

Physique Quantique II

*Notes de cours du professeur Savona
Printemps 2020*

rédigé par Lucas Marti

Table des matières

1	Introduction au cours	4
1.1	Un exemple : modes de vibration d'une molécule	5
2	Introduction mathématique	14
2.1	Applications et opérations binaires	14
2.2	Théorie des groupes abstraits	17
3	Théorie des représentations	24
3.1	Représentations	24
3.2	Caractères	32
4	Applications à la physique	40
4.1	Symétries en mécanique quantique	40
4.2	Produit direct de représentations	48
4.3	Règles de sélection	50
5	Le groupe orthogonal et les groupes ponctuels	53
5.1	Le groupe orthogonal en trois dimensions	53
5.2	Les sous-groupes de $O(3)$	58
6	Théories des perturbations	63
6.1	Théorie des perturbations indépendantes du temps	63
6.1.1	Cas non dégénéré :	63
6.1.2	Cas dégénéré :	69
6.2	Théorie des perturbations dépendantes du temps	72
6.2.1	Point de vue d'interaction	75
6.2.2	Probabilités de transition	77
6.2.3	Cas particuliers :	78
6.2.4	Spectre continu	82
7	Systèmes à plusieurs particules	84
7.1	Postulat de symétrie	84
7.2	Bosons	86
7.3	Fermions	86
7.3.1	Fermions sans interaction :	87
7.3.2	Termes d'échange :	87
7.4	Seconde quantification :	88

8 Principe variationnel	89
8.1 Idée générale :	89
8.2 Théorie de Hartree-Fock	96
8.3 Equation de Hartree	97
8.4 Approximation de Thomas Fermi :	98
8.5 Théorie de la fonctionnelle densité :	98
9 Opérateur densité et systèmes quantiques ouverts	99
9.1 Opérateur densité :	99
9.2 Evolution temporelle :	102
10 Eléments d'information quantique	106
10.1 Formulation mathématique du Qubit	108
10.2 Opération quantique	109
10.3 Portes quantiques utiles	109
10.3.1 Un qubit	109
10.3.2 Deux qubits	110
10.4 Algorithme de Deutsch	110
11 Paradoxe EPR, théorème de Bell, et interprétation de l'état quantique	112
11.1 Inégalités de Bell : formulation générale	117
A Exercices	121
A.1 Examen 2014	121
A.2 Examen 2015	123
A.3 Examen 2016	125
A.4 Examen 2017	126
A.5 Examen 2018	128
A.6 Examen 2019	130
A.7 Partiel 2015	132
A.8 Partiel 2016	133
A.9 Partiel 2017	135
A.10 Partiel 2018	136
A.11 Partiel 2019	138
B Corrigés	140
B.1 Examen 2014	140
B.2 Examen 2015	146
B.3 Examen 2016	150
B.4 Examen 2017	155
B.5 Examen 2018	161
B.6 Examen 2019	167
B.7 Partiel 2015	174
B.8 Partiel 2016	177
B.9 Partiel 2017	180
B.10 Partiel 2018	186
B.11 Partiel 2019	186

Chapitre 1

Introduction au cours

Des considérations basées sur la symétrie d'un système physique ont toujours été utilisées dans la formulation de principes généraux ainsi que dans la solution de problèmes physiques. Ainsi le lecteur a certainement déjà rencontré plusieurs exemples d'utilisation d'un principe de symétrie. Par exemple, la quantité de mouvement est conservée pour un système invariant par translation spatiale, et le moment cinétique est conservé pour un système invariant par rotation. Plus généralement, les propriétés de symétrie d'un système nous donnent deux avantages. Premièrement, elles permettent d'établir des *lois de conservation*. Deuxièmement, elles introduisent des *règles de sélection*, qui facilitent considérablement le calcul des quantités physiques qui nous intéressent. Toutefois, la façon de tirer avantage des propriétés de symétrie n'est pas toujours intuitive. Il est donc nécessaire d'introduire un formalisme qui permette systématiquement de construire le lien entre propriétés de symétrie et lois physiques.

La plupart des opérations de symétrie d'un système physique sont des transformations géométriques comme, par exemple, des rotations autour d'un axe fixe, des translations, ou des inversions par rapport à un centre de symétrie (c'est-à-dire la transformation de chaque point $\mathbf{x}$ en un point $-\mathbf{x}$, le point $\mathbf{x} = 0$ étant le centre de symétrie). Si l'application d'une transformation géométrique a comme résultat que l'objet transformé ne peut pas être distingué de l'objet dans son état initial (même position, même forme, même orientation), alors nous disons que le système est *invariant* par la transformation considérée.

L'ensemble des opérations pour lesquelles un système est invariant, constitue un groupe au sens mathématique du terme. La théorie mathématique des groupes intervient donc naturellement dans un traitement formel des propriétés de symétrie en physique. L'application de la théorie des groupes à la physique n'était développée systématiquement que au début du 20^{ème} siècle. Parmi les travaux les plus importants à ce sujet, nous soulignons ici la contribution de Eugène Paul Wigner qui a formalisé l'application de la théorie des groupes à la mécanique quantique dans son livre *Gruppentheorie und Ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektren* en 1931.

La branche de la théorie des groupes qui s'applique à la physique est dite *théorie des représentations des groupes*. Une distinction importante, dans le cadre de cette théorie, est celle entre les groupes finis et les groupes infinis. En effet, certaines propriétés de symétrie impliquent un nombre fini d'opérations de symétrie. C'est le cas, par exemple, des symétries de rotation des molécules. Nous introduisons à titre d'exemple la molécule d'ammoniac dans le paragraphe suivant. Cette molécule est caractérisée par six opérations de symétrie de rotation qui sont la transformation identique¹, deux rotations de 120 degrés et trois miroirs. D'autres systèmes, par contre, sont caractérisés par un nombre infini d'opérations de symétrie. Par exemple, une sphère est invariante par une rotation d'un angle arbitraire, ayant pour point fixe le centre de la sphère.

1. une non-transformation est toujours une transformation de symétrie !

Les théories des représentations des groupes finis et des groupes infinis présentent des différences importantes qui imposent un traitement séparé des deux domaines.

Le but de ce cours est principalement celui d'introduire la théorie des représentations des groupes finis, et son application aux propriétés de symétrie dans la physique moléculaire et du solide. Dans la première partie, nous introduirons les concepts mathématiques nécessaires. Dans la deuxième partie, nous verrons quels sont les groupes finis les plus importants pour nous, et nous montrerons des exemples d'application de la théorie. Nous traiterons brièvement le groupe des rotations-inversions $O(3)$, qui est un groupe infini, et ses applications.

1.1 Un exemple : modes de vibration d'une molécule

Dans cette section, nous allons traiter un problème physique à l'aide de critères de symétrie. Le but est de montrer que les propriétés de symétrie peuvent rendre la recherche de la solution d'un problème considérablement plus aisée. En même temps, à l'état actuel de nos connaissances, nous utiliserons les arguments de symétrie à la main, c'est à dire à l'aide de l'intuition, sans avoir à notre disposition une méthode systématique pourvue d'un ensemble de règles. Le but final de ce cours est de jeter les bases d'une telle méthode et d'en donner des exemples d'application.

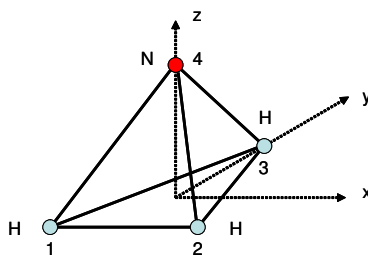


FIGURE 1.1 – Schéma de la molécule de NH_3 . Dans la figure on peut voir également la numérotation des quatre atomes et le choix du référentiel.

Considérons le problème des vibrations de la molécule d'ammoniac NH_3 . Cette molécule est composée de trois atomes d'hydrogène disposés en triangle et d'un atome d'azote placé sur l'axe vertical passant par le centre du triangle (voir figure 1.1). On sait de la physique moléculaire que, pour des petits déplacements à partir des positions d'équilibre, les forces de rappel sur les quatre atomes sont proportionnelles aux déplacements. La molécule se comporte donc comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques couplés avec 12 degrés de liberté (les trois coordonnées spatiales pour chaque atome). Appelons respectivement $\mathbf{R}_1$, $\mathbf{R}_2$, $\mathbf{R}_3$ et $\mathbf{R}_4$ les coordonnées des trois atomes d'hydrogène et de l'atome d'azote. Si les positions d'équilibre des quatre atomes sont $\mathbf{R}_j^{(0)}$, avec $j = 1, \dots, 4$, alors les vecteurs des déplacements seront donnés par $\mathbf{u}_j = \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_j^{(0)}$. Appelons respectivement m_H et m_N les masses des atomes d'hydrogène et d'azote.

Pour décrire de manière réaliste les modes harmoniques des molécules, une paramétrisation précise des constantes élastiques serait nécessaire. Une telle paramétrisation doit tenir compte du fait que la force entre deux atomes sera caractérisée par des différentes constantes élastiques, selon que la direction du déplacement soit le long de la ligne qui les unit, ou perpendiculaire à cette ligne. Plus généralement, nous ne pouvons pas en principe exprimer la force harmonique sur un atome comme étant la somme des forces harmoniques exercées par les autres atomes, puisque la constante harmonique de la force entre deux atomes va être influencée par la présence même des autres atomes. Cependant, dans le contexte de l'exercice présent, nous pouvons introduire sans crainte un modèle très simplifié qui nous permet de nous familiariser avec les propriétés de symétrie. Nous allons donc supposer que le système est caractérisé simplement par

deux constantes harmoniques : k_{HH} , pour la force de rappel entre deux atomes d'hydrogène, et k_{NH} , pour celle entre un atome d'hydrogène et l'atome d'azote. Nous avons donc fait une approximation très forte en supposant que la force harmonique entre deux atomes est isotrope. Nous verrons que cette approximation donnera lieu à des dégénérescences accidentelles, qui ne sont pas strictement imposées par la symétrie du problème. Ces dégénérescences ne seraient pas présentes dans un modèle plus réaliste des forces harmoniques. Dans la suite de ces notes, nous discuterons plus en détail le problème des dégénérescences accidentelles et nous verrons que leur existence est très rare : leur occurrence est presque toujours signe d'une mauvaise prise en compte des propriétés de symétrie du système.

