importe quelle combinaison linéaire normée de ces quatre vecteurs peut représenter un état possible du système. Ces quatre états forment une base du système global, qui est donc associé à un espace de Hilbert de dimension 4. Cette base s'appelle la **base factorisée**. On note cet espace de Hilbert $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$, produit tensoriel des espaces des deux sous-systèmes.

Exemple. Imaginons que le sous-système 1 soit dans l'état $|\psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle_1 + |\downarrow\rangle_1)$, ce qui correspond physiquement au spin pointant dans la direction $+x$. Imaginons également que le sous-système 2 soit dans l'état $|\psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_2)$, le spin pointant dans la direction $-x$.

L'état du système global s'écrit alors

$$\begin{aligned} |\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle &= \frac{1}{2}(|\uparrow\rangle_1 + |\downarrow\rangle_1) \otimes (|\uparrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_2) \\ &= \frac{1}{2}(|\uparrow, \uparrow\rangle - |\uparrow, \downarrow\rangle + |\downarrow, \uparrow\rangle - |\downarrow, \downarrow\rangle) \end{aligned} \quad (2.2)$$

où on utilise l'opération \otimes comme un produit bilinéaire.

Remarque. Attention, il existe des états du système global qui ne s'écrivent pas sous forme factorisée. Considérons par exemple $|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow, \uparrow\rangle + |\downarrow, \downarrow\rangle)$ et supposons qu'il s'écrive sous forme factorisée $|\psi\rangle = (a_1|\uparrow\rangle + b_1|\downarrow\rangle) \otimes (a_2|\uparrow\rangle + b_2|\downarrow\rangle)$. Alors on aurait :

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow, \uparrow\rangle + |\downarrow, \downarrow\rangle) = a_1a_2|\uparrow, \uparrow\rangle + a_1b_2|\uparrow, \downarrow\rangle + a_2b_1|\downarrow, \uparrow\rangle + b_1b_2|\downarrow, \downarrow\rangle. \quad (2.3)$$

En projetant sur $\langle\uparrow, \uparrow|$ on conclut que a_1 et a_2 sont non nuls, et en projetant sur $\langle\downarrow, \downarrow|$ on conclut que b_1 et b_2 sont non nuls. Mais en projetant sur $\langle\uparrow, \downarrow|$ on conclut que a_1 ou b_2 sont nuls, c'est une contradiction. On dit que l'état $|\psi\rangle$ est un *état intriqué*, il ne peut pas s'écrire sous forme factorisée.

2.2 Digression sur le produit tensoriel

Revenons sur la notion de produit tensoriel dans un cas plus général.

Soient \mathcal{E} et \mathcal{F} deux espaces de Hilbert munis de bases orthonormées $\{|e_1\rangle, |e_2\rangle, \dots\rangle$ et $\{|f_1\rangle, |f_2\rangle, \dots\rangle$. On construit formellement les vecteurs $|e_i\rangle \otimes |f_j\rangle$ dont on décide qu'ils forment une base orthonormée de $\mathcal{E} \otimes \mathcal{F}$, par définition de l'espace produit tensoriel de \mathcal{E} et de \mathcal{F} ¹. La dimension de l'espace produit tensoriel est donc $\dim \mathcal{E} \otimes \mathcal{F} = \dim \mathcal{E} \times \dim \mathcal{F}$. Pour deux sous-systèmes dont les états sont décrits séparément dans les espaces \mathcal{E} et \mathcal{F} , l'espace tensoriel $\mathcal{E} \otimes \mathcal{F}$ constitue l'espace des états du système global².

Attention à ne pas confondre le produit tensoriel avec le produit direct $\mathcal{E} \times \mathcal{F}$, qui est construit comme étant l'espace de Hilbert engendré par les états $\{|e_1\rangle, |e_2\rangle, \dots, |f_1\rangle, |f_2\rangle, \dots\rangle$ et qui a pour dimension $\dim \mathcal{E} \times \mathcal{F} = \dim \mathcal{E} + \dim \mathcal{F}$.

On définit aussi le produit tensoriel de deux états $|e\rangle = \sum_i a_i |e_i\rangle \in \mathcal{E}$ et $|f\rangle = \sum_j b_j |f_j\rangle \in \mathcal{F}$ naturellement comme

$$|e\rangle \otimes |f\rangle := \sum_{i,j} a_i b_j |e_i\rangle \otimes |f_j\rangle, \quad (2.4)$$

et cette définition est indépendante de la base choisie. Lorsqu'il n'y a pas d'ambiguïté on peut noter $|e, f\rangle = |e\rangle \otimes |f\rangle$ comme nous l'avons fait pour l'état d'un système de deux spins 1/2 (par exemple $|\uparrow, \downarrow\rangle$ représente en fait $|\uparrow\rangle \otimes |\downarrow\rangle$). On montre en outre facilement que l'opération \otimes est bilinéaire et que

$$(\langle e' | \otimes \langle f' |) (|e\rangle \otimes |f\rangle) = \langle e' | e \rangle \times \langle f' | f \rangle. \quad (2.5)$$

Soit \hat{A} une observable de \mathcal{E} et \hat{B} une observable de \mathcal{F} . On définit l'observable $\hat{A} \otimes \hat{B}$ par son action sur la base :

$$\hat{A} \otimes \hat{B} |e_i, f_j\rangle = (\hat{A} |e_i\rangle) \otimes (\hat{B} |f_j\rangle). \quad (2.6)$$

¹Il existe une définition plus formelle du produit tensoriel qui ne nécessite pas de particulariser de bases de \mathcal{E} et de \mathcal{F} . Cependant la définition donnée ici est plus opérationnelle, on peut montrer que les espaces tensoriels construits avec d'autres bases sont équivalents.

²On verra dans un chapitre ultérieur que cette règle s'applique différemment pour d'écrire les états de deux particules identiques.

Pour toute observable \hat{A} du premier sous-système correspond une observable $\hat{A} \otimes \text{Id}$ (qu'on se permet souvent de noter \hat{A}) du système global. Par exemple, dans le système de deux spins 1/2, on écrira $\hat{S}_{1,z} |\uparrow, \downarrow\rangle = \hbar/2 |\uparrow, \downarrow\rangle$ alors qu'on devrait écrire en toute rigueur

$$\hat{S}_{1,z} \otimes \text{Id} |\uparrow, \downarrow\rangle = (\hat{S}_{1,z} |\uparrow\rangle) \otimes (\text{Id} |\downarrow\rangle) = \hbar/2 |\uparrow, \downarrow\rangle. \quad (2.7)$$

2.3 Addition de deux spins 1/2

Revenons au système particulier composé de deux spins 1/2 et définissons le spin total du système comme

$$\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2. \quad (2.8)$$

On vérifie facilement que $\hat{\mathbf{S}}$ est une observable de moment cinétique au sens où

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar\hat{S}_z, \quad [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar\hat{S}_x, \quad [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar\hat{S}_y. \quad (2.9)$$

Ainsi, le théorème général du moment cinétique s'applique au spin total $\hat{\mathbf{S}}$, c'est-à-dire qu'il existe une base d'états propres $|j; m\rangle$ communs à $\hat{\mathbf{S}}^2$ et \hat{S}_z telle que $\hat{\mathbf{S}}^2 |j; m\rangle = \hbar^2 j(j+1) |j; m\rangle$ avec j entier ou demi-entier, et pour chaque valeur possible de j est associé $2j+1$ valeurs de m : $\hat{J}_z |j; m\rangle = m\hbar |j; m\rangle$ avec $m = -j, -j+1, \dots, j$. On se pose la question : **«quelles sont les valeurs du spin total j pour un système de deux spins 1/2?»**.

Calculons les matrices de \hat{S}_z et $\hat{\mathbf{S}}^2$ dans la base factorisée (2.1). On commence par \hat{S}_z

$$\begin{aligned} \hat{S}_z |\uparrow, \uparrow\rangle &= \hat{S}_{1,z} |\uparrow, \uparrow\rangle + \hat{S}_{2,z} |\uparrow, \uparrow\rangle = \hbar/2 |\uparrow, \uparrow\rangle + \hbar/2 |\uparrow, \uparrow\rangle, \\ \hat{S}_z |\uparrow, \downarrow\rangle &= \hat{S}_{1,z} |\uparrow, \downarrow\rangle + \hat{S}_{2,z} |\uparrow, \downarrow\rangle = \hbar/2 |\uparrow, \downarrow\rangle - \hbar/2 |\uparrow, \downarrow\rangle, \\ \hat{S}_z |\downarrow, \uparrow\rangle &= \hat{S}_{1,z} |\downarrow, \uparrow\rangle + \hat{S}_{2,z} |\downarrow, \uparrow\rangle = -\hbar/2 |\downarrow, \uparrow\rangle + \hbar/2 |\downarrow, \uparrow\rangle, \\ \hat{S}_z |\downarrow, \downarrow\rangle &= \hat{S}_{1,z} |\downarrow, \downarrow\rangle + \hat{S}_{2,z} |\downarrow, \downarrow\rangle = -\hbar/2 |\downarrow, \downarrow\rangle - \hbar/2 |\downarrow, \downarrow\rangle. \end{aligned}$$

Alors la matrice de \hat{S}_z prend la forme diagonale

$$\hat{S}_z = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.10)$$

Ensuite, pour calculer la matrice de $\hat{\mathbf{S}}^2$ il est utile d'écrire

$$\hat{\mathbf{S}}^2 = (\hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2)^2 = \hat{\mathbf{S}}_1^2 + \hat{\mathbf{S}}_2^2 + 2\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2. \quad (2.11)$$

Or, on a $\hat{\mathbf{S}}_1^2 = \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)\hbar^2 \text{Id} = \frac{3}{4}\hbar^2 \text{Id}$, puisque le système 1 est de spin 1/2. De même $\hat{\mathbf{S}}_2^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \text{Id}$. Ainsi

$$\hat{\mathbf{S}}^2 = \frac{3}{2}\hbar^2 \text{Id} + 2\hat{S}_{1,x}\hat{S}_{2,x} + 2\hat{S}_{1,y}\hat{S}_{2,y} + 2\hat{S}_{1,z}\hat{S}_{2,z}. \quad (2.12)$$

Calculons la matrice de $\hat{S}_{1,x}\hat{S}_{2,x}$, le calcul des matrices de $\hat{S}_{1,y}\hat{S}_{2,y}$ et $\hat{S}_{1,z}\hat{S}_{2,z}$ est laissé en exercice.

$$\begin{aligned} \hat{S}_{1,x}\hat{S}_{2,x} |\uparrow, \uparrow\rangle &= (\hat{S}_{1,x} |\uparrow\rangle) \otimes (\hat{S}_{2,x} |\uparrow\rangle) = (\hbar/2 |\downarrow\rangle) \otimes (\hbar/2 |\downarrow\rangle) = \frac{\hbar^2}{4} |\downarrow, \downarrow\rangle \\ \hat{S}_{1,x}\hat{S}_{2,x} |\uparrow, \downarrow\rangle &= (\hat{S}_{1,x} |\uparrow\rangle) \otimes (\hat{S}_{2,x} |\downarrow\rangle) = (\hbar/2 |\downarrow\rangle) \otimes (\hbar/2 |\uparrow\rangle) = \frac{\hbar^2}{4} |\downarrow, \uparrow\rangle \\ \hat{S}_{1,x}\hat{S}_{2,x} |\downarrow, \uparrow\rangle &= (\hat{S}_{1,x} |\downarrow\rangle) \otimes (\hat{S}_{2,x} |\uparrow\rangle) = (\hbar/2 |\uparrow\rangle) \otimes (\hbar/2 |\downarrow\rangle) = \frac{\hbar^2}{4} |\uparrow, \downarrow\rangle \\ \hat{S}_{1,x}\hat{S}_{2,x} |\downarrow, \downarrow\rangle &= (\hat{S}_{1,x} |\downarrow\rangle) \otimes (\hat{S}_{2,x} |\downarrow\rangle) = (\hbar/2 |\uparrow\rangle) \otimes (\hbar/2 |\uparrow\rangle) = \frac{\hbar^2}{4} |\uparrow, \uparrow\rangle \end{aligned}$$

$$\hat{S}_{1,x}\hat{S}_{2,x} = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_{1,y}\hat{S}_{2,y} = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_{1,z}\hat{S}_{2,z} = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Alors en sommant les matrices correspondantes au développement (2.12) on obtient

$$\hat{\mathbf{S}}^2 = \hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}. \quad (2.13)$$