Une fois données les masses et les constantes élastiques, nous pouvons écrire l'énergie potentielle de la façon suivante

$$\begin{aligned} V(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3, \mathbf{u}_4) &= \frac{1}{2}k_{HH} [(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2)^2 + (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_3)^2 + (\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_3)^2] \\ &+ \frac{1}{2}k_{NH} [(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_4)^2 + (\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_4)^2 + (\mathbf{u}_3 - \mathbf{u}_4)^2]. \end{aligned} \quad (1.1)$$

La force agissant sur une particule donnée s'obtient à partir du gradient de ce potentiel par rapport à la variable de déplacement correspondante

$$\mathbf{F}_j = m_j \frac{\partial^2 \mathbf{u}_j}{\partial t^2} = -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{u}_j}, \quad (1.2)$$

ce qui nous permet finalement d'écrire les équations du mouvement du système :

$$\begin{aligned} m_H \frac{\partial^2 \mathbf{u}_1}{\partial t^2} &= -k_{HH}(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) - k_{HH}(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_3) - k_{NH}(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_4), \\ m_H \frac{\partial^2 \mathbf{u}_2}{\partial t^2} &= -k_{HH}(\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_1) - k_{HH}(\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_3) - k_{NH}(\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_4), \\ m_H \frac{\partial^2 \mathbf{u}_3}{\partial t^2} &= -k_{HH}(\mathbf{u}_3 - \mathbf{u}_1) - k_{HH}(\mathbf{u}_3 - \mathbf{u}_2) - k_{NH}(\mathbf{u}_3 - \mathbf{u}_4), \\ m_N \frac{\partial^2 \mathbf{u}_4}{\partial t^2} &= -k_{NH}(\mathbf{u}_4 - \mathbf{u}_1) - k_{NH}(\mathbf{u}_4 - \mathbf{u}_2) - k_{NH}(\mathbf{u}_4 - \mathbf{u}_3). \end{aligned} \quad (1.3)$$

Dans cette notation simplifiée, il est sous entendu que les variables $\mathbf{u}_j(t)$ sont dépendantes du temps. Un tel système d'oscillateurs couplés est caractérisé par des *modes normaux*. Un mode normal est une solution particulière des équations (1.3) où les 12 degrés de liberté dépendent du temps selon la même loi harmonique

$$\mathbf{u}_j(t) = \mathbf{u}_j^{(0)} \sin(\omega t). \quad (1.4)$$

Ici, $\mathbf{u}_j^{(0)}$ est un vecteur constant. En remplaçant la solution (1.4) dans l'ensemble d'équations (1.3) nous avons

$$\begin{aligned} \omega^2 \mathbf{u}_1^{(0)} &= \frac{1}{m_H} [k_{HH}(\mathbf{u}_1^{(0)} - \mathbf{u}_2^{(0)}) + k_{HH}(\mathbf{u}_1^{(0)} - \mathbf{u}_3^{(0)}) + k_{NH}(\mathbf{u}_1^{(0)} - \mathbf{u}_4^{(0)})], \\ \omega^2 \mathbf{u}_2^{(0)} &= \frac{1}{m_H} [k_{HH}(\mathbf{u}_2^{(0)} - \mathbf{u}_1^{(0)}) + k_{HH}(\mathbf{u}_2^{(0)} - \mathbf{u}_3^{(0)}) + k_{NH}(\mathbf{u}_2^{(0)} - \mathbf{u}_4^{(0)})], \\ \omega^2 \mathbf{u}_3^{(0)} &= \frac{1}{m_H} [k_{HH}(\mathbf{u}_3^{(0)} - \mathbf{u}_1^{(0)}) + k_{HH}(\mathbf{u}_3^{(0)} - \mathbf{u}_2^{(0)}) + k_{NH}(\mathbf{u}_3^{(0)} - \mathbf{u}_4^{(0)})], \\ \omega^2 \mathbf{u}_4^{(0)} &= \frac{1}{m_N} [k_{NH}(\mathbf{u}_4^{(0)} - \mathbf{u}_1^{(0)}) + k_{NH}(\mathbf{u}_4^{(0)} - \mathbf{u}_2^{(0)}) + k_{NH}(\mathbf{u}_4^{(0)} - \mathbf{u}_3^{(0)})]. \end{aligned} \quad (1.5)$$

Par la suite, afin d'alléger la notation, nous indiquerons les $\mathbf{u}_j^{(0)}$ simplement par $\mathbf{u}_j$. Nous pouvons définir le vecteur dans l'espace à 12 dimensions

$$\mathbf{u} = (\mathbf{u}_1; \mathbf{u}_2; \mathbf{u}_3; \mathbf{u}_4) . \quad (1.6)$$

Le système d'équations (1.5) s'écrit dans la forme compacte

$$A\mathbf{u} = \omega^2 \mathbf{u} , \quad (1.7)$$

où A est la matrice dynamique du système, obtenue simplement à partir de la forme (1.5) de l'équation du mouvement.

Exercice : Écrire la matrice A .

L'équation (1.7) représente un problème aux valeurs propres. Les solutions s'obtiennent par la diagonalisation de la matrice A . Les valeurs propres ω^2 de A et les vecteurs propres correspondants décrivent les modes normaux de vibration de la molécule. Ces solutions constituent un ensemble complet. Toute autre solution du problème (1.3) avec des conditions initiales données s'écrit comme une combinaison linéaire des modes normaux ainsi trouvés.

Nous remarquerons que la matrice A n'est pas symétrique. Cela est dû à la différence entre la masse de l'hydrogène m_H et la masse de l'azote m_N . Pour avoir une matrice symétrique, il faudrait réécrire le problème avec des vecteurs de déplacement normalisés par les masses $\mathbf{q}_j = \sqrt{m_j} \mathbf{u}_j$, avec $j = 1, \dots, 4$, $m_j = m_H$ pour les trois hydrogènes et $m_j = m_N$ pour l'azote. Nous n'adopterons pas ce changement de variables puisque les vecteurs non normalisés $\mathbf{u}_j$ nous permettent une meilleure intuition de la dynamique de la molécule. Il va sans dire que la matrice A décrit la dynamique d'un système d'oscillateurs harmoniques couplés et donc toutes ses valeurs propres seront réelles pour des raisons physiques, indépendamment du fait qu'elle n'est pas symétrique.

Le problème de la diagonalisation d'une matrice 12×12 ne peut pas être résolu analytiquement dans le cas général. Nous pourrions nous dire : Peu importe ! Nous pouvons toujours le résoudre par une méthode numérique à l'ordinateur . Cela est vrai, mais une telle approche pose parfois des limitations à la compréhension des résultats. De plus, il faut remarquer que nous avons choisi un exemple en mécanique classique, où le nombre de degrés de liberté est fini. Cependant, la plupart du temps nous aurons affaire à la mécanique quantique, où l'espace des solutions est l'espace d'Hilbert de la fonction d'onde, un espace à nombre infini de dimensions. Dans ce cas, souvent l'ordinateur ne nous aide pas et il faut pouvoir introduire des simplifications.

Nous allons montrer ci de suite, comment des arguments de symétrie nous permettent de résoudre ce problème analytiquement. La mécanique analytique nous permet une première considération. Un corps rigide dans le vide a six degrés de liberté, trois de translation du centre de masse et trois de rotation autour des axes d'inertie. La molécule peut donc se déplacer dans l'espace à vitesse constante dans une direction arbitraire et tourner autour d'un axe à une vitesse angulaire constante. Nous pouvons toujours imaginer la molécule comme étant un corps rigide et nous placer dans le référentiel où elle est au repos. Ces six degrés de liberté sont donc caractérisés par une fréquence nulle $\omega = 0$. Par exemple, la translation libre le long de l'axe x (voir Fig. 1.2(a)) est caractérisée par le vecteur de déplacement (normalisé)

$$\mathbf{u} = \frac{1}{2} (1, 0, 0; 1, 0, 0; 1, 0, 0; 1, 0, 0) . \quad (1.8)$$

Exercice : Vérifier que le vecteur (1.8) est un vecteur propre de la matrice A à valeur propre nulle.

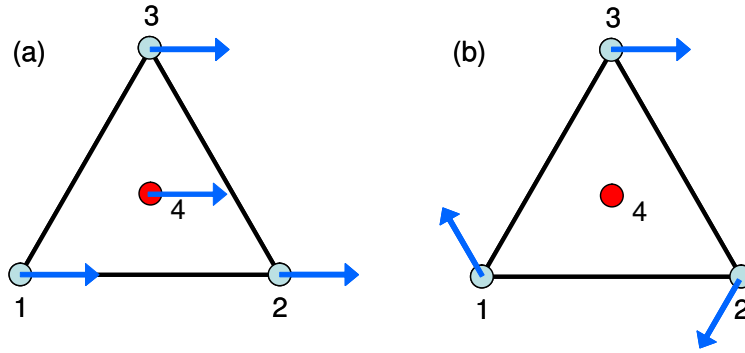


FIGURE 1.2 – (a) Exemple de mode propre de translation du centre de masse. Les vecteurs bleus sont les vecteurs de déplacement $\mathbf{u}_j$. (b) Exemple de mode propre de rotation libre autour de l'axe z .

La rotation libre autour de l'axe z (voir Fig. 1.2(b)) est caractérisée par le vecteur de déplacement

$$\mathbf{u} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0; -\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0; 1, 0, 0; 0, 0, 0 \right). \quad (1.9)$$

En réalité, un déplacement de longueur finie du type illustré dans la figure 1.2(b) comporte une déformation de la molécule et par conséquent une énergie potentielle due aux forces élastiques. Un tel déplacement ne peut donc pas être vecteur propre à valeur propre nulle de A . Dans notre formulation du problème, les modes de rotation sont des solutions de l'équation aux valeurs propres toujours sous forme de combinaison d'une rotation rigide et d'une déformation de la molécule. De cette façon, les modes propres associés à ces solutions ont des valeurs propres finies qui correspondent aux valeurs propres de la déformation associée. Par exemple, nous pouvons vérifier que le déplacement illustré par la figure 1.2(b) est composé d'une rotation autour de l'axe z et d'une déformation selon le mode propre radial (1.17) que nous décrirons par la suite. La valeur propre correspondante est la même que pour ce mode radial.

Nous pouvons en principe nous placer dans l'espace orthogonal à celui généré par ces six vecteurs – trois de translation et trois de rotation – à l'aide du processus d'orthogonalisation de Gram-Schmidt. Le problème serait donc réduit à la diagonalisation d'une matrice 6×6 , qui représente toujours un défi pour une approche analytique.

Supposons d'effectuer une transformation orthogonale des positions $\mathbf{R}_j$ des quatre atomes qui composent la molécule. Indiquons le vecteur transformé par $\mathbf{R}'_j = S\mathbf{R}_j$. La matrice S est une matrice orthogonale à trois dimensions. La condition d'orthogonalité implique que $S^{-1}S = I$ et que les éléments de S sont réels. A cette transformation correspond une transformation orthogonale O du vecteur des déplacements $\mathbf{u}$ dans l'espace à 12 dimensions, telle que $\mathbf{u}' = O\mathbf{u}$ et $O^{-1}O = I$. Par exemple, une rotation de $2\pi/3$ en sens anti-horaire autour de l'axe z est donnée par

$$O\mathbf{u} = (S\mathbf{u}_3; S\mathbf{u}_1; S\mathbf{u}_2; S\mathbf{u}_4) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & S & 0 \\ S & 0 & 0 & 0 \\ 0 & S & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{u}_1 \\ \mathbf{u}_2 \\ \mathbf{u}_3 \\ \mathbf{u}_4 \end{pmatrix}, \quad (1.10)$$

où

$$S = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (1.11)$$

La transformation inverse est $\mathbf{u} = O^{-1}\mathbf{u}'$. En la remplaçant dans l'équation du mouvement (1.7), nous obtenons

$$AO^{-1}\mathbf{u}' = \omega^2 O^{-1}\mathbf{u}'. \quad (1.12)$$

Multiplions par O à gauche. Nous avons

$$A'\mathbf{u}' = OAO^{-1}\mathbf{u}' = \omega^2\mathbf{u}', \quad (1.13)$$

où nous avons défini $A' = OAO^{-1}$.

Le point crucial de cette approche consiste à remarquer qu'il existe un ensemble de transformations orthogonales O qui laissent la matrice A invariée, c. à d. $A' = A$. Par exemple, la rotation (1.10) fait superposer la molécule à elle-même. La matrice ne change pas suite à cette transformation, puisque elle ne dépend que de la forme spatiale de la molécule ayant les atomes dans leurs positions d'équilibre. En d'autres mots, la rotation n'implique qu'une permutation des atomes d'hydrogène, qui sont identiques. Elle ne peut donc pas influencer la dynamique des oscillations.

Exercice : Vérifier que, sous la transformation (1.10), on a $OAO^{-1} = A$.