On voit que la matrice n'est pas diagonale, les états factorisés de la base (2.1) ne sont pas tous des états propres de $\hat{\mathbf{S}}^2$. Les états $|\uparrow, \uparrow\rangle$ et $|\downarrow, \downarrow\rangle$ sont bien des états propres de $\hat{\mathbf{S}}^2$ avec la valeur propre $2\hbar^2$, ils correspondent à un spin total $j = 1$ (car $j(j+1)\hbar^2 = 2\hbar^2$). Les états $|\uparrow, \downarrow\rangle$ et $|\downarrow, \uparrow\rangle$ n'ont pas de valeur de j définie. La diagonalisation de la sous matrice correspondante à ces deux états donne :

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{S}}^2(|\uparrow, \downarrow\rangle + |\downarrow, \uparrow\rangle) &= 2\hbar^2(|\uparrow, \downarrow\rangle + |\downarrow, \uparrow\rangle) \\ \hat{\mathbf{S}}^2(|\uparrow, \downarrow\rangle - |\downarrow, \uparrow\rangle) &= 0. \end{aligned}$$

Dans l'espace engendré par $|\uparrow, \downarrow\rangle$ et $|\downarrow, \uparrow\rangle$, nous avons trouvé deux vecteurs propres orthogonaux de $\hat{\mathbf{S}}^2$. Ces deux états sont aussi vecteurs propres de \hat{S}_z avec la valeur propre 0. Ainsi, nous avons trouvé une base orthonormée $|j; m\rangle$ d'états propres communs à $\hat{\mathbf{S}}^2$ et \hat{S}_z :

$$|0; 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow, \downarrow\rangle - |\downarrow, \uparrow\rangle) \quad (2.14)$$

$$|1; -1\rangle = |\downarrow, \downarrow\rangle \quad (2.15)$$

$$|1; 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow, \downarrow\rangle + |\downarrow, \uparrow\rangle) \quad (2.16)$$

$$|1; 1\rangle = |\uparrow, \uparrow\rangle \quad (2.17)$$

La réponse à la question est donc : «**Pour un système de deux spins 1/2, le spin total j peut prendre les valeurs 0 ou 1.**» L'état $|0; 0\rangle$ s'appelle l'**état singlet**, il a un spin total 0. C'est un état intriqué. Les trois états $|1; -1\rangle, |1; 0\rangle, |1; 1\rangle$ s'appellent les **états triplets**, ils ont un spin total 1. La base constituée de l'état singlet et des états triplets s'appelle la **base couplée**.

2.4 Couplage de deux spins 1/2

Nous allons maintenant comprendre la pertinence de la diagonalisation simultanée des observables $\hat{\mathbf{S}}^2$ et \hat{S}_z , en étudiant les niveaux d'énergie possible d'un système de deux spins 1/2. Supposons que le système soit isolé de l'extérieur³ (pas de champ magnétique, pas de champ électrique...). Alors, le hamiltonien du système prend nécessairement la forme

$$\hat{H} = \frac{A}{\hbar^2} \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2. \quad (2.18)$$

En effet, toute autre combinaison des observables $\hat{S}_{1,i} \otimes \hat{S}_{2,j}$, $\hat{S}_{1,i} \otimes \text{Id}$ et $\text{Id} \otimes \hat{S}_{2,j}$ particulariserait une direction privilégiée dans l'espace. Le hamiltonien (2.18) est la seule possibilité respectant l'invariance par rotation. Le paramètre A a la dimension d'une énergie.

³Nous verrons en TD ce qui se passe lorsqu'on applique un champ magnétique à un système couplé de deux spins 1/2.

La structure hyperfine de l'hydrogène. Dans le cas de l'atome d'hydrogène, il existe un tel couplage entre le spin de l'électron et le spin du proton. Ce couplage correspond à l'interaction magnétique entre le moment magnétique de l'électron et du proton, avec

$$A = 5.87 \times 10^{-6} \text{ eV.} \quad (2.19)$$

Nous voulons maintenant calculer les niveaux d'énergie du système soumis à l'interaction (2.18). Pour cela, il est utile de se rappeler la relation

$$\hat{\mathbf{S}}^2 = \frac{3\hbar^2}{2} \text{Id} + 2\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2, \quad (2.20)$$

ce qui permet d'écrire le hamiltonien sous la forme

$$\hat{H} = \frac{A}{2\hbar^2} \hat{\mathbf{S}}^2 - \frac{3A}{4} \text{Id.} \quad (2.21)$$

Ainsi, le hamiltonien est diagonal dans la base des états propres de $\hat{\mathbf{S}}^2$, c'est-à-dire dans la base couplée. Dans cette base ($|0,0\rangle, |1,-1\rangle, |1,0\rangle, |1,1\rangle$) la matrice de \hat{H} s'écrit

$$\hat{H} = \frac{A}{4} \begin{pmatrix} -3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (2.22)$$

On a donc deux niveaux d'énergie (qui sont les valeurs propres de cette matrice)

$$E_{\text{singlet}} = -\frac{3A}{4} \quad (\text{non dégénéré}) \quad (2.23)$$

$$E_{\text{triplet}} = \frac{A}{4} \quad (\text{trois fois dégénéré}) \quad (2.24)$$

La raie à 21 cm Cette différence d'énergie (très faible par rapport à l'énergie d'ionisation) entre les états triplet de spin 1 et l'état singlet de spin 0 s'appelle la **structure hyperfine de l'hydrogène**. La différence entre ces deux niveaux d'énergie $\Delta E = E_{\text{triplet}} - E_{\text{singlet}} = A$ correspond à une fréquence

$$f = \frac{A}{2\pi\hbar} = 1417 \text{ MHz.} \quad (2.25)$$

Les atomes d'hydrogène émettent et absorbent du rayonnement micro-onde préférentiellement à cette fréquence, qui correspond aussi à une longueur d'onde de

$$\lambda = \frac{c}{f} = 21 \text{ cm.} \quad (2.26)$$

La raie à 21 cm joue un rôle très important en astronomie, caractériser les nuages d'hydrogène dans la galaxie en particulier. Anecdotiquement, la structure hyperfine de l'hydrogène est utilisée comme code pour une hypothétique communication avec une civilisation extraterrestre. La figure 2.1 reproduit la plaque embarquée sur la sonde Pioneer 10 censée communiquer un message fournissant des informations sur la Terre. En haut à gauche, on doit comprendre qu'il s'agit d'une représentation de la structure hyperfine de l'hydrogène (on voit une représentation d'un atome avec les spins anti-parallèles et d'un atome avec les spins parallèles). On voit le symbole | représentant le chiffre 1 entre les deux atomes (les nombres sont écrits en système binaire, par exemple $|-|-$ représente le nombre 10). Il faut comprendre que toutes les distances sont exprimées en unité de $\lambda = 21 \text{ cm}$ et les temps en unités de $1/f = (1417 \text{ MHz})^{-1}$. La structure hyperfine de l'hydrogène sert donc de système universel d'unité. Par exemple, les lignes concentriques à gauche représentent la direction des principaux pulsars, dont chaque période est indiquée en binaire dans cette unité de temps. Grâce à cette information il est possible en principe de trouver la position de la Terre dans la galaxie par rapport à ces pulsars qui servent de phares galactiques.

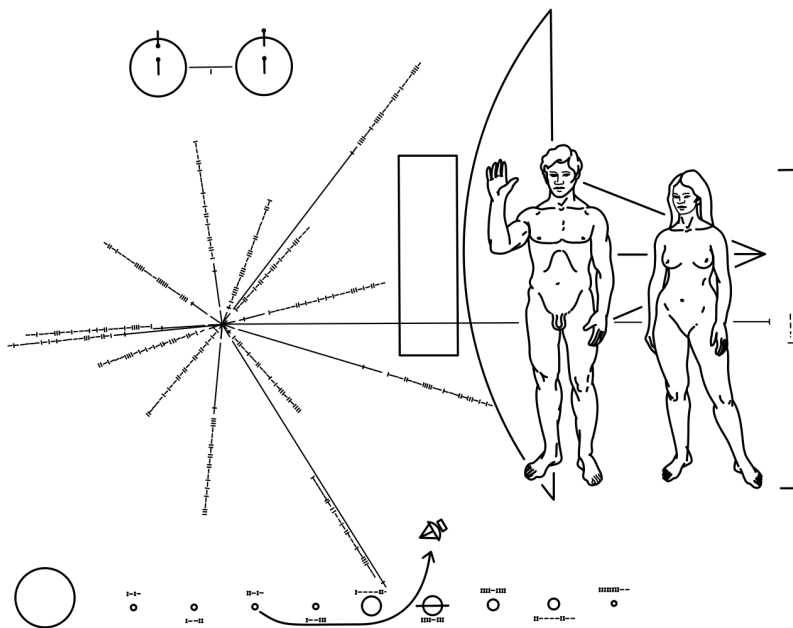


FIG. 2.1 – Plaque envoyée en 1972 avec la sonde Pioneer 10.

La structure hyperfine des autres atomes. L'hydrogène n'est pas le seul atome à posséder une structure hyperfine. En fait tous les atomes dont le noyau atomique est de spin non nul en ont. Par exemple, l'atome de Césium, utilisé pour définir la seconde, possède deux niveaux hyperfins dans son état fondamental. Dans ce cas, la structure hyperfine est due au couplage magnétique entre l'électron de valence (de spin $1/2$) et le noyau de ^{133}Cs (de spin $I = 7/2$). La situation est plus compliquée par rapport à la simple composition de deux spins $1/2$, elle fait l'objet de la section suivante.

2.5 Théorème général d'addition de deux moments cinétiques

Soient deux observables de moment cinétique $\hat{\mathbf{J}}_1$ et $\hat{\mathbf{J}}_2$ agissant dans les espaces \mathcal{H}_1 et \mathcal{H}_2 . On se place dans le cas où $\hat{\mathbf{J}}_1$ et $\hat{\mathbf{J}}_2$ ont des valeurs fixées du spin total j_1 et j_2 , c'est-à-dire

$$\hat{\mathbf{J}}_1^2 = j_1(j_1 + 1)\hbar^2 \text{Id}_1 \quad \text{et} \quad \hat{\mathbf{J}}_2^2 = j_2(j_2 + 1)\hbar^2 \text{Id}_2. \quad (2.27)$$

On note $\{|-j_1\rangle_1, |-j_1 + 1\rangle_1, \dots, |j_1\rangle_1\}$ la base de \mathcal{H}_1 constituée des états propres de $\hat{J}_{1,z}$ et on fait de même pour $\hat{J}_{2,z}$. On construit la base factorisée du système global $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$:

$$\left\{ |m_1\rangle_1 \otimes |m_2\rangle_2 \right\}_{\substack{-j_1 \leq m_1 \leq j_1 \\ -j_2 \leq m_2 \leq j_2}} \quad (2.28)$$

La dimension de $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ est donc $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$.

On définit le moment cinétique total $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2$ agissant dans le système global $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$. Il est facile de voir que $\hat{\mathbf{J}}$ vérifie les relations de commutation d'un moment cinétique. Les états $|m_1\rangle \otimes |m_2\rangle$ sont vecteurs propres de \hat{J}_z avec $m = m_1 + m_2$:

$$\begin{aligned} \hat{J}_z |m_1, m_2\rangle &= (\hat{J}_{1,z} |m_1\rangle) \otimes |m_2\rangle + |m_1\rangle \otimes (\hat{J}_{2,z} |m_2\rangle) \\ &= (m_1 \hbar |m_1\rangle) \otimes |m_2\rangle + |m_1\rangle \otimes (m_2 \hbar |m_2\rangle) \\ &= (m_1 + m_2) \hbar |m_1\rangle \otimes |m_2\rangle. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Mais la base (2.28) n'est pas une base d'états propres pour l'opérateur $\hat{\mathbf{J}}^2$. Quels sont dans $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ les valeurs propres $j(j+1)\hbar^2$ de $\hat{\mathbf{J}}^2$? La réponse à cette question très importante consitue le théorème de composition des moments cinétiques.

Théorème Les valeurs du moment cinétique j sont :

$$j = |j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \dots, j_1 + j_2. \quad (2.30)$$

Dans le cas de la composition de deux spins 1/2 on trouve bien $j = 0$ et $j = 1$ ⁴. Nous allons justifier le théorème par une sorte de raisonnement par récurrence.

Remarques préliminaires

– Les opérateurs $\hat{J}_{1,\pm} = \hat{J}_{1,x} \pm i\hat{J}_{1,y}$ sont les opérateurs d'échelle de m_1 au sens où

$$\hat{J}_{1,\pm} |m_1\rangle = \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1 \pm 1)}\hbar |m_1 \pm 1\rangle, \quad (2.31)$$

et les opérateurs $\hat{J}_{2,\pm} = \hat{J}_{2,x} \pm i\hat{J}_{2,y}$ agissent similairement sur m_2 .

– Il est utile décrire l'opérateur $\hat{J}^2 = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + \hat{J}_1 \cdot \hat{J}_2$ sous la forme suivante :

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + \hat{J}_{1,+}\hat{J}_{2,-} + \hat{J}_{1,-}\hat{J}_{2,+} + 2\hat{J}_{1,z}\hat{J}_{2,z} \quad (2.32)$$

Première étape. Montrons que l'état avec m maximal $|m_1 = j_1, m_2 = j_2\rangle$ est un état propre de \hat{J}^2 .

$$\hat{J}^2 |j_1\rangle \otimes |j_2\rangle = \left(\hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + \hat{J}_{1,+}\hat{J}_{2,-} + \hat{J}_{1,-}\hat{J}_{2,+} + 2\hat{J}_{1,z}\hat{J}_{2,z} \right) |j_1\rangle \otimes |j_2\rangle \quad (2.33)$$

$$= (j_1(j_1+1)\hbar^2 + j_2(j_2+1)\hbar^2 + 0 + 0 + 2j_1j_2\hbar^2) |j_1\rangle \otimes |j_2\rangle \quad (2.34)$$

$$= (j_1 + j_2)(j_1 + j_2 + 1) |j_1\rangle \otimes |j_2\rangle. \quad (2.35)$$

Ainsi, on a trouvé un vecteur propre de \hat{J}_z et \hat{J}^2 avec m et j maximal que l'on note

$$|j = j_1 + j_2; m = j_1 + j_2\rangle = |m_1 = j_1\rangle \otimes |m_2 = j_2\rangle. \quad (2.36)$$

On peut ensuite construire tous les $2(j_1 + j_2) + 1$ états de spin total $j_1 + j_2$ en appliquant successivement l'opérateur de descente $\hat{J}_- = \hat{J}_x - i\hat{J}_y = \hat{J}_{1,-} + \hat{J}_{2,-}$. Par exemple pour obtenir l'état $|\psi\rangle = |j = j_1 + j_2; m = j_1 + j_2 - 1\rangle$:

$$|\psi\rangle \propto \hat{J}_- |j_1\rangle \otimes |j_2\rangle \propto \sqrt{j_1} |j_1 - 1\rangle \otimes |j_2\rangle + \sqrt{j_2} |j_1\rangle \otimes |j_2 - 1\rangle. \quad (2.37)$$

Deuxième étape Considérons ensuite l'espace $\mathcal{E}(j_1 + j_2 - 1)$ des états avec $m = j_1 + j_2 - 1$, c'est un espace de dimension 2 dont une base est

$$\{|j_1 - 1\rangle \otimes |j_2\rangle, |j_1\rangle \otimes |j_2 - 1\rangle\} \quad (2.38)$$

– $|\psi\rangle \in \mathcal{E}(j_1 + j_2 - 1)$

– \mathcal{E} est globalement invariant sous \hat{J}^2 car $\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{1,+}\hat{J}_{2,-}, \hat{J}_{1,-}\hat{J}_{2,+}$ et $\hat{J}_{1z}\hat{J}_{2z}$ le sont.

Comme $|\psi\rangle$ est vecteur propre de \hat{J}^2 , un vecteur orthogonal $|\phi\rangle$ dans $\mathcal{E}(j_1 + j_2 - 1)$ est aussi vecteur propre de \hat{J}^2 de valeur propre $j(j+1)\hbar^2$ avec $j \geq j_1 + j_2 - 1$. On ne peut pas avoir $j = j_1 + j_2$ car sinon $\hat{J}_+ |\phi\rangle$ serait non nul, avec pour valeur $j = j_1 + j_2$ et $m = j_1 + j_2$, contredisant l'unicité du vecteur $|j_1\rangle \otimes |j_2\rangle$. Alors nécessairement $j = j_1 + j_2 - 1$. De même on peut engendrer par application successive de \hat{J}_- à $|\phi\rangle$ toute la série d'états $|j = j_1 + j_2 - 1; m'\rangle$.

⁴En notation savante : $2 \otimes 2 = 1 \oplus 3$

Dernière étape On répète la deuxième étape avec l'espace $\mathcal{E}(j_1 + j_2 - 2)$ pour construire les états avec $j = j_1 + j_2 - 2$. Ceci est possible à condition que l'espace $\mathcal{E}(j_1 + j_2 - 2)$ soit de dimension au moins 3 (pour qu'il existe dans $\mathcal{E}(j_1 + j_2 - 2)$ un état orthogonal à la fois à $|j_1 + j_2; j_1 + j_2 - 2\rangle$ et à $|j_1 + j_2 - 1; j_1 + j_2 - 2\rangle$). On répète encore, jusqu'à ce que la dimension de l'espace \mathcal{E} suivant cesse d'augmenter. On montre que la répétition s'arrête à l'espace $\mathcal{E}(|j_1 - j_2|)$ car tous les $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ états $|m_1\rangle \otimes |m_2\rangle$ sont épuisés. Il s'agit d'un argument de dénombrement qui repose sur l'égalité suivante :

$$(2j_1 + 1)(2j_2 + 1) = \sum_{k=2|j_1-j_2|+1}^{2(j_1+j_2)+1} k. \quad (2.39)$$

Résumé En composant deux moments cinétiques j_1 et j_2 il n'y a pas une mais **deux** bases naturelles pour décrire l'état du système global :

- La base factorisée, diagonalisant simultanément \hat{J}_1^2 , \hat{J}_2^2 , $\hat{J}_{1,z}$ et $\hat{J}_{2,z}$

$$\left\{ |m_1\rangle \otimes |m_2\rangle \right\}_{\substack{-j_1 \leq m_1 \leq j_1 \\ -j_2 \leq m_2 \leq j_2}} \quad (2.40)$$

- La base couplée diagonalisant simultanément \hat{J}_1^2 , \hat{J}_2^2 , \hat{J}_z et \hat{J}^2

$$\left\{ |j; m\rangle \right\}_{\substack{|j_1-j_2| \leq j \leq j_1+j_2 \\ -j \leq m \leq j}} \quad (2.41)$$

Les coefficients de changement de bases s'appellent les **coefficients de Clebsh-Gordan** et s'écrivent

$$|j; m\rangle = \sum_{m_1, m_2} C_{j_1, m_1, j_2, m_2}^{j, m} |m_1\rangle \otimes |m_2\rangle. \quad (2.42)$$

Chapitre 3

Théorie des perturbations dépendant du temps

Considérons un système décrit par un hamiltonien \hat{H}_0 dont on connaît le spectre

$$\hat{H}_0 |n\rangle = E_n |n\rangle. \quad (3.1)$$

On suppose que le système est dans l'état initial $|\psi(0)\rangle = |n\rangle$. À partir de l'instant $t = 0$, on soumet le système à une perturbation décrite par $\hat{H}_1(t)$. Ce peut être l'action d'un champ magnétique ou électrique dépendant du temps par exemple. Cette perturbation peut potentiellement induire une transition vers un autre niveau d'énergie. On veut calculer la probabilité de transition

$$P_{n \rightarrow m}(t) = |\langle m | \psi(t) \rangle|^2. \quad (3.2)$$

Il existe peu de problèmes exactement solubles (l'évolution d'un spin 1/2 dans un champ magnétique statique ou tournant est quasiment le seul exemple où on peut calculer complètement la dynamique). Alors, des techniques de calculs approximatifs sont abondamment utilisées. Nous allons décrire l'approximation de Born, dont le résultat servira pour établir la règle d'or de Fermi dans le chapitre suivant.

3.1 Solution à l'approximation de Born

L'évolution de l'état $|\psi(t)\rangle$ est donnée par l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \left(\hat{H}_0 + \hat{H}_1(t) \right) |\psi(t)\rangle. \quad (3.3)$$

On peut développer $|\psi(t)\rangle$ sur la base des états propres de \hat{H}_0

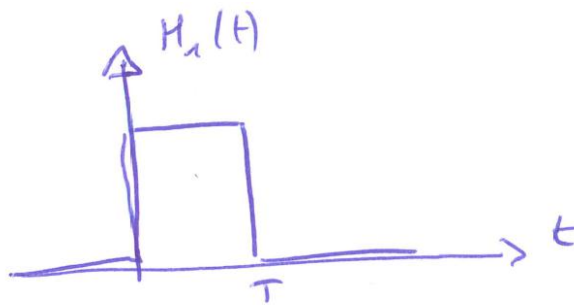
$$|\psi(t)\rangle = \sum_k \gamma_k(t) e^{-iE_k t/\hbar} |k\rangle. \quad (3.4)$$

On a écrit chaque coefficient sous la forme $\gamma_k(t) e^{-iE_k t/\hbar}$ pour simplifier les résultats ultérieurs. En substituant dans l'équation de Schrödinger on obtient :

$$i\hbar \sum_k \frac{d}{dt} \left(\gamma_k(t) e^{-iE_k t/\hbar} \right) |k\rangle = \sum_k \gamma_k(t) e^{-iE_k t/\hbar} \left(\hat{H}_0 + \hat{H}_1(t) \right) |k\rangle \quad (3.5)$$

Après simplification :

$$i\hbar \sum_k \dot{\gamma}_k(t) e^{-iE_k t/\hbar} |k\rangle = \sum_k \gamma_k(t) e^{-iE_k t/\hbar} \hat{H}_1(t) |k\rangle \quad (3.6)$$

FIG. 3.1 – Perturbation constante branchée pendant une durée T .

On multiplie par $e^{iE_m t/\hbar} \langle m|$:

$$i\hbar\dot{\gamma}_m(t) = \sum_k \gamma_k(t) e^{i(E_m - E_k)t/\hbar} \langle m| \hat{H}_1(t) |k\rangle \quad (3.7)$$

L'état initial est $\gamma_n(0) = 1$ et $\gamma_k(0) = 0$ pour $k \neq n$. Pour une perturbation faible, on aura

$$|\gamma_k(t)| \ll 1 \quad \text{et} \quad \gamma_n(t) \approx \gamma_n(0) = 1. \quad (3.8)$$

On peut alors utiliser l'**approximation de Born** qui consiste à remplacer dans la somme (3.7) $\gamma_n = 1$ et $\gamma_{k \neq n} = 0$. On obtient

$$i\hbar\dot{\gamma}_m(t) = e^{i(E_m - E_n)t/\hbar} \langle m| \hat{H}_1(t) |n\rangle, \quad (3.9)$$

après intégration, on trouve le résultat fondamental :

$$\gamma_m(T) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^T e^{i(E_m - E_n)t/\hbar} \langle m| \hat{H}_1(t) |n\rangle dt \quad (3.10)$$

$$P_{n \rightarrow m}(T) = |\gamma_m(T)|^2 \quad (3.11)$$

3.2 Exemple d'une percussion

Traisons le cas simple d'une perturbation constante branchée pendant la durée T , comme indiqué sur la figure 3.1. On pose $E_m - E_n = \hbar\omega_0$. L'application de la formule fondamentale donne dans ce cas :

$$\gamma_m(T) = \frac{1}{i\hbar} \langle m| \hat{H}_1 |n\rangle \int_0^T e^{i\omega_0 t} dt = \frac{1}{\hbar} \langle m| \hat{H}_1 |n\rangle \frac{1 - e^{i\omega_0 T}}{\omega_0}. \quad (3.12)$$

On trouve la probabilité de transition :

$$P_{n \rightarrow m} = \frac{1}{\hbar^2} |\langle m| \hat{H}_1 |n\rangle|^2 \frac{\sin^2(\omega_0 T/2)}{(\omega_0/2)^2} \quad (3.13)$$

Chapitre 4

La règle d'or de Fermi

Au chapitre précédent nous avons introduit une méthode pour calculer la probabilité de transition d'un état quantique vers un autre induite par une perturbation. Nous allons maintenant appliquer cette méthode au cas d'un système pouvant subir une transition vers un continuum d'états. Il en résulte une formule pour calculer le taux de transition par unité de temps, la règle d'or de Fermi. Cette règle s'applique pour décrire notamment les périodes de désintégrations ainsi que les réactions nucléaires.

4.1 Couplage à un continuum

Soit l'état initial $|i\rangle$ pouvant subir une transition vers un continuum d'états $|f\rangle$ sous l'effet d'une interaction \hat{V} . Par exemple, lors d'une désexcitation gamma d'un noyau X, l'état initial est le noyau dans un état excité X^* , et l'état final est le système $X + \gamma$ comprenant le noyau dans son état fondamental et un photon gamma émis dans une certaine direction. Chaque direction possible du photon représente un état différent du système, et tous ces états ont la même énergie. On parle alors d'un continuum d'états.