Nous pouvons chercher toutes les transformations qui ont une telle propriété d'invariance. Ces transformations forment un ensemble $\{O_j\}$ où $j = 1, \dots, N$, et N est la cardinalité de cet ensemble. Nous les appellerons transformations de symétrie du système. Une analyse de la forme de la molécule nous permet de trouver toutes les transformations de symétrie par inspection. Elles sont résumées dans le schéma suivant. Nous verrons dans la suite du cours que cet ensemble

E	Identité
C_3	Rotation en sens anti-horaire de $2\pi/3$ autour de l'axe z
C_3^{-1}	Rotation en sens horaire de $2\pi/3$ autour de l'axe z
σ_1	Miroir par rapport au plan $x = 0$
σ_2	Miroir par rapport au plan $x = \sqrt{3}y$
σ_3	Miroir par rapport au plan $x = -\sqrt{3}y$

de transformations forme un groupe.

Exercice : Écrire les matrices 12×12 correspondantes aux transformations de symétrie dans l'espace des déplacements. Cet ensemble de matrices est appelé une *représentation* du groupe de symétrie.

Supposons maintenant d'avoir trouvé un vecteur propre $\mathbf{u}_p$ non dégénéré de la matrice A , donc tel que $A\mathbf{u}_p = \omega_p^2\mathbf{u}_p$. Pour chaque opération de symétrie O_j nous avons

$$O_j A O_j^{-1} \mathbf{u}_p = A \mathbf{u}_p = \omega_p^2 \mathbf{u}_p. \quad (1.14)$$

Multiplions par O_j^{-1} à gauche.

$$A(O_j^{-1}\mathbf{u}_p) = \omega_p^2(O_j^{-1}\mathbf{u}_p). \quad (1.15)$$

Donc le vecteur transformé $\mathbf{u}_p^j = O_j^{-1}\mathbf{u}_p$ est aussi un vecteur propre de la matrice A ayant la même valeur propre ω_p^2 . Puisque nous avons supposé que $\mathbf{u}_p$ est un vecteur propre non dégénéré, il s'ensuit nécessairement que

$$\mathbf{u}_p^j = \alpha_j \mathbf{u}_p, \quad (1.16)$$

où $\alpha_j = \pm 1$. Ceci doit être vrai pour toutes transformations de symétrie O_j du groupe de symétrie de la molécule. En effet, s'il existait un O_l pour lequel cette propriété n'est pas satisfaite, nous aurions un vecteur $\mathbf{u}_p^l = O_l^{-1} \mathbf{u}_p$ qui serait linéairement indépendant de $\mathbf{u}_p$ et qui serait en même temps un vecteur propre de A à la même valeur propre, ce qui contredirait notre hypothèse.

La relation (1.16) est une propriété très importante des vecteurs propres non dégénérés. Nous pouvons la résumer de la façon suivante : si $\mathbf{u}_p$ est un vecteur propre non dégénéré de A , alors pour toute transformation de symétrie O_j nous avons $O_j^{-1} \mathbf{u}_p = \pm \mathbf{u}_p$. Malheureusement, l'inverse n'est pas valable en général. En effet, supposons d'avoir deux vecteurs propres non dégénérés $\mathbf{u}_1$ et $\mathbf{u}_2$ ayant comme valeurs propres $\omega_1^2 \neq \omega_2^2$. Supposons également que ces deux vecteurs se comportent de façon identique sous les transformations de symétrie du groupe, c. à d. $O_j^{-1} \mathbf{u}_1 = \alpha_j \mathbf{u}_1$ et $O_j^{-1} \mathbf{u}_2 = \beta_j \mathbf{u}_2$, où $\alpha_j = \pm 1$, $\beta_j = \pm 1$ et $\alpha_j = \beta_j$ pour chaque j . Dans ce cas, une combinaison linéaire quelconque des vecteurs $\mathbf{u}_1$ et $\mathbf{u}_2$ satisferait aussi la propriété (1.16) pour chaque j mais, par construction, elle ne donnerait pas lieu à un vecteur propre de A . Nous pouvons donc utiliser cette propriété pour trouver plus facilement les modes normaux de vibration de la molécule, mais nous devons toujours vérifier qu'un vecteur ainsi trouvé soit un vecteur propre de A .

Pour commencer, considérons le vecteur correspondant à un déplacement des trois atomes d'hydrogène dans la direction radiale, tandis que l'atome d'azote reste dans sa position d'équilibre, comme il est illustré dans la figure 1.3(a). Ce vecteur est donné par

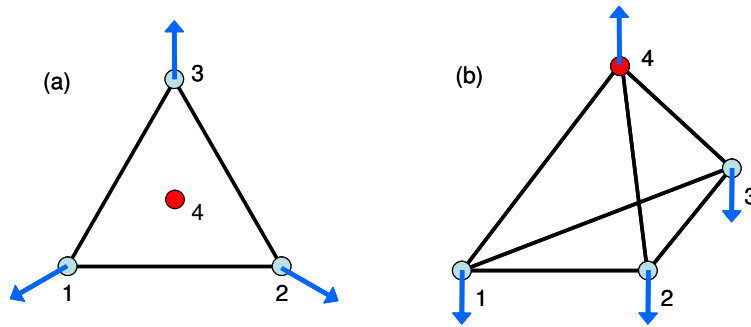


FIGURE 1.3 – (a) Mode de vibration non dégénéré dans le plan $z = 0$. (b) Mode de vibration non dégénéré avec oscillation dans l'axe vertical.

$$\mathbf{u}_p = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}, 0; \frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}, 0; 0, 1, 0; 0, 0, 0 \right). \quad (1.17)$$

Exercice : Vérifier que, pour un tel déplacement, le centre de masse de la molécule reste fixe. Ceci nous assure qu'il s'agit d'un mode de vibration pure sans une composante de translation.

On peut démontrer que $\mathbf{u}_p$ est invariant sous les transformations de symétrie de la molécule, c'est à dire $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, C_3, C_3^{-1}, E$. Donc $\mathbf{u}_p$ est un bon candidat pour devenir un mode propre du système. Pour en être sûr nous devons le vérifier à la main.

Exercice : Vérifier que le vecteur (1.17) est invariant sous toutes les transformations de symétrie de la molécule. En particulier, vérifier que dans la relation (1.16) on a $\alpha_j = 1$ pour chaque j . Vérifier que ce vecteur est un vecteur propre de la matrice A et dériver la valeur propre correspondante.

Considérons maintenant le déplacement sur l'axe vertical où l'azote est déplacé dans la direction opposée à celle du plan des trois hydrogènes, illustré dans la figure 1.3(b). Ce déplacement est défini par le vecteur

$$\mathbf{u}_p = \frac{1}{\sqrt{3 + \mu^2}} (0, 0, 1; 0, 0, 1; 0, 0, 1; 0, 0, \mu), \quad (1.18)$$

avec $\mu = 3m_H/m_N$ (avec cette condition le centre de masse reste fixe).

Exercice : Comme pour le vecteur (1.17), vérifier la propriété d'invariance de (1.18), que aussi $\alpha_j = 1$ pour chaque j , qu'il est un vecteur propre de la matrice A et dériver la valeur propre correspondante.

Ce vecteur est donc vecteur propre du système avec valeur propre différente de celle du vecteur (1.17) mais ayant exactement la même symétrie (mêmes α_j) de ce dernier. Comme remarqué avant, une combinaison linéaire de ces deux vecteurs serait toujours invariante sous toutes les opérations de symétrie de la molécule mais ne serait pas vecteur propre du système. Nous comprenons donc pourquoi nous sommes obligés à vérifier que les vecteurs trouvés sont des vecteurs propres. Pour un autre système, il aurait été plus difficile de deviner leur forme, ou les bons vecteurs propres auraient pu être des combinaisons linéaires de ces deux vecteurs. Nos considérations de symétrie nous ont quand-même permis de nous restreindre à un sous-espace de dimension 2 qui est facilement diagonalisable analytiquement. D'où la puissance de la méthode.

Supposons maintenant qu'un vecteur $\mathbf{u}_{p1}$ qui est vecteur propre de A ne satisfait pas à la propriété $O_j \mathbf{u}_{p1} = \pm \mathbf{u}_{p1}$ pour toutes les opérations de symétrie de la molécule. Nous avons donc au moins une transformation O_l telle que $O_l \mathbf{u}_{p1} = \mathbf{u}_{p2}$ est un vecteur linéairement indépendant de $\mathbf{u}_{p1}$. Nous avons pourtant vu que $\mathbf{u}_{p2}$ doit être vecteur propre de A avec la même valeur propre ω_p^2 que le vecteur $\mathbf{u}_{p1}$. Nous avons donc trouvé un autre vecteur propre dégénéré avec le premier. Nous pouvons répéter cette procédure en appliquant toutes les opérations de symétrie aux deux vecteurs ainsi trouvés. Nous avons deux possibilités.

(i) Pour toutes les opérations de symétrie les vecteurs $O_j \mathbf{u}_{p1}$ et $O_j \mathbf{u}_{p2}$ sont compris dans le sous-espace généré par $\mathbf{u}_{p1}$ et $\mathbf{u}_{p2}$. Dans ce cas nous avons délimité un sous-espace invariant de dimension 2, c. à d. toutes les opérations de symétrie appliquées sur un vecteur de ce sous-espace donnent un vecteur qui appartient au même sous-espace. Pour chercher des vecteurs propres à partir des propriétés de symétrie, nous pouvons procéder par analogie avec le cas d'un vecteur propre non dégénéré. Si nous arrivons à trouver deux vecteurs linéairement indépendants qui engendrent un sous-espace invariant par rapport aux opérations de symétrie de la molécule, ces deux vecteurs sont des bons candidats pour être vecteurs propres dégénérés de la matrice A . Il ne nous reste qu'à vérifier qu'ils le sont.

(ii) Il existe au moins une opération de symétrie de la molécule O_l telle que $O_l \mathbf{u}_{p1}$ ou $O_l \mathbf{u}_{p2}$ donnent un vecteur $\mathbf{u}_{p3}$ qui est linéairement indépendant de $\mathbf{u}_{p1}$ et $\mathbf{u}_{p2}$. Ce vecteur est vecteur propre de la matrice A dégénéré avec les vecteurs propres $\mathbf{u}_{p1}$ et $\mathbf{u}_{p2}$. Nous pouvons répéter le raisonnement et distinguer encore deux cas, selon que le sous-espace à 3 dimensions ainsi trouvé est invariant ou non. La procédure inverse nous dit que, une fois repéré un sous-espace invariant de dimension 3, trois vecteurs propres linéairement indépendants quelconques dans ce sous-espace sont des bons candidats pour être des vecteurs propres dégénérés du système.

Avec cette procédure nous pouvons décomposer l'espace vectoriel de dimension 12 du problème en plusieurs sous-espaces invariants sous les opérations de symétrie de la molécule. Cette procédure nous simplifie la tâche de trouver les vecteurs propres du système. Dans la suite du cours nous verrons que cette démarche s'appelle *décomposition en représentations irréductibles du groupe de symétrie du système*. Nous apprendrons des techniques pour effectuer cette décomposition de manière systématique et ainsi trouver les vecteurs propres du système à l'étude.

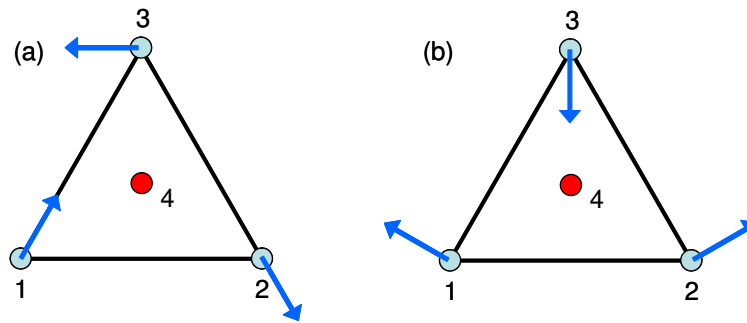


FIGURE 1.4 – Modes propres de vibration dégénéré dans le plan $z = 0$. Les déplacements en (a) et (b) se transforment sous les opérations de symétrie de la molécule comme les composantes x et y d'un vecteur dans le plan.