On a établi au chapitre précédent que la probabilité que l'état $|i\rangle$ disparaisse par transition $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ est

$$P_i(T) = \sum_f |\langle f | \hat{V} | i \rangle|^2 \frac{4 \sin^2((E_f - E_i)T/2\hbar)}{(E_f - E_i)^2}. \quad (4.1)$$

On suppose que l'élément de matrice $\langle f | \hat{V} | i \rangle$ est indépendant de $|f\rangle$. On note $\frac{dN}{dE} dE_f$ le nombre d'états $|f\rangle$ vérifiant $E < E_f < E + dE_f$. On appelle $\frac{dN}{dE}$ la *densité d'états finals*. Alors, en remplaçant la somme sur le continuum d'états final par une intégrale sur E_f , on obtient

$$P_i(T) = |\langle f | \hat{V} | i \rangle|^2 \int \frac{dN}{dE} dE_f \frac{4 \sin^2((E_f - E_i)T/2\hbar)}{(E_f - E_i)^2}. \quad (4.2)$$

On note que

$$\int dE_f \frac{4 \sin^2((E_f - E_i)T/2\hbar)}{(E_f - E_i)^2} = \frac{2T}{\hbar} \int dx \frac{\sin^2 x}{x^2} = \frac{2T}{\hbar} \pi \quad (4.3)$$

Alors

$$P_i(T) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{V} | i \rangle|^2 \frac{dN}{dE} T \quad (4.4)$$

On introduit finalement le *taux de transition* $\lambda_i = \frac{P_i}{T}$, dont on vient d'établir l'expression dans le cadre de l'approximation de Born

$$\lambda_i = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{V} | i \rangle|^2 \frac{dN}{dE} \quad (4.5)$$

c'est la **règle d'or de Fermi**.

4.2 Densité d'états

Calculons la densité d'états dN/dE pour une particule libre dans une boîte cubique de volume $\Omega = L^3$. La fonction d'onde d'un état stationnaire de la particule est une onde plane

$$\psi(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)}. \quad (4.6)$$

On considère des conditions aux limites périodiques, c'est-à-dire $\psi(x, y, z) = \psi(x + L, y, z) = \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z + L)$.¹ Ceci restreint les valeurs possibles des nombres d'ondes k_x, k_y, k_z :

$$k_x L = 2\pi n_x \quad (4.7)$$

$$k_y L = 2\pi n_y \quad (4.8)$$

$$k_z L = 2\pi n_z \quad (4.9)$$

où n_x, n_y, n_z sont des nombres entiers. Nous sommes maintenant en mesure de compter le nombre d'états possibles qui ont une quantité de mouvement inférieure à p , ce qui revient à calculer le volume d'une boule de rayon $\frac{Lp}{2\pi\hbar}$:

$$N [(\hbar k_x)^2 + (\hbar k_y)^2 + (\hbar k_z)^2 < p^2] = N \left[n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 < \left(\frac{Lp}{2\pi\hbar} \right)^2 \right] = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{Lp}{2\pi\hbar} \right)^3. \quad (4.10)$$

En dérivant cette expression, on obtient la densité d'états par rapport à la quantité de mouvement :

$$\frac{dN}{dp} = 4\pi \frac{\Omega}{(2\pi\hbar)^3} p^2. \quad (4.11)$$

Finalement, pour calculer la densité d'états par rapport à l'énergie $\frac{dN}{dE} = \frac{dN}{dp} \frac{dp}{dE}$, on peut distinguer le cas des particules massives et le cas des particules sans masse.

- Pour les **particules de masse nulle** (en pratique, les photons et les neutrinos), nous avons $E = pc$. Alors $dp/dE = 1/c$. La densité d'états vaut donc

$$\frac{dN}{dE} = 4\pi \frac{\Omega}{(2\pi\hbar c)^3} E^2 \quad (4.12)$$

- Pour les **particules massives**, de masse M , nous avons $E = p^2/2M$. Alors $dp/dE = \sqrt{M/2E}$. La densité d'états vaut donc

$$\frac{dN}{dE} = \frac{\Omega}{(2\pi)^2} \left(\frac{2M}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}. \quad (4.13)$$

Il est aussi possible d'écrire une expression valide dans les deux cas

$$\frac{dN}{dE} = 4\pi \frac{\Omega}{(2\pi\hbar)^3} \frac{p^2}{v} \quad (4.14)$$

où v est la vitesse de la particule (pour une particule de masse nulle $v = c$).

¹Il serait physiquement plus pertinent de considérer une boîte imposant un potentiel infini sur les murs, qui contraint la fonction d'onde à s'annuler sur les murs de la boîte. Dans ce cas les fonctions d'onde sont des ondes stationnaires et non progressives. On obtiendrait toutefois le même résultat pour le calcul de la densité d'états.

4.3 Application aux réactions nucléaires

Considérons une réaction nucléaire induite par un neutron incident sur un noyau X, notée



Il peut s'agir

- d'une diffusion élastique $X + n \rightarrow X + n$,
- d'une capture radiative ${}^A X + n \rightarrow {}^{A+1} X + \gamma$
- d'une réaction (n, p) comme ${}^3 \text{He} + n \rightarrow {}^3 \text{H} + p$
- d'une réaction (n, α) comme ${}^{10} \text{B} + n \rightarrow {}^7 \text{Li} + \alpha$

Pour simplifier on fait l'hypothèse que le noyau X est beaucoup plus lourd que le neutron, et que le noyau Y est aussi beaucoup plus lourd que la particule a . On considérera que les noyaux X et Y restent absolument fixe. De plus, on fera comme si les particules n'ont pas de spin pour ne pas compliquer l'exposé.

La règle d'or de Fermi permet d'estimer le taux de transition par unité de temps de cette réaction

$$\lambda = \frac{2\pi}{\hbar} |\mathcal{M}|^2 \frac{dN}{dE}, \quad (4.16)$$

où \mathcal{M} est l'élément de matrice de l'interaction qui cause la transition. En utilisant l'expression générale (4.14) de la densité d'états, on obtient

$$\lambda = \frac{1}{\pi \hbar^4} \frac{p_a^2}{v_a} \Omega |\mathcal{M}|^2 \quad (4.17)$$

Notons que le taux de transition par unité de temps λ n'a de sens expérimentalement que dans la situation où le noyau X est soumis à un flux continu de neutrons ϕ , ce n'est pas une quantité pertinente pour caractériser la probabilité d'une collision avec un seul neutron. C'est la *section efficace de la réaction* $\sigma_{X \rightarrow Y}$ qui est la quantité pertinente dans ce cas. La relation entre le taux de réaction et la section efficace s'écrit

$$\lambda = \phi \sigma_{X \rightarrow Y} \quad (4.18)$$

Le flux de neutrons s'obtient en multipliant la vitesse des neutrons (en supposant que les neutrons ont tous la même vitesse v_n) par la densité volumique de neutrons. Dans le cas d'un unique neutron se propageant à vitesse v_n dans la boîte de volume Ω , le flux de neutron est $\phi = v_n/\Omega$. Alors, on voit que la section efficace de la réaction vérifie

$$\sigma_{X \rightarrow Y} = \frac{1}{\pi \hbar^4} |\Omega \mathcal{M}|^2 \frac{p_a^2}{v_n v_a}. \quad (4.19)$$

En général l'élément de matrice \mathcal{M} est inconnu, mais il s'écrit sous la forme

$$\mathcal{M} = \langle i | \hat{V} | f \rangle = \int d^3 r \psi_n(r) V(r) \psi_a(r), \quad (4.20)$$

où $\psi_n(r)$ et $\psi_a(r)$ sont les fonctions d'onde du neutron et de la particule a . Ces fonctions d'ondes sont des ondes planes de la forme (4.6). Le potentiel d'interaction $V(r)$ est de très courte portée, il est nul à l'extérieur du noyau. Pour les neutrons suffisamment lents, la longueur d'onde du neutron est très grande par rapport à la portée de l'interaction, et on peut approximer la fonction d'onde du neutron par sa valeur en $r = 0$. On fait de même pour la fonction d'onde de la particule a . Alors, dans ces conditions l'élément de matrice s'écrit

$$\mathcal{M} = \int d^3 r \psi_n(0) V(r) \psi_a(0) = \frac{1}{\Omega} \int d^3 r V(r). \quad (4.21)$$

On voit finalement que la quantité $|\Omega\mathcal{M}|$ qui apparaît dans l'expression de la section efficace (4.19) est en fait indépendant du volume Ω . Ceci est attendu, puisque la boîte fictive de volume Ω n'a pas de réalité physique, elle a été introduite pour rendre finie la densité d'états.

Nous pouvons maintenant établir des propriétés générales remarquables pour certaines réactions nucléaires.

La diffusion élastique $\mathbf{X}+n \rightarrow \mathbf{X} + n$. Dans ce cas, la particule a est un neutron, et la conservation de l'énergie impose que $v_a = v_n$. On a alors $\frac{p_a^2}{v_a v_n} = m_n^2$. La section efficace (4.19) pour la diffusion élastique est **indépendante de l'énergie**.

La capture radiative $\mathbf{X}(n, \gamma)\mathbf{Y}$. Dans ce cas la particule a est un photon gamma. L'énergie du photon E_γ est donnée par la relation de conservation de l'énergie totale :

$$m(\mathbf{X})c^2 + m_n c^2 + E_n = m(\mathbf{Y})c^2 + E_\gamma, \quad (4.22)$$

Avec E_n l'énergie cinétique du neutron incident. On note $Q = m(\mathbf{X})c^2 + m_n c^2 - m(\mathbf{Y})c^2$ la chaleur de la réaction. Le bilan de la réaction s'écrit encore

$$E_\gamma = Q + E_n. \quad (4.23)$$

Pour tous les noyaux \mathbf{X} (à l'exception notable de ${}^4\text{He}$), la chaleur de la réaction pour la capture radiative est positive. C'est-à-dire que la capture radiative est exothermique (ce n'est généralement pas le cas pour les réactions (n, p) ou (n, α)). La réaction est donc possible même pour des neutrons de basse énergie. On se place dans le cas où $E_n \ll Q$, ce qui est le cas pour les neutrons thermiques avec $E_n \approx 25$ meV et $Q \approx 8$ MeV. Alors, $p_a = E_\gamma/c \approx Q/c$, et donc $\frac{p_a^2}{v_n v_a} \approx \frac{Q^2}{c^3 v_n}$. En conclusion, la formule (4.19) donne

$$\sigma_{(n,\gamma)} = \frac{1}{v_n} \frac{Q^2 |\Omega\mathcal{M}|^2}{\pi \hbar^4 c^3}. \quad (4.24)$$

La section efficace augmente à basse énergie comme $\sigma \propto 1/v_n$, c'est la **loi en $1/v$** . Par le même argument, on montre que la loi en $1/v$ est également valable pour les réactions (n, p) , (n, α) , et même les réactions de fission induite, lorsque ces réactions sont exothermiques.

Chapitre 5

États liés dans un potentiel central

Dans ce chapitre nous allons étudier les niveaux d'énergie d'une particule ponctuelle de masse M soumise à un potentiel central $V(r)$. Le potentiel est central, c'est-à-dire que $V(\vec{r})$ ne dépend que de la distance au centre $r = |\vec{r}|$. Cela correspond classiquement à une force toujours dirigée vers le même point que l'on prend comme origine des coordonnées. On supposera la particule ponctuelle et sans spin. Le système est décrit par le hamiltonien

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2M} + V(r). \quad (5.1)$$

Ce modèle s'applique à l'étude de l'atome d'hydrogène, dans ce cas la particule de masse M est un électron et le potentiel central est le potentiel attractif de Coulomb en $1/r$. Cependant les effets induits par le moment magnétique de spin de l'électron ne sont pas décrits par ce modèle. Ce modèle peut aussi s'appliquer à l'étude des noyaux atomiques, dans ce cas la particule est un nucléon (un proton ou un neutron) et le potentiel $V(r)$ décrit effectivement le "champ moyen" produit par les autres nucléons du noyau.