Revenons à notre molécule d'ammoniac. Considérons le vecteur de déplacement illustré dans la figure 1.4(a)

$$\mathbf{u}_{p1} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0; \frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0; -1, 0, 0; 0, 0, 0 \right), \quad (1.19)$$

Exercice : Vérifier que le vecteur (1.19) est un vecteur propre de la matrice A . Vérifier qu'il n'est pas invariant sous les opérations de symétrie de la molécule.

Puisque ce vecteur n'est pas invariant, nous pouvons obtenir d'autres vecteurs propres dégénérés avec le premier en appliquant les opérations de symétrie de la molécule. Remarquons que le déplacement (1.19) est uniquement dans le plan $z = 0$ et que toutes les opérations de symétrie laissent ce plan invariant. Le sous-espace invariant ne peut donc pas avoir plus que deux dimensions. Sans faire l'effort de générer le deuxième vecteur par application d'une opération de symétrie, nous pouvons choisir un deuxième vecteur linéairement indépendant quelconque dans le plan des trois hydrogènes. Choisissons le vecteur orthogonal au premier, obtenu par rotation de $\pi/2$ des vecteurs $\mathbf{u}_1$, $\mathbf{u}_2$, $\mathbf{u}_3$, illustré en figure 1.4(b).

$$\mathbf{u}_{p2} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}, 0; \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}, 0; 0, -1, 0; 0, 0, 0 \right), \quad (1.20)$$

Ce vecteur est aussi vecteur propre de la matrice a . Ce choix des deux vecteurs n'est pas fait au hasard. On pourrait en effet montrer que les deux vecteurs (1.19) et (1.20) sous les opérations de symétrie de la molécule se comportent comme les composantes x et y d'un vecteur dans le plan $z = 0$. Cela veut dire par exemple que pour chaque j , si $O_j \mathbf{u}_{p1} = a_j \mathbf{u}_{p1} + b_j \mathbf{u}_{p2}$, alors les coefficients a_j et b_j sont les mêmes que pour la rotation $S_j \hat{\mathbf{x}} = a_j \hat{\mathbf{x}} + b_j \hat{\mathbf{y}}$ dans l'espace à trois dimensions. Par la suite nous verrons que, pour les molécules et pour les solides, les sous-espaces invariants peuvent être regroupés dans un très petit nombre de catégories – les représentations irréductibles – par rapport aux propriétés de transformation des vecteurs sous les opérations de symétrie. Nous apprendrons à reconnaître ces catégories et à dériver les vecteurs de base par des méthodes systématiques.

Notre chemin est pratiquement arrivé au but. Nous avons trouvé les trois modes de translation, les trois de rotation et quatre modes propres de vibration. Nous pourrions, par une procédure d'orthogonalisation de Gram-Schmidt, trouver les deux vecteurs propres restants et diagonaliser le problème dans le sous-espace correspondant. La méthode utilisée ci-dessus nous

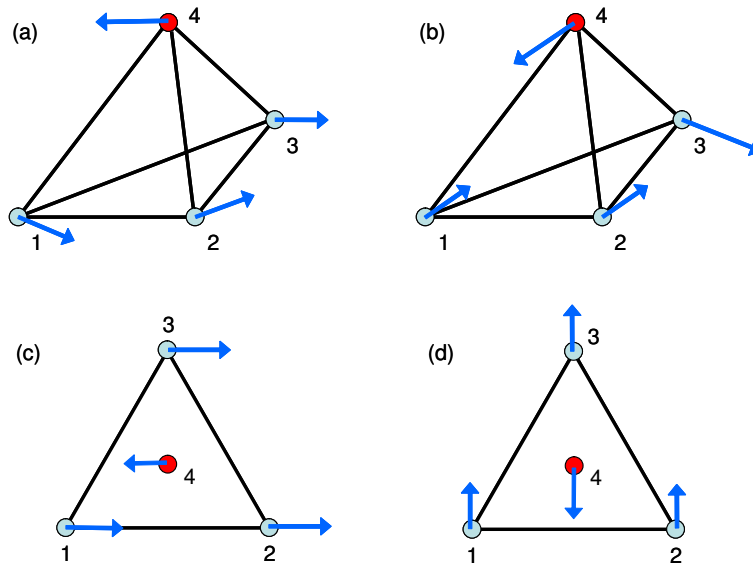


FIGURE 1.5 – Modes propres de vibration dégénérés. Puisque ces deux modes entraînent une déformation dans les trois dimensions, nous avons dessiné pour chaque composante la vue en perspective (haut : (a) et (b) pour les deux composantes) et la vue projetée sur le plan horizontal (bas : (c) et (d)).

simplifie encore la tâche. Considérons le mode illustré en figure 1.5(a) et (c)

$$\mathbf{u}_{p1} = \frac{1}{\sqrt{3 + 2b^2 + \mu^2}} (1, 0, b; 1, 0, -b; 1, 0, 0; -\mu, 0, 0) , \quad (1.21)$$

avec $b = 3H/L$, H et L hauteur et côté du triangle formé par les trois hydrogènes. Il est vecteur propre de A et nous pouvons vérifier qu'il n'est pas invariant sous toutes les opérations de symétrie. Puisque il ne nous restent que deux dimensions à disposition, il est évident que le sous-espace invariant de ce vecteur est de dimensions deux. Un deuxième vecteur est illustré en figure 1.5(b) et (d)

$$\mathbf{u}_{p2} = \frac{1}{\sqrt{3 + 6a^2 + \mu^2}} (0, 1, a; 0, 1, a; 0, 1, -2a; 0, -\mu, 0) , \quad (1.22)$$

avec $a = b/\sqrt{3}$. Les constantes a et b sont choisies pour que les deux modes ne contiennent pas une rotation rigide de la molécule.

Chapitre 2

Introduction mathématique

Le but de ce Chapitre est de résumer les notions d'algèbre nécessaires à la formulation de la théorie des représentations des groupes.

2.1 Applications et opérations binaires

Considérons deux ensembles X et Y . Une *application* (ou *fonction*) f de X dans Y est définie si, pour chaque élément x appartenant à X (x appartient à X est abrégé par la notation $x \in X$), il existe un élément unique y en Y associé à x . Nous représentons cet élément par $y = f(x)$ et l'appelons image de x sous l'application f . Nous écrivons

$$f : X \rightarrow Y \quad , \quad x \mapsto y = f(x) . \quad (2.1)$$

L'ensemble X est appelé le *domaine* de f et Y son *image*. L'ensemble des éléments de Y , qui sont des images sous f d'un élément de X , est appelé l'image de X sous f et il est noté par $f(X)$.

En général $f(X)$ est un sous-ensemble de Y (nous écrivons $f(X) \subset Y$) et n'est pas forcément identique à Y .

L'application f est *injective* si

$$f(x) = f(x') \Rightarrow x = x' . \quad (2.2)$$

Pour une application injective, deux éléments de X ne peuvent pas avoir la même image en Y . Une application est *surjective* si $f(X) = Y$. Pour une application surjective donc, chaque élément de Y est l'image d'au moins un élément de X . Une application qui est en même temps injective et surjective est dite *bijjective*. Soit f une application de X en Y et g une application de Y en Z . La *composition* ou *produit* de ces deux applications $h : X \rightarrow Z$ est alors définie par

$$h(x) = g(f(x)) . \quad (2.3)$$

L'application h agit de X en Z et est notée par

$$h = g \cdot f \quad (2.4)$$

ou simplement gf lorsqu'il n'y a pas de possibilité de confusion avec d'autres opérations. On remarque que $f \cdot g$ n'est pas nécessairement bien définie et que, quand elle existe, elle n'est pas nécessairement égale à $g \cdot f$. Considérons par exemple les fonctions de variable réelle $f(x) = x^2$ et $g(y) = e^y$. Nous avons

$$(g \cdot f)(x) = g(x^2) = e^{x^2} \quad (2.5)$$

et

$$(f \cdot g)(x) = f(e^x) = e^{2x}. \quad (2.6)$$

La composition d'applications est associative, c.à.d. si u, v , et w sont des applications de $X \rightarrow Y$, $Y \rightarrow Z$, et $Z \rightarrow W$ respectivement, alors

$$(w \cdot (v \cdot u))(x) = ((w \cdot v) \cdot u)(x). \quad (2.7)$$

En effet, pour chaque $x \in X$ les deux cotés de cette égalité correspondent à l'élément

$$w(v(u(x))) \quad (2.8)$$

en W . Nous pouvons donc écrire

$$(w \cdot (v \cdot u))(x) = ((w \cdot v) \cdot u)(x) = w \cdot v \cdot u. \quad (2.9)$$

Si $f : X \rightarrow Y$ est une application bijective, alors pour chaque élément y en Y il y a un élément unique x en X tel que $f(x) = y$ et, naturellement, chaque élément x a une image en Y . Nous pouvons donc définir une application bijective $Y \rightarrow X$, $y \mapsto x$ telle que $y = f(x)$. Cette application est appelée l'*inverse* de f et est indiquée par f^{-1} .

Souvent nous considérons des applications d'un ensemble X en lui-même. Un exemple est constitué par les fonctions à valeur réelle (complexe) d'une variable réelle (complexe). Définissons l'application identité comme

$$e : X \rightarrow X, \quad x \mapsto e(x) = x. \quad (2.10)$$

Cette application est clairement bijective. Si $f : X \rightarrow Y$ est une application bijective, f^{-1} existe et nous avons

$$(f^{-1} \cdot f)(x) = x \quad (2.11)$$

pour chaque x . Nous écrivons donc

$$f^{-1} \cdot f = e_X, \quad (2.12)$$

où nous avons indiqué par e_X l'application identité de X en X . Remarquez que nous avons aussi

$$f \cdot f^{-1} = e_Y. \quad (2.13)$$

Théorème. Soient X et Y deux ensembles contenant le même nombre n fini d'éléments¹. Les trois affirmations suivantes sont équivalentes :

- (i) $f : X \rightarrow Y$ est surjective,
- (ii) $f : X \rightarrow Y$ est injective,
- (iii) $f : X \rightarrow Y$ est bijective.

Preuve :

(i) $\Rightarrow f(X) = Y$. Donc $f(X)$ est composé de n éléments, ce qui implique (ii).

(ii) $\Rightarrow f(X)$ est composé de n éléments. Il s'ensuit que $f(X) = Y$, ce qui peut être ramené à la propriété (i).

Puisque (i) et (ii) sont l'une la conséquence de l'autre, (iii) est vraie aussi et le théorème est ainsi démontré.

Le *produit cartésien* $X \times Y$ de deux ensembles X et Y est l'ensemble de toutes les paires ordonnées (x, y) où $x \in X$ et $y \in Y$. Si $Y = X$, alors $X \times Y$ est indiqué par X^2 . Par exemple, si l'ensemble des nombres réels est indiqué par R , R^2 est l'ensemble des points dans un espace à deux dimensions (un plan). De la même façon nous pouvons définir X^3 , X^4 , etc. On appelle le

1. Remarquez que ce théorème n'est pas valable pour deux ensembles qui n'ont pas le même nombre d'éléments.

graphe d'une fonction $f : X \rightarrow Y$ le sous-ensemble de $X \times Y$ qui contient les paires ordonnées $(x, f(x))$.