5.1 Propriétés de commutation avec le moment cinétique

Les trois observables de moment cinétique orbital

$$\vec{\hat{L}} = \vec{\hat{r}} \times \vec{\hat{p}} \quad (5.2)$$

jouent un rôle crucial, car le moment cinétique orbital commute avec le hamiltonien au sens où

$$[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0 \quad \text{et} \quad [\hat{H}, \hat{L}^2] = 0. \quad (5.3)$$

Pour montrer cette propriété importante, montrons d'abord que la partie cinétique $\hat{p}^2/2M$ du hamiltonien commute avec \hat{L}_z et \hat{L}^2 . On rappelle les relations de commutations d'Eisenberg

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = [\hat{y}, \hat{p}_y] = i\hbar, \quad [\hat{x}, \hat{p}_y] = [\hat{y}, \hat{p}_x] = 0, \quad \text{et} \quad [\hat{p}_x, \hat{p}_y] = 0 \quad (5.4)$$

et la règle de commutation d'un produit

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} \quad (5.5)$$

qui nous permettent de calculer :

$$[\hat{p}^2, \hat{L}_z] = [\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2, \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x] = [\hat{p}_x^2, \hat{x}\hat{p}_y] - [\hat{p}_y^2, \hat{y}\hat{p}_x] \quad (5.6)$$

$$= \hat{p}_x[\hat{p}_x, \hat{x}]\hat{p}_y + [\hat{p}_x, \hat{x}]\hat{p}_x\hat{p}_y - \hat{p}_y[\hat{p}_y, \hat{y}]\hat{p}_x - [\hat{p}_y, \hat{y}]\hat{p}_y\hat{p}_x \quad (5.7)$$

$$= -i\hbar\hat{p}_x\hat{p}_y - i\hbar\hat{p}_x\hat{p}_y + i\hbar\hat{p}_y\hat{p}_x + i\hbar\hat{p}_y\hat{p}_x = 0. \quad (5.8)$$

coordonnées cartésiennes	coordonnées sphériques
$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$	$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} \left(-\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\cos \varphi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$
$\hat{L}_y = \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$	$\hat{L}_y = \frac{\hbar}{i} \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$
$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$	$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$

TAB. 5.1 – Expression des observables de moment cinétique orbital.

De même on a $[\hat{p}^2, \hat{L}_x] = [\hat{p}^2, \hat{L}_y] = 0$. On vient de montrer que l'énergie cinétique $\hat{p}^2/2M$ commute avec les projection du moment cinétique orbital sur les axes x , y et z . L'énergie cinétique commute aussi avec \hat{L}^2 puisque

$$[\hat{p}^2, \hat{L}^2] = [\hat{p}^2, \hat{L}_x] + [\hat{p}^2, \hat{L}_y] + [\hat{p}^2, \hat{L}_z] = 0. \quad (5.9)$$

Il reste à montrer que la partie potentielle $V(r)$ du hamiltonien commute avec \hat{L}_z . Pour cela, nous allons utiliser les expressions des opérateurs en coordonnées sphériques qui sont rapelées dans le tableau 5.1. Soit une fonction d'onde quelconque $\psi(\vec{r})$, on a

$$\hat{L}_z V(r) \psi(\vec{r}) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} [V(r) \psi(\vec{r})] = V(r) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} [\psi(\vec{r})] = V(r) \hat{L}_z \psi(\vec{r}). \quad (5.10)$$

On voit donc que c'est **l'invariance par rotation** qui assure que $[V(r), \hat{L}_z] = 0$. De même on a $[V(r), \hat{L}_x] = [V(r), \hat{L}_y] = 0$, et par suite

$$[V(r), \hat{L}^2] = [V(r), \hat{L}_x^2] + [V(r), \hat{L}_y^2] + [V(r), \hat{L}_z^2] = 0. \quad (5.11)$$

Conclusion : Les opérateurs \hat{H} , \hat{L}_z et \hat{L}^2 commutent entre eux. On peut les diagonaliser simultanément.

5.2 Les harmoniques sphériques

Comme les observables \hat{L}_z et \hat{L}^2 commutent, il existe une base de fonctions propres communes à ces deux observables. Comme la variable radiale r n'intervient pas dans les opérateurs \hat{L}_z et \hat{L}^2 , les vecteurs propres s'écrivent sous la forme séparée $Y(\theta, \varphi)R(r)$.

On appelle **harmoniques sphériques** $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ les fonctions propres de norme 1 communes aux observables \hat{L}^2 et \hat{L}_z associées aux valeurs propres $l(l+1)\hbar^2$ et $m\hbar$:

$$\hat{L}^2 Y_{l,m}(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (5.12)$$

$$\hat{L}_z Y_{l,m}(\theta, \varphi) = m\hbar Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (5.13)$$

Les harmoniques sphériques sont de norme 1, c'est-à-dire que l'intégrale du carré sur la sphère unité est 1 :

$$\int d^2\Omega |Y_{l,m}(\theta, \varphi)|^2 = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta |Y_{l,m}(\theta, \varphi)|^2 = 1. \quad (5.14)$$

Comme $\vec{\hat{L}}$ vérifie les relations de commutation d'un moment cinétique, le théorème général du moment cinétique s'applique :

- l est entier ou demi entier.
- Pour un l donné, il y a $2l+1$ valeurs de m possible, qui sont $-l, -l+1, \dots, l$.

– Les opérateurs $\hat{L}_\pm = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y$ incrémentent et décrémentent m au sens où

$$\hat{L}_\pm Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} \hbar Y_{l,m \pm 1}(\theta, \varphi). \quad (5.15)$$

Nous allons maintenant spécifier ces propriétés au cas du moment cinétique orbital et expliciter les harmoniques sphériques pour $l = 0$ et $l = 1$. Soit $\psi(\vec{r})$ un vecteur propre de \hat{L}_z associé à la valeur propre $m\hbar$, soit explicitement $\hat{L}_z \psi = m\hbar \psi$. Alors, comme $\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$, on a $\frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = im\psi$ dont la solution générale est

$$\psi(r, \theta, \varphi) = f(r, \theta) e^{im\varphi}. \quad (5.16)$$

La fonction ψ doit être 2π périodique par rapport à la variable φ (comme toute fonction de \vec{r} exprimée en coordonnées sphériques), alors m est **nécessairement entier**.

A ce stade, nous savons que

– l est entier et $-l \leq m \leq l$.

– $Y_{l,m}(\theta, \varphi) = e^{im\varphi} F_{l,m}(\theta)$.

Venons-en maintenant au calcul des fonctions $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$. Pour cela, on commence par calculer $Y_{l,l}(\theta, \varphi)$ au moyen de l'équation

$$\hat{L}_+ Y_{l,l}(\theta, \varphi) = 0. \quad (5.17)$$

Puis, les harmoniques sphériques pour les autres valeurs de m s'obtiennent par application successive de \hat{L}_- selon l'équation (5.15). D'après le tableau 5.1 les opérateurs \hat{L}_\pm s'écrivent en coordonnées sphérique comme

$$\hat{L}_\pm = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y = \hbar e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (5.18)$$

Le cas $l = 0$ On a $\hat{L}_+ Y_{0,0}(\theta, \varphi) = \hat{L}_+ F_{0,0}(\theta) = 0$, alors $\frac{\partial}{\partial \theta} F_{0,0}(\theta) = 0$ et donc $F_{0,0}(\theta)$ est constante. Après normalisation on trouve finalement

$$Y_{0,0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (5.19)$$

Le cas $l = 1$ On a $\hat{L}_+ Y_{1,1}(\theta, \varphi) = 0$ et $Y_{1,1}(\theta, \varphi) = e^{i\varphi} F_{1,1}(\theta)$, donc

$$\left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) (e^{i\varphi} F_{1,1}(\theta)) = 0. \quad (5.20)$$

dont la solution est $F_{1,1}(\theta) = \sin \theta$. Après normalisation on trouve

$$Y_{1,1}(\theta, \varphi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi} \quad (5.21)$$

$$Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \cos \theta \quad (5.22)$$

$$Y_{1,-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi}. \quad (5.23)$$

5.3 Equation de Schrödinger radiale

L'équation de Schrödinger stationnaire pour le niveau d'énergie E s'écrit

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta + V(r) \right) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}). \quad (5.24)$$

En utilisant l'expression sphérique du laplacien

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{1}{\hbar^2 r^2} \hat{L}^2, \quad (5.25)$$

l'équation de Schrödinger devient

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{L}^2}{2Mr^2} + V(r) \right) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \quad (5.26)$$

On considère un état propre de \hat{L}_z et \hat{L}^2 de la forme

$$\psi(\vec{r}) = Y_{l,m}(\theta, \varphi) R_l(r), \quad (5.27)$$

où $R_l(r)$ est la **fonction d'onde radiale**. On obtient l'**équation de Schrödinger radiale**

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2Mr^2} + V(r) \right) R_l(r) = ER_l(r) \quad (5.28)$$

Remarques :

- L'équation est indépendante du nombre quantique m . Ainsi, si on trouve une solution $R_l(r)$ de l'équation de Schrödinger radiale pour une valeur de l , il correspond $2l+1$ solutions de l'équation de Schrödinger à 3 dimensions (5.24). On dit que le niveau d'énergie est $2l+1$ fois dégénéré.
- La condition de normalisation de la fonction d'onde pour les états liés $\int d^3r |\psi(\vec{r})|^2 = 1$ devient dans notre cas

$$\int d^2\Omega \int_0^\infty dr r^2 |Y_{l,m}(\theta, \varphi)|^2 |R_l(r)|^2 = 1 \quad (5.29)$$

soit encore

$$\int_0^\infty dr r^2 |R_l(r)|^2 = 1. \quad (5.30)$$

Finalement, on introduit la **fonction d'onde réduite**

$$u_l(r) = rR_l(r). \quad (5.31)$$

On montre que $u_l(r)$ vérifie l'équation radiale réduite

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2Mr^2} + V(r) \right) u_l(r) = Eu_l(r) \quad (5.32)$$

Remarques :

- La condition de normalisation pour les états liés s'écrit

$$\int_0^\infty dr |u_l(r)|^2 = 1 \quad \text{et} \quad u_l(0) = 0. \quad (5.33)$$

- L'équation radiale réduite est similaire à une équation de Schrödinger stationnaire unidimensionnelle dans le potentiel $V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2Mr^2}$. Le deuxième terme s'interprète comme une répulsion centrifuge.

Résumé : Les fonctions d'onde solution de l'équation de Schrödinger stationnaire 3D, lorsque le potentiel V est central, c'est-à-dire invariant par rotation autour de l'origine, peuvent s'écrire comme le produit d'une partie angulaire $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ et d'une partie radiale $R_l(r)$. La partie angulaire est la même pour tous les potentiels centraux, ce sont les harmoniques sphériques. Pour chaque valeur de l , la fonction d'onde radiale réduite $u_l(r)$ vérifie une équation de Schrödinger stationnaire unidimensionnelle dans un potentiel effectif V_{eff} . Il y aura une série de niveaux d'énergie pour chaque valeur de l .

Chapitre 6

L'atome d'hydrogène

Le problème quantique d'un électron orbitant autour d'un noyau par interaction coulombienne est un des rares qui possède une solution calculable analytiquement. L'objet de ce chapitre est de discuter cette solution.

6.1 Introduction

Le problème consiste à étudier les états d'un électron, de charge q et de masse M , confiné autour d'un proton de charge $-q$. On suppose que l'électron et le proton n'ont pas de spins (la structure fine et hyperfine induites par le magnétisme de spin ne sont pas traitées dans ce chapitre). Le proton étant 2000 fois plus massif que l'électron, on considérera qu'il reste absolument fixe. On supposera également que le proton est ponctuel. En effet, le rayon du proton est approximativement de 1 fm, alors que, comme nous allons le voir, le nuage électronique s'étend sur 50000 fm. On place le proton à l'origine des coordonnées.

Le potentiel qui confine l'électron à proximité du proton est le potentiel coulombien

$$V(r) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} = -\hbar c \frac{\alpha}{r}. \quad (6.1)$$

La constante $\alpha = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137}$ s'appelle la constante de structure fine.

Pour une orbitale de moment cinétique l , l'équation de Schrödinger stationnaire radiale réduite s'écrit

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2Mr^2} - \frac{\hbar c\alpha}{r} \right) u = Eu \quad (6.2)$$

où $u(r) = rR_l(r)$ est la fonction d'onde radiale réduite vérifiant $u(0) = 0$ et $\int_0^\infty dr |u(r)|^2 = 1$ pour un état lié.

6.2 Les unités atomiques

On introduit le rayon de Bohr a et l'énergie de Hartree E_I qui sont les grandeurs caractéristiques de l'échelle atomique

$$a = \frac{\hbar}{\alpha M c} = 0.53 \text{ \AA} \quad (6.3)$$

$$E_I = \frac{1}{2} M c^2 \alpha^2 = 13.6 \text{ eV} \quad (6.4)$$

On introduit les variables sans dimension

$$X = r/a \quad \text{et} \quad \epsilon = -E/E_I. \quad (6.5)$$

Pour les états liés, $E < 0$ et $\epsilon > 0$. Avec ces variables, l'équation de Schrödinger (6.2) s'écrit

$$\left(\frac{d^2}{dX^2} - \frac{l(l+1)}{X^2} + \frac{2}{X} - \epsilon \right) u = 0. \quad (6.6)$$

6.3 Le spectre de l'atome d'hydrogène

Pour résoudre l'équation (6.6), on pose $u(X) = C(X)e^{-\sqrt{\epsilon}X}$ et on montre que $C(X)$ vérifie

$$X^2 C''(X) - 2\sqrt{\epsilon}X^2 C'(X) - l(l+1)C(X) + 2XC(X) = 0. \quad (6.7)$$

Commençons par étudier le comportement en $X \approx 0$, en cherchant son développement sous la forme $C(X) = X^s + \mathcal{O}(X^{s+1})$. On trouve

$$s(s-1)X^s - 2\sqrt{\epsilon}sX^{s+1} - l(l+1)X^s + 2X^{s+1} + \mathcal{O}(X^{s+1}) = 0, \quad (6.8)$$

alors $s = l + 1$. On cherche maintenant la solution complète sous la forme d'une série

$$C(X) = \sum_{N=l+1}^{\infty} C_N X^N \quad (6.9)$$

et l'équation (6.7) devient

$$\sum_{N=l+1}^{\infty} [N(N-1)C_N X^N - 2\sqrt{\epsilon}N C_N X^{N+1} - l(l+1)C_N X^N + 2C_N X^{N+1}] = 0, \quad (6.10)$$

soit, pour $N \geq N+1$:

$$C_{N+1} = 2 \frac{N\sqrt{\epsilon} - 1}{N(N+1) - l(l+1)} C_N. \quad (6.11)$$

Deux cas se présentent.

Cas 1 Pour $N \geq l+1$, $N\sqrt{\epsilon} - 1 \neq 0$. Alors $\frac{C_N}{C_{N+1}} \sim \frac{2\sqrt{\epsilon}}{N+1}$, et on peut montrer que $C_N \sim \text{Cste} \times \frac{(2\sqrt{\epsilon})^N}{N!}$, et ainsi $C(X) \sim \text{Cste} \times e^{\sqrt{\epsilon}X}$. Dans ce cas, $u(X) = C(X)e^{-\sqrt{\epsilon}X} \sim e^{\sqrt{\epsilon}X}$ est non physique.

Cas 2 $\sqrt{\epsilon} = \frac{1}{n}$, avec n entier et $n \geq l+1$. Alors la série des C_N est finie, et la solution

$$u(X) = X^{l+1} \left(\sum_{N=l+1}^n C_N X^{N-l-1} \right) e^{-X/n} \quad (6.12)$$

est normalisable.

Conclusion Nous avons obtenu le spectre discret des états d'énergie de l'atome d'hydrogène $E_{n,l}$:

$$\begin{aligned} l = 0 \text{ (orbitale } s) & \quad E_{n,0} = -\frac{E_I}{n^2} \quad n \geq 1 \\ l = 1 \text{ (orbitale } p) & \quad E_{n,1} = -\frac{E_I}{n^2} \quad n \geq 2 \\ l = 2 \text{ (orbitale } d) & \quad E_{n,2} = -\frac{E_I}{n^2} \quad n \geq 3 \\ & \quad \text{etc} \end{aligned}$$

Remarques

1. Quoique discret, le spectre des états liés possède une infinité d'états.
2. On observe une dégénérescence accidentelle du spectre $E_{2s} = E_{2p}$ et plus généralement $E_{n,l_1} = E_{n,l_2}$. On peut calculer le nombre d'états dégénérés avec le nombre quantique principal n comme

$$N_n = 2 \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l 1 = 2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2n^2, \quad (6.13)$$

le facteur 2 est dû à la dégénérescence de spin.

3. L'état fondamental, c'est-à-dire l'état d'énergie minimale, à une énergie de $E_{1,0} = -E_I = -13,6$ eV. Ceci correspond à l'énergie d'ionisation de l'hydrogène, c'est-à-dire la quantité d'énergie qu'il faut fournir à l'électron (lorsqu'il est initialement dans l'état stationnaire fondamental) pour l'extraire complètement de l'atome.
4. Pour un atome hydrogénoïde (un électron unique confiné autour d'un noyau de charge Z) le spectre devient

$$E_{n,l} = -\frac{E_I}{n^2} Z^2. \quad (6.14)$$

Par rapport à l'atome d'hydrogène, les énergies sont multipliées par Z^2 et les distances sont réduites d'un facteur Z .

La formule de Rydberg Le spectre discret des états d'énergie d'un atome se manifeste par l'observation de longueurs d'onde particulières de la lumière émise ou absorbée par l'atome. Un atome initialement dans un état d'énergie E_{n_1} peut passer vers un état final d'énergie E_{n_2} en absorbant un photon (si $n_1 > n_2$) ou en émettant un photon (si $n_2 > n_1$). L'énergie du photon E_ν correspond à la différence d'énergie entre l'état initial et l'état final de l'atome. Dans le cas de l'atome d'hydrogène : $E_\nu = E_I |1/n_1^2 - 1/n_2^2|$. L'énergie d'un photon est reliée à sa longueur d'onde λ par $E_\nu = \frac{2\pi\hbar c}{\lambda}$. Ainsi, les longueurs d'onde du spectre lumineux de l'atome d'hydrogène sont données par la formule de Rydberg

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left| \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right| \quad (6.15)$$

avec $R_H = E_I/(2\pi\hbar c) = 1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ la constante de Rydberg.

Lorsque $n_1 = 1$, c'est-à-dire les transitions vers ou depuis l'état fondamental, on parle de la série de Lyman. La transition $2p \rightarrow 1s$ ($n_1 = 1$ et $n_2 = 2$) s'appelle la transition Lyman α . Elle a une longueur d'onde de $\lambda_{Ly\alpha} = 122$ nm, c'est de la lumière ultraviolette. La série de Balmer correspond à $n_1 = 2$. La transition $3s \rightarrow 2p$ ($n_1 = 2$ et $n_2 = 3$) s'appelle la transition Balmer α . Elle a une longueur d'onde de $\lambda_{H\alpha} = 656$ nm, c'est de la lumière visible rouge.

6.4 Les fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène

En récapitulant, la fonction d'onde correspondant aux nombres quantiques n, l, m s'écrit :

$$\psi_{n,l,m}(\vec{r}) = Y_{l,m}(\theta, \varphi) R_{n,l}(r) = Y_{l,m}(\theta, \varphi) e^{-\frac{r}{na}} (r/a)^l P_n^l(r/a), \quad (6.16)$$

où $P_n^l(X)$ est un polynôme de degré $n - l - 1$ (polynôme de Laguerre). Ecrivons explicitement les fonctions d'onde des premiers niveaux d'énergie.

L'état fondamental $n = 1, l = 0, m = 0, \epsilon = 1$. Pour cet état

$$C(X) = C_1 X, \quad u(r) = C(r/a)e^{-r/a} = C_1 r/a e^{-r/a}.$$

La condition de normalisation $\int_0^\infty |u(r)|^2 dr = 1$ donne $C_1^2 = 4/a$, et alors $R_{1,0}(r) = \frac{2}{a^{3/2}} e^{-r/a}$. On rappelle par ailleurs que $Y_{0,0}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$. Finalement :

$$\psi_{1,0,0}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{2}{a^{3/2}} e^{-r/a}. \quad (6.17)$$

L'état 2s $n = 2, l = 0, m = 0, \epsilon = 1/4$. Pour cet état $C(X) = C_1 X + C_2 X^2$ avec $C_2 = 2^{1/2-1} C_1 = -C_1/2$, alors $u(r) = C_1(r/a) \left(1 - \frac{1}{2} \frac{r}{a}\right) e^{-r/2a}$. La condition de normalisation donne $C_1^2 = 1/2a$, et ainsi on trouve finalement

$$\psi_{2,0,0}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi} \frac{1}{\sqrt{2}a^{3/2}} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{r}{a}\right) e^{-r/2a}. \quad (6.18)$$

Chapitre 7

Structure fine et hyperfine de l'hydrogène

Au chapitre précédent, nous avons étudié la structure grossière du spectre des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène. En effet nous avons considéré que l'électron était sans spin, non relativiste, soumis uniquement au potentiel coulombien du noyau. En réalité l'électron est une particule de spin 1/2 muni d'un moment magnétique

$$\vec{\mu}_e = -\frac{q}{M} \vec{S}, \quad (7.1)$$

avec \vec{S} l'observable de spin de l'électron. Nous allons voir que l'effet magnétique du spin de l'électron dans le champ électrique \vec{E} du proton induit une **structure fine** des niveaux d'énergie. Ensuite, il existe un effet encore plus faible, la **structure hyperfine**, associé au couplage magnétique avec le moment magnétique du proton.

7.1 La structure fine de l'atome d'hydrogène

Un électron qui se déplace à vitesse \vec{v} dans un champ électrique \vec{E} ressent dans son référentiel propre un champ magnétique effectif $\vec{B} = -\frac{\vec{v} \times \vec{E}}{c^2}$. Il s'agit d'un effet relativiste. Le champ coulombien du proton s'exprime comme $\vec{E} = -\frac{\hbar c}{q} \frac{\alpha}{r^3} \vec{r}$. Alors, comme $\vec{L} = M \vec{r} \times \vec{v}$, on peut écrire le champ magnétique effectif comme

$$\vec{B} = -\frac{\hbar c}{q} \frac{\alpha}{r^3} \vec{L}. \quad (7.2)$$

Naïvement, on peut penser que l'énergie d'interaction est $\vec{\mu}_e \cdot \vec{B}$. Cependant, ça n'est pas tout à fait exact, puisque le référentiel propre de l'électron est en rotation, et non simplement en translation uniforme par rapport au référentiel fixe du proton. Le calcul correct de cet effet, que l'on doit à L. Thomas (1926), indique que l'énergie d'interaction est en fait $\frac{1}{2} \vec{\mu}_e \cdot \vec{B}$. Finalement, le terme d'interaction **spin orbite** s'écrit

$$\hat{V}_{\text{S.O.}} = \frac{\alpha \hbar c}{2M^2 c^2} \frac{1}{r^3} \vec{L} \cdot \vec{S}. \quad (7.3)$$

Calcul de la perturbation des niveaux d'énergie. Nous voulons maintenant calculer le déplacement des premiers niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène sous l'effet du terme spin-orbite. Le problème se pose de la façon suivante. L'électron est effectivement soumis au hamiltonien $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{\text{S.O.}}$, où \hat{H}_0 est le hamiltonien de la structure grossière de l'hydrogène dont on connaît le spectre puisqu'on l'a étudié au chapitre précédent. En principe il faudrait calculer les

niveaux d'énergie propre de l'électron en résolvant l'équation de Schrödinger stationnaire pour le hamiltonien complet \hat{H} . Cependant, comme l'interaction spin-orbite est très faible par rapport à l'interaction coulombienne, les niveaux d'énergie du problème complet seront très peu différents des niveaux d'énergie de \hat{H}_0 . On pourra écrire les niveaux d'énergie comme $E + \delta E$, où E est un niveau d'énergie propre de \hat{H}_0 et δE est le déplacement du niveau induit par l'interaction spin-orbite.

Nous allons donc traiter le terme spin-orbite (7.3) comme une perturbation. De la théorie des perturbations stationnaires au premier ordre, il résulte que le déplacement est donné par ¹

$$\delta E = \langle \psi | \hat{V}_{\text{S.O.}} | \psi \rangle \quad (7.4)$$

où $|\psi\rangle$ est l'état propre de \hat{H}_0 correspondant à la valeur propre dont on veut calculer le déplacement. Si le niveau d'énergie en question est dégénéré pour \hat{H}_0 , c'est-à-dire qu'il y a un sous-espace contenant plusieurs états propres indépendants correspondant à un même niveau d'énergie de \hat{H}_0 , alors la formule donnant le déplacement d'énergie s'applique à condition de choisir les états $|\psi\rangle$ qui diagonalisent la restriction de $\hat{V}_{\text{S.O.}}$ dans ce sous-espace propre.

Pour calculer les éléments de matrice de la formule (7.4), il est utile d'introduire le moment cinétique électronique total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

Déplacement des niveaux s. Si $|\psi\rangle$ est un état s, alors $\langle \psi | \vec{L} \cdot \vec{S} | \psi \rangle = 0$ puisque $\hat{L}_x |\psi\rangle = \hat{L}_y |\psi\rangle = \hat{L}_z |\psi\rangle = 0$. Ainsi, l'état 1s de l'atome d'hydrogène n'est pas perturbé au premier ordre par $\hat{V}_{\text{S.O.}}$, c'est-à-dire que le déplacement d'énergie est nul au premier ordre de la théorie des perturbations stationnaires.