Une *relation* $\mathcal{R}$ entre des éléments des ensembles X et Y est définie comme un sous-ensemble de $X \times Y$. Nous disons que $x \in X$ est en relation $\mathcal{R}$ avec $y \in Y$ si $(x, y) \in \mathcal{R}$. Dans ce cas nous écrivons $x\mathcal{R}y$.

Une *relation d'équivalence* – indiquée par $x \sim y$ – est une relation entre des éléments d'un ensemble X qui satisfait aux trois conditions suivantes :

- (i) $x \sim x$ pour chaque $x \in X$ (réflexivité).
- (ii) $x \sim y \Rightarrow y \sim x$ (symétrie).
- (iii) $x \sim y$ et $y \sim z \Rightarrow x \sim z$ (transitivité).

Si dans un ensemble S nous avons défini une relation d'équivalence, alors l'ensemble des $y \in S$ qui sont équivalents à x est appelé la *classe d'équivalence* de x . Nous indiquons cet ensemble par

$$C_x = \{y; y \sim x\}. \quad (2.14)$$

Naturellement, C_x contient l'élément x .

Théorème. Une relation d'équivalence entre les éléments d'un ensemble S divise l'ensemble en classes d'équivalence disjointes. Ceci veut dire que

- (i) $x \in C_x$,
- (ii) $x \sim y \Leftrightarrow C_x = C_y \Leftrightarrow C_x \cap C_y \neq \emptyset$

Preuve : (i) est évidente. Nous démontrons (ii) en trois étapes.

a. $x \sim y \Rightarrow C_x = C_y$. En effet, si $z \in C_y$, $y \sim z$, par transitivité $z \sim x$ et donc $z \in C_x$. Donc, chaque élément de C_y est également un élément de C_x . De la même façon nous pouvons démontrer que chaque élément de C_x est en même temps un élément de C_y . Par conséquent $C_x = C_y$.

b. $C_x = C_y \Rightarrow C_x \cap C_y \neq \emptyset$ puisque $x \in C_x$ et $x \in C_y$, ce qui implique $C_x \cap C_y \neq \emptyset$.

c. $C_x \cap C_y \neq \emptyset \Rightarrow x \sim y$. Puisque $C_x \cap C_y \neq \emptyset$, il contient au moins un élément, disons z . Donc $z \in C_x$ et $z \in C_y$, ce qui comporte $z \sim x$ et $z \sim y$, d'où $x \sim y$.

Ces trois implications complètent la preuve du théorème.

Considérons un ensemble S . Une opération binaire interne à S est une application

$$f : S \times S \rightarrow S. \quad (2.15)$$

Cela veut dire que pour chaque paire ordonnée (x, y) d'éléments de $S \times S$ nous attribuons un élément unique $z \in S : z = f(x, y)$. Cette opération est indiquée typiquement par xy et est appelée le *produit* de x et y (dans cet ordre). Voici des exemples d'opérations binaires internes.

(i) Multiplication de nombres réels ($x, y \in \mathbb{R}$)

$$(x, y) \mapsto xy \in \mathbb{R}. \quad (2.16)$$

(ii) Addition de nombres réels

$$(x, y) \mapsto x + y. \quad (2.17)$$

Une opération binaire interne est dite *commutative* si

$$xy = yx \quad (2.18)$$

pour tout $x, y \in S$. Elle est dite *associative* si, pour tout $x, y, z \in S$,

$$x(yz) = (xy)z. \quad (2.19)$$

Dans ce cas les parenthèses sont superflues et nous pouvons indiquer le résultat de l'opération par xyz . Nous définissons aussi $x^2 = xx$, $x^3 = xxx$, etc.

Soit S un ensemble et $\mathcal{R}$ une relation d'équivalence. Les classes d'équivalence forment un ensemble dit le *quotient* $S/\mathcal{R}$ de S par $\mathcal{R}$. L'application

$$S \rightarrow S/\mathcal{R} \quad (2.20)$$

définie par

$$x \mapsto C_x \quad (2.21)$$

est surjective, puisque chaque élément de $S/\mathcal{R}$ est une classe d'équivalence.

Soit S un ensemble avec une opération binaire interne. Si des éléments e_R et e_L existent en S tels que $xe_R = x$ et $e_Lx = x$ pour chaque $x \in S$, alors nous appelons ces éléments respectivement *identité droite* et *identité gauche*. Si e_L et e_R existent en même temps, alors ils coïncident et nous appelons cet élément unique e . Nous avons dans ce cas $xe = ex = x$ pour chaque $x \in S$. En effet, de la définition de e_L et e_R nous avons $e_L e_R = e_L = e_R$. S'il y avait deux éléments identité distincts e et e' tels que $ex = xe = x$ et $e'x = xe' = x$ pour chaque x , alors $e = e'e = e'$. Si pour un élément x en S un élément $x'_R \in S$ existe tel que $xx'_R = e$, nous disons que x'_R est un *inverse droit* de x . Également, un *inverse gauche* est défini comme un élément x'_L tel que $x'_L e = e$. Si x'_R et x'_L existent en même temps et si l'opération est associative, alors $x'_L = x'_R$. En effet

$$x'_R = ex'_R = (x'_L x)x'_R = x'_L (xx'_R) = x'_L e = x'_L. \quad (2.22)$$

Donc, pour une opération binaire associative, x' est un inverse de x si

$$xx' = x'x = e. \quad (2.23)$$

L'inverse de x est unique. En effet, si x'' était un autre inverse de x , nous aurions

$$x'' = x''e = x''(xx') = (x''x)x' = ex' = x'. \quad (2.24)$$

Nous indiquons l'inverse de x par x^{-1} . Par exemple, dans l'ensemble des nombres réels R , 0 et 1 sont respectivement les identités (dites aussi éléments neutres) pour l'addition et la multiplication. L'inverse de x pour l'addition est $-x$. L'inverse pour la multiplication est $1/x$ si $x \neq 0$.

Théorème. Considérons un ensemble S avec une opération binaire interne associative et un élément identité e . Si x et y ont des inverses x^{-1} et y^{-1} , alors xy a un inverse et

$$(xy)^{-1} = y^{-1}x^{-1}. \quad (2.25)$$

Preuve :

$$(xy)(y^{-1}x^{-1}) = x(yy^{-1})x^{-1} = xex^{-1} = xx^{-1} = e \quad (2.26)$$

et

$$(y^{-1}x^{-1})(xy) = y^{-1}(x^{-1}x)y = y^{-1}ey = y^{-1}y = e \quad (2.27)$$

2.2 Théorie des groupes abstraits

Un ensemble G , muni d'une opération binaire interne associative, est dit un *groupe* s'il contient un élément identité (aussi dit élément neutre) et l'inverse de chacun de ses éléments.

Pour que G soit un groupe donc, il faut vérifier que :

- (i) l'opération binaire est interne, c. à d. G est fermé sous cette opération,
- (ii) l'opération est associative,
- (iii) Il existe un élément neutre $e \in G$, c. à d. tel que $xe = ex = x$ pour chaque $x \in G$,
- (iv) $x \in G \Rightarrow x^{-1} \in G$.

Si l'opération binaire est commutative (c. à d. $xy = yx$ pour chaque $x, y \in G$), alors le groupe est dit *Abélien*. Si un groupe contient n éléments, on dit que n est l'*ordre* du groupe. Un tel groupe est dit *fini*. Un groupe qui n'est pas fini est dit *infini*.

Exemples de groupe :

- (i) L'ensemble R des nombres réels muni de l'addition est un groupe abélien. L'élément neutre est le 0 et l'inverse de x est $-x$.
- (ii) L'ensemble R des nombres réels muni de la multiplication n'est pas un groupe. En effet, l'élément 0 n'a pas d'inverse. Par contre $R - \{0\}$ muni de la multiplication est un groupe abélien. L'élément neutre est le 1 et l'inverse de x est $1/x$. Si C est l'ensemble des nombres complexes et Q l'ensemble des nombres rationnels, $C - \{0\}$ et $Q - \{0\}$ munis de la multiplication sont des groupes abéliens.
- (iii) L'ensemble Z des nombres entiers muni de l'addition est un groupe. Il ne l'est pas si muni de la multiplication.
- (iv) L'ensemble $\{1, -1\}$ muni de la multiplication est un groupe.
- (v) Si n est un entier positif et $\omega = e^{2\pi i/n}$, l'ensemble

$$\{1, \omega, \omega^2, \dots, \omega^{n-1}\}$$

muni de la multiplication est un groupe. L'élément neutre est 1 et l'inverse de ω^k ($0 \leq k \leq n-1$) est ω^{n-k} . La multiplication par $e^{i\phi}$ transforme le nombre complexe

$$z = re^{i\theta}$$

en

$$z' = e^{i\phi}z = re^{i(\theta+\phi)}.$$

Cette opération est une rotation de tous les points sur le plan complexe par un angle ϕ autour de l'origine. Les nombres $1, \omega, \omega^2, \dots, \omega^{n-1}$ représentent des rotations par $0, 2\pi/n, 2(2\pi/n), \dots, (n-1)(2\pi/n)$ autour de l'origine. Les rotations par ces angles autour d'un axe fixe forment donc un groupe abélien.

Soit G un groupe avec élément neutre e et H un sous-ensemble de G . On dit que H est un sous-groupe de G (muni de la même opération binaire que G) si

- (i) $x, y \in H \Rightarrow xy \in H$,
- (ii) $x \in H \Rightarrow x^{-1} \in H$.

Clairement, les propriétés (i) et (ii) impliquent que $e \in H$. Exemples des sous-groupes sont

- (i) G est un sous-groupe de G ,
- (ii) $\{e\}$ est un sous-groupe de G ,
- (iii) Si $G = R$ muni de l'addition, alors Z est un sous-groupe de G .
- (iv) Si $G = R - \{0\}$ muni de la multiplication, alors $\{1, -1\}$ est un sous-groupe de G .

Théorème du réarrangement. Soit G un groupe et m un de ses éléments. Les applications

$$\begin{aligned} G &\rightarrow G : x \mapsto mx, \\ &x \mapsto xm \end{aligned}$$

sont bijective.

Preuve :

- (i) $x \mapsto mx$ est surjective, puisque pour chaque $y \in G$, $m^{-1}y \in G$ et $m(m^{-1}y) = y$. Donc y est l'image de $m^{-1}y$ sous cette application.
- (ii) $x \mapsto mx$ est injective puisque $mx = mx' \Rightarrow m^{-1}mx = m^{-1}mx' \Rightarrow x = x'$.

La preuve est similaire pour la deuxième application. Ceci montre que les ensembles mG et Gm sont des réarrangements des éléments de G . Ce théorème nous permet d'écrire des tables de multiplication pour les groupes finis de petit ordre. Les tables de multiplication s'écrivent de la façon suivante

	a	b	c	$\dots$
a	a^2	ab	ac	$\dots$
b	ba	b^2	bc	$\dots$
c	ca	cb	c^2	$\dots$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	

Le théorème du réarrangement dit que chaque ligne et chaque colonne de la table contient tous les éléments du groupe. Sur une ligne ou sur une colonne aucun élément est répété. Donc chaque ligne ou colonne est un réarrangement des éléments du groupe. Comme exemple nous pouvons écrire les seules tables de multiplication possibles pour les groupes d'ordre deux et trois.

	e	a
e	e	a
a	a	e

	e	a	b
e	e	a	b
a	a	b	e
b	b	e	a

Le théorème du réarrangement montre qu'un groupe d'ordre n est un sous-groupe du groupe des permutations de n objets (théorème de Cayley). Ce théorème est très important puisque il réduit considérablement le nombre de possibilités d'écrire la table de multiplication d'un groupe. Grâce à ce théorème nous avons vu qu'un groupe d'ordre 3 est unique et nous avons pu écrire sa table de multiplication sans spécifier la nature de ses éléments ou de l'opération interne. Plus en général, nous pouvons construire les tables de multiplications en utilisant deux critères fondamentaux. Premièrement, la table doit satisfaire au théorème du réarrangement. Deuxièmement, la table ainsi obtenue doit aussi satisfaire à la propriété associative, c'est-à-dire $a(bc) = (ab)c$, pour tous les éléments. Nous verrons dans l'exercice de la Série 2 comment, à partir de ces deux critères, nous pouvons obtenir les deux seuls groupes non équivalents d'ordre 6.

Considérons un élément a d'un groupe fini G . L'ensemble $\{e, a, a^2, \dots\}$ est un sous-ensemble de G et il est par conséquent fini. Ils existent donc des nombres entiers m et k , avec $m > k$ tels que $a^m = a^k$ ou $a^{m-k} = a^n = e$, où $n = m - k$. Il est donc toujours possible de trouver une puissance de a égale à l'élément neutre e . Soit n l'entier positif plus petit pour lequel cette propriété est vérifiée. Nous avons que

$$H = \{e, a, a^2, \dots, a^{n-1}\} \quad (2.28)$$

est un sous-groupe de G . Nous disons que H est *généralisé* par a . Un groupe de la forme de H est dit *cyclique*. Il est clairement abélien.

On appelle un sous-groupe *propre* de G un sous-groupe autre que $\{e\}$ et G .

Soit G un groupe et H un des ses sous-groupes propres. Nous définissons une relation d'équivalence entre les éléments de G comme suit : si $x, y \in G$ et $x^{-1}y \in H$, alors x et y sont équivalents et nous écrivons $x \sim y$. Démontrons qu'il s'agit effectivement d'une relation d'équivalence

- (i) $x \sim x$ puisque $x^{-1}x = e \in H$.
- (ii) $x \sim y \Rightarrow y \sim x$, puisque $x^{-1}y \in H \Rightarrow (x^{-1}y)^{-1} = y^{-1}x \in H$.
- (iii) $x \sim y$ et $y \sim z \Rightarrow x \sim z$, puisque $x^{-1}y \in H$ et $y^{-1}z \in H \Rightarrow x^{-1}yy^{-1}z = x^{-1}z \in H$.

Cette relation d'équivalence permet donc de diviser les éléments de G en classes disjointes. Si $x^{-1}y \in H$, alors y est égal à un élément de H multiplié à gauche par x . Nous indiquons l'ensemble ainsi construit par le symbole

$$C_x = xH \quad (2.29)$$

et l'appelons *co-ensemble à gauche*. L'application $H \rightarrow xH$ est bijective. En effet, chaque élément $z \in xH$ est l'image de $x^{-1}z \in H$, ce qui implique que l'application est surjective. Elle est aussi injective puisque pour $y, y' \in H$ nous avons que $xy = xy' \Rightarrow y = y'$.

Nous pouvons également définir une deuxième relation d'équivalence $x \sim y$ si $yx^{-1} \in H$. Nous pouvons ainsi introduire le concept de *co-ensemble à droite* (Hx) de la même manière qu'avant.

Théorème. Si G est un groupe fini et H un sous-groupe propre de G , alors l'ordre de H est un diviseur de l'ordre de G .

Preuve : Considérons les co-ensembles à gauche de H . Ils sont tous disjoints ou identiques (puisque ils sont des classes d'équivalence). Si il y a n co-ensembles à gauche distincts, leur union est G . Donc, si nous indiquons par g et h les ordres respectivement de G et H , alors $g = nh$ et le théorème est démontré. Un corollaire simple est qu'un groupe d'ordre prime n'a pas de sous-groupes propres.

Nous allons maintenant introduire le concept d'*homomorphisme*. Un groupe G est dit *homomorphe* à un groupe H s'il existe une application $h : H \rightarrow G$ telle que

(i) h est surjective, c. à d. $h(H) = G$.

(ii) $h(xy) = h(x)h(y)$ pour chaque paire d'éléments x, y en H .

Remarquez que si $H = \{e, x, y, \dots\}$, les éléments $h(e)$, $h(x)$, $h(y)$ de G ne sont pas nécessairement distincts. La seule chose nécessaire est que chaque élément de G soit l'image d'au moins un élément de H . L'application h est appelée un *homomorphisme* et indiquée par $G = \text{hom } H$. Par exemple, si G consiste d'un seul élément e' , alors $h(x) = e'$ pour tous $x \in H$ est un homomorphisme. Le groupe $G = \{1, -1\}$ muni de la multiplication est homomorphe à $Z = \{\dots, -3, -2, -1, 0, 1, 2, \dots\}$ muni de l'addition, avec

$$h(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } x \text{ est paire} \\ -1 & \text{si } x \text{ est impaire.} \end{cases} \quad (2.30)$$

Théorème. Si le groupe $G = \{e', a', b', \dots\}$ est homomorphe à $H = \{e, a, b, \dots\}$ par l'homomorphisme h , alors

$$h(e) = e' \quad (2.31)$$

et

$$h(x^{-1}) = h^{-1}(x), \quad (2.32)$$

pour chaque $x \in H$. **Preuve :**

$$\begin{aligned} h(x) &= h(xe) = h(x)h(e) \\ h(x) &= h(ex) = h(e)h(x) \end{aligned}$$

ou

$$h(e)h(x) = h(x)h(e) = h(x) \quad (2.33)$$

ce qui implique que $h(e)$ est l'élément neutre de G et il est forcément égal à e' .

$$\begin{aligned} h(xx^{-1}) &= h(x)h(x^{-1}) = h(e) = e' \\ h(x^{-1}x) &= h(x^{-1})h(x) = h(e) = e' \end{aligned}$$

ce qui comporte

$$h(x)h(x^{-1}) = h(x^{-1})h(x) = e' \quad (2.34)$$

et donc $h(x^{-1})$ est l'inverse de $h(x)$ en G .

Nous introduisons également le concept d'*isomorphisme*. Deux groupes H et G sont isomorphe s'il existe une application bijective $h : H \rightarrow G$ telle que $h(xy) = h(x)h(y)$ pour tous $x, y \in H$. Clairement, si G est homomorphe à H et H est homomorphe à G , alors H et G sont isomorphes.

Théorème. Soit $G = \text{hom } H$. L'ensemble de tous les $x \in H$ tels que $h(x) = e'$ est un sous-groupe de H qu'on appelle le noyau de h . Nous l'indiquons par $\ker h$.

Preuve :

- (i) $e \in \ker h$ puisque $h(e) = e'$.
- (ii) $x \in \ker h \Rightarrow h(x) = e' \Rightarrow h(x^{-1}) = h^{-1}(x) = e'$.
- (iii) $x, y \in \ker h \Rightarrow h(xy) = h(x)h(y) = e' \Rightarrow xy \in \ker h$.

Introduisons maintenant le concept de *classe conjuguée*. Soit G un groupe. Si $x, y \in G$, nous disons que y est un élément conjugué de x s'il existe un élément $u \in G$ tel que

$$y = u^{-1}xu. \quad (2.35)$$

Celle que nous venons de définir est une relation d'équivalence. En effet :

- (i) $x = e^{-1}xe$, c. à d., $x \sim x$,
- (ii) $y = u^{-1}xu \Rightarrow x = uyu^{-1} = (u^{-1})^{-1}yu^{-1} \Rightarrow x \sim y$, si $y \sim x$,
- (iii) $x \sim y$ et $y \sim z \Rightarrow$ ils existent u et $v \in G$ tels que $x = u^{-1}yu$ et $y = v^{-1}zv$. Il s'ensuit que $x = u^{-1}v^{-1}zvu = (vu)^{-1}z(vu) \Rightarrow x \sim z$.

Par ce théorème, la relation de conjugaison divise les éléments du groupe G en classes distinctes qu'on appelle *classes conjuguées* ou simplement *classes*. Par la suite, nous utiliserons le mot classe, sans autre qualification, pour parler d'une classe conjuguée. Nous indiquons la classe composée par les éléments conjugués à x par le symbole C_x . **Remarquez qu'en général C_x n'est pas un groupe.** Remarquez aussi que la classe C_e ne consiste que de l'élément e : $C_e = \{e\}$. L'application f_u définie par

$$f_u : C_a \rightarrow C_a ; x \mapsto f_u(x) = u^{-1}xu \quad (2.36)$$

avec $x \in C_a$ et $u \in G$, est bijective. En effet, f_u est surjective puisque, si $x \sim a$, alors x est l'image par f_u de $uxu^{-1} \sim a$. Elle est aussi injective puisque $f_u(x) = f_u(x') \Rightarrow u^{-1}xu = u^{-1}x'u \Rightarrow x = x'$. Donc, l'ensemble $u^{-1}C_a u$ est simplement un réarrangement de C_a . Nous pouvons donc écrire

$$u^{-1}C_a u = C_a. \quad (2.37)$$

Un sous-groupe N d'un groupe G est dit un *sous-groupe invariant* ou un *diviseur normal* de G s'il est composé uniquement de classes conjuguées entières. Cela veut dire que la conjugaison de tous les éléments d'un sous-groupe invariant par un élément u de G induit simplement un réarrangement de ses éléments, c. à d.

$$u^{-1}Nu = N. \quad (2.38)$$

Nous pouvons également écrire

$$Nu = uN. \quad (2.39)$$

Donc les co-ensembles droit et gauche d'un sous-groupe invariant sont égaux. Considérons maintenant un ensemble $\mathcal{F}$ composé des co-ensembles droits de N

$$C_u = Nu. \quad (2.40)$$

Nous définissons maintenant une loi de composition des éléments C_u . Considérons C_u et C_v et construisons l'ensemble contenant tous les produits d'un élément de C_u par un élément de C_v . Nous avons ainsi construit l'ensemble $C_u C_v$ qui contient des éléments de G . Remarquez que nous ne tenons pas en compte les répétitions des éléments : dans $C_u C_v$ chaque élément est contenu une seule fois. Si x et y sont éléments de N , alors un élément typique de C_u est xu et un élément typique de $C_u C_v$ est $xuyv$. Cette opération de composition satisfait à la propriété

$$C_u C_v = C_{uv}. \quad (2.41)$$

En effet

$$\begin{aligned} C_u C_v &= (Nu)(Nv) = (Nu)(Nu^{-1}uv) = (N)(uNu^{-1})uv \\ &= (N)(Nuv) = (NN)(uv) = Nuv = C_{uv}, \end{aligned} \quad (2.42)$$

où nous avons pu utiliser $NN = N$ grâce au théorème du réarrangement. Muni de cette opération interne, l'ensemble $\mathcal{F}$ est un groupe. En plus, $\mathcal{F}$ est homomorphe à G . Nous appelons $\mathcal{F}$ le *quotient* de G par N et écrivons

$$\mathcal{F} = G/N. \quad (2.43)$$

Le groupe $\mathcal{F}$ est appelé également le *groupe facteur* de G par rapport au sous-groupe invariant N .

Nous introduisons maintenant un nouveau type de multiplication entre deux ensembles. D'abord établissons la notation $[S]$ pour indiquer que, si dans l'ensemble S il y a des éléments répétés, nous les gardons. Par exemple, si $[S] = \{a, a, b, c, c, c\}$, alors $S = \{a, b, c\}$.