Déplacement des niveaux 2p. Considérons les états 2p (i.e. $n = 2$ et $l = 1$). Il y a six états, correspondant aux trois valeurs $m = -1$, $m = 0$ et $m = 1$ et pour chaque état il y a deux états de spin pour l'électron. On travaille donc dans un espace de dimension 6, dans lequel \vec{L} est de spin 1 et \vec{S} est de spin 1/2. D'après la théorie de la composition des moments cinétiques, la combinaison de \vec{L} et \vec{S} donne un spin $j = 3/2$ et $j = 1/2$. Il est plus commode de travailler dans la base couplée, i.e. la base des états propres de \hat{J}^2 et \hat{J}_z :

$$\left\{ |j = 3/2, m\rangle_{m=-3/2, -1/2, 1/2, 3/2}, |j = 1/2, m\rangle_{m=-1/2, 1/2} \right\}. \quad (7.5)$$

Dans cette base, $\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2)$ est diagonal, avec pour valeurs propres

$$\frac{\hbar^2}{2} \left(j(j+1) - 1(1+1) - \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) \right) = \begin{cases} \hbar^2/2 & \text{pour } j = 3/2 \\ -\hbar^2 & \text{pour } j = 1/2 \end{cases} \quad (7.6)$$

Maintenant, il faut calculer les éléments de matrice du terme spin-orbite qui s'écrivent $\langle j, m | \xi(r) \vec{L} \cdot \vec{S} | j, m \rangle$, avec la dépendance radiale $\xi(r) = \frac{\alpha \hbar c}{2M^2 c^2} \frac{1}{r^3}$. Alors

$$\langle j, m | \hat{V}_{\text{S.O.}} | j, m \rangle = \langle j, m | \xi(r) | j, m \rangle \times \begin{cases} \hbar^2/2 & \text{pour } j = 3/2 \\ -\hbar^2 & \text{pour } j = 1/2 \end{cases} \quad (7.7)$$

La fonction d'onde correspondant à l'état $|j, m\rangle$ peut s'écrire en coordonnées sphériques comme $R_{n=2, l=1}(r) f_{j, m}(\theta, \phi)$, où $R_{n=2, l=1}(r)$ est la fonction d'onde radiale, et f est la partie angulaire. En effet, l'état $|j, m\rangle$ est une combinaison linéaire des six états de la base factorisée $|n = 2, l = 1, m\rangle_{m=-1, 0, 1} \otimes |\sigma\rangle_{\sigma=\uparrow, \downarrow}$ constituée du produit tensoriel des états orbitaux de l'électron

¹Vous avez démontré cette relation en TD

et des états internes de spin de l'électron. Les fonctions d'onde de ces six états ont tous la même partie radiale :

$$R_{n=2,l=1}(r) = \frac{1}{\sqrt{24a^3}} r/a e^{-r/2a}, \quad (7.8)$$

avec $a = \frac{\hbar}{\alpha M c} = 5,3 \times 10^{-11}$ m le rayon de Bohr. La partie angulaire $f_{j,m}(\theta, \phi)$ est une combinaison linéaire des harmoniques sphériques dont les coefficients sont donnés par des coefficients de Clebsch-Gordan qu'il n'est pas nécessaire de détailler.

Alors, l'intégrale de recouvrement se calcule :

$$\langle j, m | \xi(r) | j, m \rangle = \int_0^\infty |R_{2,1}(r)|^2 \xi(r) r^2 dr \quad (7.9)$$

$$= \frac{1}{24a^3} \frac{\alpha \hbar c}{2M^2 c^2} \int_0^\infty (r/a)^2 e^{-r/a} \frac{1}{r^3} r^2 dr \quad (7.10)$$

$$= \frac{1}{\hbar^2} \frac{\alpha^4 M c^2}{48}. \quad (7.11)$$

En conclusion, le déplacement dû au terme spin-orbite vaut

$$\delta E(n=2, l=1, j=3/2) = \frac{1}{2} \frac{\alpha^4 M c^2}{48} \quad (7.12)$$

$$\delta E(n=2, l=1, j=1/2) = -\frac{\alpha^4 M c^2}{48} \quad (7.13)$$

Ainsi, l'interaction spin-orbite lève la dégénérescence des états 2p de la structure grossière de l'hydrogène. On note $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ les sous états correspondant à $j=3/2$ et $j=1/2$. La différence d'énergie entre ces deux états, constituant la **structure fine** des raies spectrales, vaut

$$\Delta E = \delta E(n=2, l=1, j=3/2) - \delta E(n=2, l=1, j=1/2) = \frac{\alpha^4 M c^2}{32} = 4,5 \times 10^{-5} \text{ eV}. \quad (7.14)$$

Cette différence d'énergie est approximativement six ordres de grandeur plus faible que les différences d'énergie du spectre grossier (pour mémoire, la différence d'énergie des états 1s et 2p est de 10,3 eV).

7.2 La structure hyperfine de l'atome d'hydrogène

Jusqu'ici, nous avons supposé que le proton était sans spin. En réalité le proton est une particule de spin 1/2 associé à un moment magnétique

$$\vec{\mu}_p = \gamma_p \vec{I}, \quad (7.15)$$

où \vec{I} est l'observable de spin du proton, et $\gamma_p = 2,79q/m_p$ est le facteur gyromagnétique du proton. Remarquons que $\gamma_e/\text{gamma}_e \approx m_p/M \approx 2000$, les effets magnétiques nucléaires sont très faibles par rapport au magnétisme ordinaire induit par le moment magnétique des électrons. Ainsi, la **structure hyperfine** induite par le couplage entre le moment magnétique de l'électron et du proton, sera encoe plus faible que la structure fine.

Le terme de structure hyperfine Le champ magnétique généré par le proton vaut

$$\vec{B}_p(\vec{r}) = -\frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left(\vec{\mu}_p - \frac{3(\vec{\mu}_p \cdot \vec{r}) \vec{r}}{r^2} \right) + \frac{2}{3} \mu_0 \vec{\mu}_p \delta(\vec{r}), \quad (7.16)$$

le premier terme est le champ dipolaire usuel, le deuxième terme s'appelle le champ de contact. Le terme dipolaire est connu, il correspond au chmpa magnétique créée loin d'une distribution

de courant, mais il ne suffit pas pour décrire le champ magnétique à "l'intérieur" du dipôle. On peut se convaincre en calculant le champ magnétique créé par une boule chargée en rotation. Il existe un champ magnétique au centre de la boule qui ne disparaît pas lorsque le rayon de la boule tend vers 0. Dans cette limite de très petite boule, on obtient l'expression du champ de contact.

Ainsi, l'interaction dipôle-dipôle s'écrit

$$\hat{V}_{\text{hyp}} = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{B}_p = -\gamma_e \vec{S} \otimes \vec{B}_p. \quad (7.17)$$

Dans la suite, nous voulons calculer l'effet de l'interaction hyperfine sur le niveau fondamental 1s de l'atome d'hydrogène.

L'espace de Hilbert du problème. Formellement, un état du système est décrit dans l'espace $\mathcal{E}^{\text{orbite}} \otimes \mathcal{E}_e^{\text{spin}} \otimes \mathcal{E}_p^{\text{spin}}$. L'espace $\mathcal{E}^{\text{orbite}}$ est l'espace de Hilbert décrivant l'état orbital de l'électron (c'est-à-dire le degré de liberté de position en 3D de l'électron). Les vecteurs de cet espace sont les fonctions de x, y, z de carré sommable. L'espace $\mathcal{E}_e^{\text{spin}}$ est l'espace décrivant l'état de spin de l'électron. C'est un espace de Hilbert de dimension 2, dont une base est $\{|\uparrow\rangle_e, |\downarrow\rangle_e\}$. De même, $\mathcal{E}_p^{\text{spin}}$ est un espace de dimension 2 dont une base est $\{|\uparrow\rangle_p, |\downarrow\rangle_p\}$, décrivant l'état de spin du proton.

Lorsque nous avons traité la structure grossière de l'hydrogène dans le chapitre précédent, nous avons ignoré les degrés de liberté de spin et nous travaillions en fait dans l'espace $\mathcal{E}^{\text{orbite}}$. Ceci est cohérent puisque le hamiltonien $\hat{H}_0 = \hat{p}^2/2M + V(r)$ décrivant la structure grossière est un opérateur de $\mathcal{E}^{\text{orbite}}$, il n'agit pas sur le degré de liberté de spin. Lorsque nous avons traité la structure fine dans la section précédente, nous avons dû prendre en compte le degré de liberté de spin de l'électron, car le hamiltonien de la structure fine $\hat{V}_{\text{S.O.}} = \xi(r) \vec{L} \cdot \vec{S}$ agit dans l'espace $\mathcal{E}^{\text{orbite}} \otimes \mathcal{E}_e^{\text{spin}}$.

Maintenant, comme l'interaction hyperfine \hat{V}_{hyp} agit dans l'espace complet $\mathcal{E}^{\text{orbite}} \otimes \mathcal{E}_e^{\text{spin}} \otimes \mathcal{E}_p^{\text{spin}}$, on doit en principe tenir compte de tous les degrés de liberté. Cependant, nous voulons calculer l'effet de l'interaction hyperfine sur les états 1s de l'hydrogène, c'est-à-dire les états propres de \hat{H}_0 d'énergie minimale. Ces états 1s forment un système à 4 états, dont la base factorisée s'écrit

$$|\psi_{n=1, l=0}\rangle \otimes |\uparrow / \downarrow\rangle_e \otimes |\uparrow / \downarrow\rangle_p. \quad (7.18)$$

L'état $|\psi_{n=1, l=0}\rangle$ correspond à la fonction d'onde de l'état fondamental de l'hydrogène que nous avons calculé au chapitre précédent $\psi_{n=1, l=0}(r) = e^{-r/a} / \sqrt{\pi a^3}$.

Calcul de la perturbation hyperfine. Pour appliquer la théorie des perturbations au premier ordre, il faut calculer les éléments de matrice $\langle \Psi | \hat{V}_{\text{hyp}} | \Phi \rangle$, où $|\Psi\rangle$ et $|\Phi\rangle$ sont des états 1s. On peut montrer que les éléments de matrice du terme dipolaire est nul, à cause de la symétrie sphérique de la fonction d'onde de l'état 1s. Il reste à calculer l'élément de matrice du terme de contact

$$\langle \Psi | \hat{V}_{\text{hyp}} | \Phi \rangle = \langle \Psi | -\frac{2}{3} \mu_0 \gamma_e \gamma_p \vec{S} \cdot \vec{I} \delta(r) | \Phi \rangle \quad (7.19)$$

$$= -\frac{2}{3} \mu_0 |\psi_{1,0}(0)|^2 \langle \Psi | \vec{S} \cdot \vec{I} | \Phi \rangle \quad (7.20)$$

$$= \frac{A}{\hbar^2} \langle \Psi | \vec{S} \cdot \vec{I} | \Phi \rangle \quad (7.21)$$

avec

$$A = -\frac{2}{3} \mu_0 |\psi_{1,0}(0)|^2 \hbar^2 = -\frac{2}{3} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{4}{a^3} \hbar^2 = 5,87 \times 10^{-6} \text{ eV} \quad (7.22)$$

Nous avons en fait déjà étudié le couplage de deux spins 1/2 au chapitre 3. Nous avons vu comment diagonaliser l'observable $\vec{S} \cdot \vec{I}$ dans l'espace $\mathcal{E}_e^{\text{spin}} \otimes \mathcal{E}_p^{\text{spin}}$. On doit considérer le spin

total $\vec{F} = \vec{S} + \vec{I}$. Rappelons l'expression des états de la base couplée, c'est-à-dire les états propres de \hat{F}^2 et de \hat{F}_z , qui s'écrivent dans notre cas

$$|F = 0, M = 0\rangle = \frac{|\psi_{0,0}\rangle}{\sqrt{2}} \otimes (|\uparrow\rangle \otimes |\downarrow\rangle - |\uparrow\rangle \otimes |\downarrow\rangle) \quad (7.23)$$

$$|F = 1, M = -1\rangle = |\psi_{0,0}\rangle \otimes |\downarrow\rangle \otimes |\downarrow\rangle \quad (7.24)$$

$$|F = 1, M = 0\rangle = \frac{|\psi_{0,0}\rangle}{\sqrt{2}} \otimes (|\uparrow\rangle \otimes |\downarrow\rangle + |\uparrow\rangle \otimes |\downarrow\rangle) \quad (7.25)$$

$$|F = 1, M = 1\rangle = |\psi_{0,0}\rangle \otimes |\uparrow\rangle \otimes |\uparrow\rangle \quad (7.26)$$

Le premier état $|F = 0, M = 0\rangle$ est l'état singlet et les trois états $|F = 1, M\rangle$ sont les états triplets. Dans cette base, $\frac{A}{\hbar^2} \vec{S} \cdot \vec{I}$ est diagonal, avec les valeurs propres $-3A/4$ pour l'état singlet et $A/4$ pour les états triplets.