Nous avons vu que, si C est une classe conjuguée d'un groupe G et $x \in G$, alors $x^{-1}Cx = C$. Soit $[\mathcal{R}]$ un ensemble d'éléments de G composé uniquement de classes entières. Par cela nous voulons dire que, si un élément $x \in G$ est contenu en $[\mathcal{R}]$ n fois, alors chacune de ses éléments conjugués sera aussi contenu en $[\mathcal{R}]$ un nombre égal de fois. Alors, pour chaque $u \in G$ nous avons

$$u^{-1}[\mathcal{R}]u = [\mathcal{R}]. \quad (2.44)$$

Au contraire, si $[\mathcal{R}]$ satisfait à cette relation pour chaque $u \in G$, alors $[\mathcal{R}]$ est composé de classes entières. Cette dernière implication se démontre comme suit. Supposons que $[\mathcal{R}]$ ne soit pas composé de classes entières. Soit $[\mathcal{R}']$ le plus grand sous-ensemble de $[\mathcal{R}]$ composé de classes entières. Puisque

$$u^{-1}[\mathcal{R}']u = [\mathcal{R}']. \quad (2.45)$$

pour chaque $u \in G$, alors il s'ensuit que l'ensemble résidu

$$[\mathcal{R}''] = [\mathcal{R}] - [\mathcal{R}'] \quad (2.46)$$

satisfait à

$$u^{-1}[\mathcal{R}'']u = [\mathcal{R}'']. \quad (2.47)$$

Nous devons donc montrer que l'ensemble $[\mathcal{R}'']$ est vide. $[\mathcal{R}'']$ ne peut pas contenir e puisque e constitue tout seul une classe entière. Supposons que $[\mathcal{R}'']$ ne soit pas vide et soit x un élément de $[\mathcal{R}'']$. Puisque $[\mathcal{R}'']$ ne contient pas de classes entières, alors il doit y avoir un élément y de G , conjugué à x et qui n'est pas contenu en $[\mathcal{R}'']$. Mais $y = u^{-1}xu$ pour un $u \in G$ et, puisque $u^{-1}[\mathcal{R}'']u = [\mathcal{R}'']$, alors $y \in [\mathcal{R}'']$. Nous avons atteint une contradiction. Donc nous avons nécessairement

$$[\mathcal{R}''] = \emptyset. \quad (2.48)$$

Nous pouvons ainsi formuler le théorème suivant.

Théorème. Une condition nécessaire et suffisante pour que $[\mathcal{R}]$ soit composé uniquement de classes entières d'un groupe G est que, pour chaque $u \in G$

$$u^{-1}[\mathcal{R}]u = [\mathcal{R}]. \quad (2.49)$$

Soit H un groupe fini d'ordre h et $C_1 = \{e\}$, $C_2, \dots, C_\mu, \dots, C_{N_C}$ ses classes. Nous indiquons par n_μ le nombre d'éléments dans la classe C_μ et par N_C le nombre total de classes. Nous avons donc

$$\sum_{\mu=1}^{N_C} n_\mu = h. \quad (2.50)$$

Soient X et Y deux sous-ensembles de H . Construisons les produits xy des éléments x de X et y de Y , en gardant les éléments répétés. Nous définissons l'ensemble

$$X \cdot Y = [xy] \quad (2.51)$$

qui contient tous ces éléments. Soient C_μ et C_ν deux classes de H . Prenons le produit

$$C_\mu \cdot C_\nu = [uv], \quad (2.52)$$

où u et v sont respectivement éléments de C_μ et C_ν . Pour chaque $x \in H$ nous avons

$$x^{-1}C_\mu \cdot C_\nu x = [x^{-1}uvx] = [x^{-1}uxx^{-1}vx] = C_\mu \cdot C_\nu. \quad (2.53)$$

Il s'ensuit que $C_\mu \cdot C_\nu$ est composé uniquement de classes entières et nous pouvons écrire symboliquement

$$C_\mu \cdot C_\nu = \sum_{\lambda=1}^{N_C} n_{\mu\nu\lambda} C_\lambda, \quad (2.54)$$

où $n_{\mu\nu\lambda}$ sont des nombres entiers non négatifs. La somme indique la collection de classes où chaque élément C_λ est répété $n_{\mu\nu\lambda}$ fois. Les coefficients $n_{\mu\nu\lambda}$ satisfont la propriété de symétrie suivante

$$n_{\mu\nu\lambda} = n_{\nu\mu\lambda}. \quad (2.55)$$

Cela suit de

$$C_\mu \cdot C_\nu = C_\nu \cdot C_\mu. \quad (2.56)$$

En effet

$$C_\mu \cdot C_\nu = [uv] = [uvu^{-1}u] = C_\nu \cdot C_\mu, \quad (2.57)$$

puisque uvu^{-1} est un élément typique de C_ν et, lorsque v parcourt les éléments de C_ν , uvu^{-1} parcourt les mêmes éléments dans un ordre différent. Puisque $C_1 = \{e\}$, alors

$$C_1 \cdot C_\nu = C_\nu \quad (2.58)$$

ce qui implique

$$n_{1\nu\lambda} = n_{\nu 1\lambda} = \delta_{\nu\lambda}. \quad (2.59)$$

Chapitre 3

Théorie des représentations

Le but de ce Chapitre est de formuler la théorie des représentations des groupes discrets.

3.1 Représentations

Considérons un groupe H . Supposons maintenant d'avoir un ensemble G de transformations linéaires dans un espace vectoriel et que cet ensemble forme un groupe muni de la loi de composition entre transformations. Supposons aussi que le groupe G est homomorphe au groupe H . Le groupe G de transformations linéaires est alors appelé une *représentation* du groupe H .

Nous pouvons toujours exprimer des transformations linéaires sous forme de matrices carrées définies à partir d'une base pour l'espace vectoriel en question. Dans ce cas, l'opération interne pour le groupe G est simplement le produit entre matrices. Soient $H = \{e, x, y, \dots\}$ et $G = \{\Gamma(e), \Gamma(x), \Gamma(y), \dots\}$. Puisque l'application Γ est un homomorphisme, nous avons

$$\Gamma(xy) = \Gamma(x)\Gamma(y). \quad (3.1)$$

Nous appelons la *dimension* d'une représentation la dimension de l'espace vectoriel dans lequel cette représentation est définie.

Donnons ici quelques exemples de représentations :

- (i) $\Gamma(x) = \mathbf{1}$, la transformation identité, pour tout $x \in H$. Cette représentation est dite la représentation identité ou totalement symétrique.
- (ii) Considérez le groupe $O(3)$ des transformations orthogonales dans l'espace à trois dimensions. Ce groupe est composé de toutes les rotations et de l'inversion (il est donc un groupe infini). Ces transformations sont représentées par les matrices orthogonales 3×3 . Ces matrices forment une représentation du groupe $O(3)$. Une autre possible représentation du groupe $O(3)$ est définie dans l'espace à une dimension. Elle associe à chaque élément x du groupe $O(3)$ la transformation linéaire qui revient à multiplier un vecteur dans l'espace à une dimension par $\det(R_x)$, où R_x est la matrice 3×3 relative à la représentation à trois dimensions définie ci-dessus. Cette représentation à une dimension est souvent appelée *représentation déterminante*.
- (iii) Considérez les matrices 12×12 , définies par (1.10) et (1.11) ainsi que dans le point (iii) de la Série 1 d'exercices. Lorsqu'une molécule d'ammoniac subit une rotation dans l'espace, ces matrices représentent l'effet d'une telle rotation dans l'espace à 12 dimensions des vecteurs de déplacement des atomes qui composent la molécule. Nous avons vérifié dans la Série 1 que ces matrices forment un groupe qui est homomorphe au groupe C_{3v} . Ces matrices sont donc une représentation du groupe C_{3v} dans un espace de dimension 12. Nous verrons qu'en général la première étape de l'application de la théorie des groupes

à la physique consiste à trouver la représentation du groupe de symétrie dans l'espace vectoriel des configurations du système. Pour des modes de vibration d'une molécule, c'est l'espace généré par les vecteurs de déplacement. Pour un système quantique, par contre, il s'agira de l'espace de Hilbert des états quantiques du système.

Théorème. Soit $H = \{e, x, y, \dots\}$ un groupe et $\Gamma(x)$ une représentation de H . L'ensemble des éléments de H tels que $\Gamma(x) = \Gamma(e)$, où $\Gamma(e)$ est l'identité pour la représentation Γ , est un sous-groupe invariant de H .

Preuve : Dans le rappel de théorie des groupes du chapitre précédant nous avons vu que, pour un homomorphisme Γ , $\Gamma(e)$ est l'identité et $\Gamma(x^{-1}) = \Gamma^{-1}(x)$. L'ensemble d'éléments tels que $\Gamma(x) = \Gamma(e)$ est un sous-groupe invariant puisque :

- (i) il est un groupe. $\Gamma(x) = \Gamma(e)$ et $\Gamma(y) = \Gamma(e) \Rightarrow \Gamma(xy) = \Gamma(e)$; il y a un élément neutre $\Gamma(e)$ et, si $\Gamma(x) = \Gamma(e)$, alors $\Gamma(x^{-1}) = \Gamma^{-1}(x) = \Gamma(e)$.
- (ii) le groupe est invariant puisque si $\Gamma(x) = \Gamma(e)$, alors pour chaque $u \in H$ nous avons $\Gamma(u^{-1}xu) = \Gamma(u^{-1})\Gamma(x)\Gamma(u) = \Gamma(u^{-1}u) = \Gamma(e)$.

Définition. Les représentations $\Gamma(x)$ et $\Gamma'(x)$ d'un groupe $H = \{e, x, y, \dots\}$ sont dites *équivalentes* si une transformation non-singulière S existe, telle que

$$\Gamma'(x) = S^{-1}\Gamma(x)S, \quad (3.2)$$

pour chaque $x \in H$.

Théorème. Chaque représentation Γ d'un groupe H d'ordre fini h est équivalente à une représentation unitaire.

Preuve : Soient ψ et ϕ deux vecteurs quelconques dans l'espace vectoriel des transformations $\Gamma(x)$ définies par la représentation de H . Définissons

$$\{\psi|\phi\} = \frac{1}{h} \sum_{x \in H} \langle \Gamma(x)\psi | \Gamma(x)\phi \rangle, \quad (3.3)$$

où $\langle \xi|\eta \rangle$ est le produit scalaire ordinaire entre les vecteurs ξ et η . On peut vérifier que l'opération $\{\psi|\phi\}$ est un produit scalaire. Nous rappelons qu'un produit scalaire doit satisfaire les trois propriétés

- (i) $\langle \xi|\eta \rangle = \langle \eta|\xi \rangle^*$ pour chaque ξ, η ,
- (ii) $\langle \xi|a\eta + b\nu \rangle = a\langle \xi|\eta \rangle + b\langle \xi|\nu \rangle$ pour chaque ξ, η, ν , avec a, b complexes,
- (iii) $\langle \xi|\xi \rangle > 0$ pour chaque $\xi \neq 0$.