Finalement, le déplacement des niveaux d'énergie dû à l'interaction hyperfine prend deux valeurs selon que l'état est singlet ou triplet :

$$\delta E(n = 1, F = 1) = \frac{A}{4} \quad (7.27)$$

$$\delta E(n = 1, F = 0) = -\frac{3A}{4}. \quad (7.28)$$

Ainsi, l'interaction hyperfine lève la dégénérescence de l'état fondamental de l'hydrogène. La différence d'énergie entre ces deux sous-niveaux, constituant la **structure hyperfine** de l'état fondamental, vaut

$$\Delta E = \delta E(n = 1, F = 1) - \delta E(n = 1, F = 0) = A = 5,87 \times 10^{-7} \text{ eV}, \quad (7.29)$$

soit 7 ordres de grandeur plus faible que les différences d'énergie du spectre grossier.

Nous avons déjà commenté sur l'importance de la structure hyperfine de l'hydrogène et de la raie spectrale de longueur d'onde 21 cm dans le chapitre 3. Dans ce chapitre nous avons calculé théoriquement la valeur de la différence d'énergie entre les niveaux hyperfins de l'état fondamental, correspondant à la fréquence 1417 MHz et la longueur d'onde 21 cm. Ajoutons qu'il est possible également de calculer la structure hyperfine des états excités de l'hydrogène. Le résultat est que les niveaux d'énergie du spectre grossier sont séparés en plusieurs sous-niveaux à cause de l'interaction spin-orbite, c'est la structure fine (sauf l'état fondamental qui n'est pas affecté par la structure fine), et ensuite chaque sous-niveau est encore séparé en plusieurs niveaux hyperfins. La séparation hyperfine est encore plus faible que la séparation correspondant à la structure fine.

Enfin, les autres atomes présentent aussi une structure fine et hyperfine. La structure hyperfine dépend du spin nucléaire, elle est donc différente d'un isotope à l'autre pour un même atome. Notamment, la structure hyperfine est différente pour les isotopes 235 et 238 de l'uranium (^{238}U n'a pas de structure hyperfine, puisque le noyau est pair-pair donc sans spin). Il existe une technique de séparation isotopique (non utilisée à l'échelle industrielle pour l'instant) basée sur la structure hyperfine.

Chapitre 8

Particules identiques

8.1 Indiscernabilité des particules identiques

En mécanique classique, deux particules (1) et (2) sont toujours discernables, c'est-à-dire identifiables individuellement, grâce à leur trajectoire. En principe, on peut distinguer les deux situations représentées sur la figure 8.1 à gauche.

En revanche, la notion de trajectoire n'a pas de sens en mécanique quantique. Il est impossible de discerner deux particules identiques. Dans la situation représentée sur la figure 8.1 de droite, deux particules identiques, par exemple deux électrons, se dirigent l'un vers l'autre dans l'état initial. Une collision élastique se produit et on observe deux électrons s'éloignant l'un de l'autre dans l'état final. Il n'est pas possible de savoir lequel de ces deux électrons correspond à l'électron numéro 1 et lequel correspond à l'électron numéro 2, puisqu'on ne peut pas suivre la trajectoire d'un électron individuellement.

Soit \mathcal{E} l'espace des états à une particule. Un système composé de deux particules identiques doit être décrit dans l'espace produit tensoriel $\mathcal{E} \otimes \mathcal{E}$. Le problème est que les deux vecteurs $|a\rangle \otimes |b\rangle$ et $|b\rangle \otimes |a\rangle$ correspondent à deux états indiscernables. Introduisons l'opérateur d'échange des particules (1) et (2) défini par

$$\hat{P} |a\rangle \otimes |b\rangle = |b\rangle \otimes |a\rangle, \quad (8.1)$$

qui est un opérateur de l'espace $\mathcal{E} \otimes \mathcal{E}$.

On introduit maintenant le postulat supplémentaire qui stipule que seul un sous-espace de $\mathcal{E} \otimes \mathcal{E}$ représentent les états physiquement acceptables. Les états physiques $|\psi\rangle$ doivent vérifier $\hat{P} |\psi\rangle = e^{i\delta} |\psi\rangle$. En effet dans ce cas, un état $|\psi\rangle$ et l'état $\hat{P} |\psi\rangle$ obtenu par permutation des

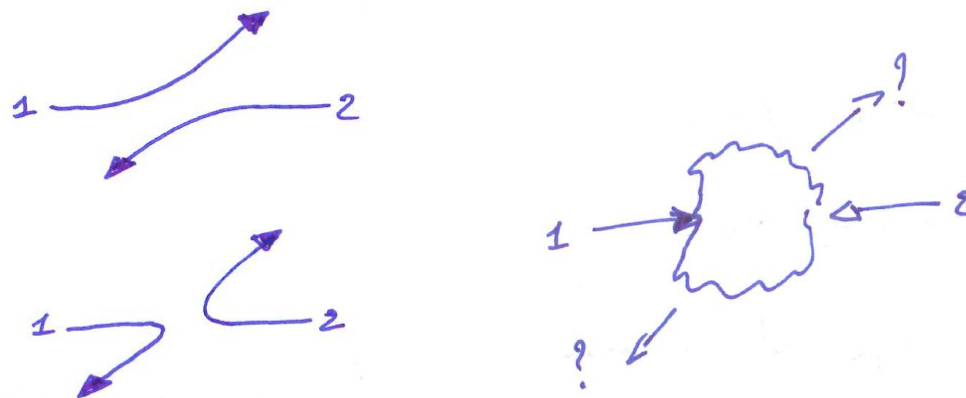


FIG. 8.1 – A gauche : deux particules classiques discernables. A droite : deux particules quantiques indiscernables.

deux particules ne diffèrent que par une phase complexe, et donc aucune observable ne peut les distinguer. De plus, comme $\hat{P}^2 = \text{Id}$, on a nécessairement $e^{i\delta} = \pm 1$.

Conclusion Les vecteurs d'état physiquement acceptables sont soit symétriques soit anti-symétriques par permutation de deux particules identiques. Le système de deux particules est décrit soit dans le sous espace de $\mathcal{E} \otimes \mathcal{E}$ vérifiant $\hat{P}|\psi\rangle = |\psi\rangle$ (les états symétriques), soit dans le sous-espace vérifiant $\hat{P}|\psi\rangle = -|\psi\rangle$ (les états antisymétriques).

Soit \hat{H} le hamiltonien pour le système à deux particules. Les états stationnaires, vérifiant $\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$, sont des états physiques et donc $\hat{P}|\psi_n\rangle = \pm|\psi_n\rangle$. On peut alors conclure que $[\hat{H}, \hat{P}] = 0$.

Propriété Si $|\psi(t=0)\rangle$ est (anti)symétrique alors $|\psi(t)\rangle$ reste ultérieurement (anti)symétrique. Montrons cette propriété pour le cas symétrique, supposons que $\hat{P}|\psi(t)\rangle = |\psi(t)\rangle$. D'après l'équation d'évolution de Schrödinger

$$|\psi(t+dt)\rangle = |\psi(t)\rangle + \frac{dt}{i\hbar}\hat{H}|\psi(t)\rangle.$$

Alors

$$\begin{aligned} \hat{P}|\psi(t+dt)\rangle &= \hat{P}|\psi(t)\rangle + \frac{dt}{i\hbar}\hat{P}\hat{H}|\psi(t)\rangle \\ &= |\psi(t)\rangle + \frac{dt}{i\hbar}\hat{H}\hat{P}|\psi(t)\rangle \\ &= |\psi(t)\rangle + \frac{dt}{i\hbar}\hat{H}|\psi(t)\rangle \\ &= |\psi(t+dt)\rangle. \end{aligned}$$

L'état reste donc symétrique au temps $t+dt$, et donc aussi à tout instant ultérieur.

8.2 Le principe de Pauli

Les considérations précédentes motivent l'énoncé général, qui est considéré comme un postulat additionnel de la mécanique quantique.

Il existe deux types de particules, les bosons et les fermions.
 L'état d'un système de N **bosons** est **symétrique** dans l'échange de deux particules.
 L'état d'un système de N **fermions** est **antisymétrique** dans l'échange de deux particules.

Comme premier exemple simplifié, considérons deux particules identiques pouvant occuper deux états $|a\rangle$ ou $|b\rangle$ (ou toute combinaison linéaire normalisée de $|a\rangle$ et $|b\rangle$). S'il s'agit de bosons, l'espace des états possible du système de deux particules est de dimension 3, une base est

$$\{|a\rangle \otimes |a\rangle, \quad |b\rangle \otimes |b\rangle, \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(|a\rangle \otimes |b\rangle + |b\rangle \otimes |a\rangle)\}. \quad (8.2)$$

S'il s'agit de fermions, il n'y a qu'un seul état possible pour le système de deux particules :

$$\left\{ \frac{1}{\sqrt{2}}(|a\rangle \otimes |b\rangle - |b\rangle \otimes |a\rangle) \right\} \quad (8.3)$$

Plus généralement, considérons N particules indépendantes, et $|n\rangle$ une base orthonormée de l'espace des états à une particule. L'état $|\psi\rangle$ correspondant physiquement à la situation "une particule dans l'état n_1 , une particule dans l'état n_2 , ..., une particule dans l'état n_N " s'écrit comme une somme sur les permutations P :

– Pour les bosons :

$$|\psi_S\rangle = C_S \sum_P |n_{P(1)}\rangle \otimes |n_{P(2)}\rangle \otimes \cdots |n_{P(N)}\rangle \quad (8.4)$$

– Pour les fermions :

$$|\psi_A\rangle = C_A \sum_P \epsilon(P) |n_{P(1)}\rangle \otimes |n_{P(2)}\rangle \otimes \cdots |n_{P(N)}\rangle \quad (8.5)$$

où $\epsilon(P) = 1$ si la permutation P est paire et $\epsilon(P) = -1$ si la permutation P est impaire. En conséquence, si $n_i = n_j$ avec $i \neq j$, alors $|\psi_A\rangle = 0$ et l'état n'existe pas. En d'autres termes, le **principe d'exclusion de Pauli** s'énonce :

Deux fermions identiques ne peuvent pas occuper le même état quantique.

La statistique d'un type de particule, c'est-à-dire le caractère fermion ou boson, est une propriété immuable du type de particule. Ainsi, les électrons sont toujours des fermions. On constate une règle de correspondance capitale, la **connexion spin-statistique** :

Toutes les particules de spin entier ($0, 1, 2, \dots$) sont des bosons. Toutes les particules de spin demi entier ($1/2, 3/2, \dots$) sont des fermions.

Les photons, les particules alpha sont des bosons. Les électrons, neutrons et protons sont des fermions et sont soumis au principe d'exclusion de Pauli.

8.3 Conséquences physiques du principe d'exclusion

Considérons N particules identiques indépendantes. Notons \hat{h}_i le hamiltonien agissant sur une particule de spectre

$$\hat{h}_i |n\rangle = E_n |n\rangle \quad \text{avec} \quad E_1 < E_2 < \dots \quad (8.6)$$

Comme on suppose que les particules sont indépendantes et n'interagissent pas directement entre elles, le hamiltonien du système de N particules s'écrit

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i. \quad (8.7)$$

- Pour les bosons, l'état fondamental (i.e. d'énergie minimale) est $|1\rangle \otimes |1\rangle \otimes \cdots \otimes |1\rangle$ avec une énergie totale de $N \times E_1$, car $\hat{H} |1\rangle \otimes |1\rangle \otimes \cdots \otimes |1\rangle = N E_1 |1\rangle \otimes |1\rangle \otimes \cdots \otimes |1\rangle$.
- Pour les fermions, l'état fondamental est $\sum_P \epsilon_P |P(1)\rangle \otimes |P(2)\rangle \otimes \cdots \otimes |P(N)\rangle$ avec une énergie totale de $\sum_{i=1}^N E_i$. On appelle E_N **l'énergie de Fermi**, c'est le plus haut niveau d'énergie de \hat{h}_i occupé par un fermion lorsque le système de N fermions est dans l'état fondamental.

Stabilité de neutrons dans les noyaux. Le neutron est instable, il se désintègre selon $n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}$ avec une période de 10 minutes. Dans ce cas, pourquoi les neutrons existent-ils toujours dans les noyaux ? Ce fait s'explique par le principe d'exclusion de Pauli. On peut modéliser un noyau comme un ensemble de protons et neutrons indépendants et soumis à un potentiel moyen, c'est le modèle en couche. Comme les neutrons et les protons sont des fermions, ils doivent remplir les niveaux du potentiel moyen par valeur d'énergie croissante, en vertu du principe d'exclusion. Ainsi, si un neutron devait se transformer en proton (en émettant une paire électron-antineutrino) le proton devrait se placer sur un état d'énergie supérieure par rapport aux niveaux déjà occupés. Dans le cas des noyaux stables, l'énergie de cet état pour le proton excède fortement l'énergie de Fermi de la couche des neutrons, ce qui empêche la désintégration du neutron dans le noyau.