Nous pouvons donc, à partir d'une base orthonormée $\{\epsilon_i\}$ selon le produit scalaire $\langle \xi|\eta \rangle$, construire une base orthonormée selon le produit scalaire $\{\psi|\phi\}$ (par exemple en utilisant la procédure d'orthogonalisation de Gram-Schmidt). Nous avons que pour chaque $y \in H$

$$\begin{aligned} \{\Gamma(y)\psi | \Gamma(y)\phi\} &= \frac{1}{h} \sum_{x \in H} \langle \Gamma(x)\Gamma(y)\psi | \Gamma(x)\Gamma(y)\phi \rangle \\ &= \frac{1}{h} \sum_{x \in H} \langle \Gamma(xy)\psi | \Gamma(xy)\phi \rangle \\ &= \{\psi|\phi\}, \end{aligned} \quad (3.4)$$

où la dernière égalité suit du théorème du réarrangement. Cela veut dire que $\Gamma(y)$ ($y \in H$) est un opérateur unitaire selon le produit scalaire $\{\psi|\phi\}$. Nous pouvons construire explicitement la transformation unitaire S qui relie la représentation Γ à une représentation unitaire selon

le produit scalaire ordinaire. Considérons la base initiale $\{\epsilon_i\}$ et la base d'arrivée définie par $\phi_i = S\epsilon_i$. Si

$$\xi = \sum_i \alpha_i \epsilon_i \quad (3.5)$$

et

$$\eta = \sum_i \beta_i \epsilon_i, \quad (3.6)$$

alors

$$\begin{aligned} \{S\xi|S\eta\} &= \sum_{ij} \alpha_i^* \beta_j \{S\epsilon_i|S\epsilon_j\} \\ &= \sum_{ij} \alpha_i^* \beta_j \{\phi_i|\phi_j\} \\ &= \sum_i \alpha_i^* \beta_i \\ &= \langle \xi|\eta \rangle. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Il s'ensuit que

$$\begin{aligned} \langle S^{-1}\Gamma(x)S\psi|S^{-1}\Gamma(x)S\phi \rangle &= \langle \Gamma(x)S\psi|\Gamma(x)S\phi \rangle \\ &= \langle S\psi|S\phi \rangle = \langle \psi|\phi \rangle. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Cela prouve que la représentation

$$\Gamma'(x) = S^{-1}\Gamma(x)S \quad (3.9)$$

est unitaire.

Une représentation Γ de dimension l peut être considérée comme un ensemble de transformations linéaires dans l'espace vectoriel $\mathbb{C}^l$ formé par les vecteurs à l composantes complexes. Si $\{\phi_i\}$ est une base orthonormée en $\mathbb{C}^l$, nous pouvons exprimer un vecteur ξ comme

$$\xi = \sum_{i=1}^l \alpha_i \phi_i. \quad (3.10)$$

Les opérateurs $\Gamma(x)$ appliqués aux vecteurs de base donnent

$$\Gamma(x)\phi_i = \sum_{j=1}^l \phi_j \Gamma_{ji}(x), \quad (3.11)$$

où $\Gamma_{ji}(x)$ sont les composantes d'une matrice $l \times l$. Nous pouvons ainsi écrire le vecteur transformé comme

$$\xi' = \Gamma(x)\xi = \sum_{i=1}^l \alpha_i \Gamma(x)\phi_i = \sum_{j=1}^l \phi_j \sum_{i=1}^l \alpha_i \Gamma_{ji}(x). \quad (3.12)$$

Les composantes de $\xi' = \sum_i \alpha'_i \phi_i$ sont

$$\alpha'_i = \sum_{j=1}^l \Gamma_{ij}(x) \alpha_j. \quad (3.13)$$

Soient $\Gamma^{(1)}, \Gamma^{(2)}, \dots, \Gamma^{(n)}$ des représentations d'un groupe. Nous pouvons trouver une nouvelle représentation en construisant des matrices ayant la forme

$$\Gamma(x) = \begin{pmatrix} \Gamma^{(1)}(x) & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \Gamma^{(2)}(x) & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \Gamma^{(n)}(x) \end{pmatrix}. \quad (3.14)$$

Si les représentations $\Gamma^{(i)}$ ont respectivement dimensions l_i , alors la représentation Γ a dimension

$$l = \sum_{i=1}^n l_i \quad (3.15)$$

Nous indiquons symboliquement la représentation Γ par

$$\Gamma = \Gamma^{(1)} \oplus \Gamma^{(2)} \oplus \dots \oplus \Gamma^{(n)}. \quad (3.16)$$

Certaines représentations parmi les $\Gamma^{(i)}$ peuvent être identiques. Si par exemple la représentation $\Gamma^{(i)}$ apparaît deux fois nous l'indiquons par $2\Gamma^{(i)}$. Il est donc clair qu'il n'y a pas de limite au nombre de représentations qui peuvent être construites. La structure de la représentation (3.14) est une structure par blocs, le i -ème bloc étant donné par la matrice relative à la représentation $\Gamma^{(i)}$. Il est très important de remarquer que pour la représentation Γ , l'homomorphisme avec le groupe H n'existe que si une telle structure en blocs est valable pour chaque élément x du groupe. Si maintenant nous effectuons une transformation unitaire

$$\Gamma'(x) = S^{-1}\Gamma(x)S, \quad (3.17)$$

où S est une matrice unitaire $l \times l$, les matrices $\Gamma'(x)$ n'auront plus en général une structure en blocs, tandis que la représentation Γ' est équivalente à la représentation Γ .

Si au contraire, donnée une représentation Γ , nous arrivons à trouver une transformation unitaire S telle que les matrices de la nouvelle représentation $\Gamma'(x) = S^{-1}\Gamma(x)S$ ont toutes la même structure en blocs, on dira que nous avons réduit la représentation Γ en une somme de représentations. La possibilité d'effectuer une réduction d'une représentation est à la base de la théorie des représentations et de ses applications en physique. Nous allons donc discuter ce concept de manière un peu plus rigoureuse.

Soit $\{\phi_i\}$ une base orthonormée dans l'espace vectoriel relatif à une représentation Γ . Considérons le vecteur $\xi = \sum_{i=1}^l \alpha_i \phi_i$ et étudions l'effet de $\Gamma(x)$ sur ξ . Supposons de constater que, si $\alpha_i = 0$ pour $i \geq l_1 + 1$, alors l'application de $\Gamma(x)$ à ξ produit des vecteurs pour lesquels une telle propriété reste valable, et cela pour tout x . Nous disons alors que le sous-espace généré par les vecteurs $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{l_1}$ est invariant sous les transformations $\Gamma(x)$.

Imaginons maintenant d'avoir un groupe H et une représentation $\Gamma(x)$ dans un espace V_n à n dimensions. Supposons qu'il existe dans V_n un sous-espace propre M , de dimension $l < n$, invariant sous toutes les transformations $\Gamma(x)$. Soit $\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_l\}$ une base de M . L'invariance de M implique que

$$\Gamma(x)\phi_i = \sum_{j=1}^l \Gamma_{ji}(x)\phi_j, \quad i = 1, 2, \dots, l. \quad (3.18)$$

Nous pouvons construire une base pour l'espace vectoriel V_n , qui contient les vecteurs $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_l$ comme sous-ensemble. Une telle base contient les vecteurs $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_l$ et les $n - l$ vecteurs de base restants $\phi_{l+1}, \phi_{l+2}, \dots, \phi_n$. Nous avons

$$\Gamma(x)\phi_i = \sum_{j=1}^l \Gamma_{ji}(x)\phi_j + \sum_{j=l+1}^n \Gamma_{ji}(x)\phi_j, \quad i = l+1, l+2, \dots, n. \quad (3.19)$$

Cela montre que, dans une telle base, les matrices de la représentation ont la forme

$$\Gamma(x) = \begin{pmatrix} P & Q \\ 0 & T \end{pmatrix}, \quad (3.20)$$

où P et T sont des matrices carrées de dimensions respectivement $l \times l$ et $(n - l) \times (n - l)$. Si un tel sous-espace invariant M peut être trouvée, nous disons que la représentation Γ est

réductible. En d'autres mots, une représentation Γ définie dans un espace vectoriel V_n de dimension n est réductible s'il existe un sous-espace propre non vide de V_n qui est invariant sous toutes les transformations du groupe. Si un tel sous-espace n'existe pas, la représentation Γ est dite *irréductible*. Une représentation est dite *complètement réductible* si, pour chaque sous-espace propre non vide M invariant sous les transformations du groupe, le complément orthogonal N de M est aussi invariant. Clairement, une représentation **unitaire** d'un groupe qui est réductible est automatiquement aussi complètement réductible. En effet, les transformations unitaires $\Gamma(x)$ conservent par définition l'orthogonalité. Puisque les sous-espaces ayant comme base $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_l$ et $\phi_{l+1}, \phi_{l+2}, \dots, \phi_n$ sont orthogonaux, ils le seront aussi après application des transformations $\Gamma(x)$. Dans l'expression (3.20) donc le bloc Q est identiquement nul. Nous avons vu que pour les groupes finis, chaque représentation est équivalente à une représentation unitaire. Pour les groupes finis il ne faut donc pas distinguer entre les concepts de réductibilité et réductibilité complète. Par réductible nous indiquerons donc par la suite une représentation complètement réductible.

Nous développons maintenant des critères pour établir l'irréductibilité d'une représentation. Ces critères prennent la forme des deux *lemmes de Schur*.

Lemme de Schur 1. Une transformation qui commute avec toutes les transformation d'une représentation irréductible d'un groupe est une transformation constante, c'est à dire un multiple de l'identité.

Preuve : Soit H le groupe et x un de ses éléments. Soit $\Gamma(x)$ la transformation associée à x dans la représentation irréductible Γ . Soit M une transformation dans l'espace de définition de Γ . Nous devons montrer que, si

$$M\Gamma(x) = \Gamma(x)M \quad (3.21)$$

pour tout $x \in H$, alors M est un multiple de l'opérateur identité. Si $M = 0$ le lemme est démontré. Supposons que $M \neq 0$. Soit S l'espace vectoriel de définition de Γ . Si $\xi \in S$, l'ensemble $\{M\xi\}$ constitue un espace vectoriel que nous indiquons par $M(S)$. En général $M(S)$ est un sous-espace de S . De l'équation (3.21) nous déduisons que

$$M\Gamma(x)\xi = \Gamma(x)M\xi \quad (3.22)$$

pour chaque x . Donc $\Gamma(x)$ appliquée à $M\xi$ donne un élément de $M(S)$. Cela revient à dire que $M(S)$ est invariant sous Γ . Puisque Γ est irréductible, $M(S)$ ne peut pas être un sous-espace propre de S . D'ailleurs, puisque $M \neq 0$, $M(S)$ ne peut pas non plus être l'ensemble $\{0\}$ contenant seulement le vecteur zéro. Il s'ensuit que $M(S) = S$. Ce résultat montre que l'espace des vecteurs ξ tels que $M\xi = 0$ ne contient que le vecteur zéro. Donc M n'est pas singulier. Soit λ_m une valeur propre de M et ϕ_m son vecteur propre correspondant. Définissons $M' = M - \lambda_m \mathbf{1}$. l'opérateur M' satisfait à la condition (3.21) pour chaque x et, si $M' \neq 0$, alors $M'(S)$ est un sous-espace invariant de S sous Γ . Mais $M'(S)$ ne contient pas les vecteurs générés par ϕ_m . Cela impliquerait que Γ est réductible, ce qui contredit l'hypothèse initiale. Donc $M' = 0$, impliquant

$$M = \lambda_m \mathbf{1}, \quad (3.23)$$

ce qui prouve le lemme.

Lemme de Schur 2. Considérer un groupe H et deux représentations irréductibles non équivalentes $\Gamma^{(1)}$ et $\Gamma^{(2)}$, définies respectivement dans les espaces vectoriels S_1 et S_2 de dimension l_1 et l_2 . Soit M une application linéaire de S_1 en S_2 qui satisfait à la propriété

$$M\Gamma^{(1)}(x) = \Gamma^{(2)}(x)M \quad (3.24)$$

pour chaque $x \in H$. Alors $M = 0$.

Preuve : Supposons que $M \neq 0$. En général l'image de M appliquée à S_1 est un sous-espace $M(S_1)$ de S_2 . Si $\xi \in S_1$, alors

$$M\Gamma^{(1)}(x)\xi = \Gamma^{(2)}(x)M\xi \quad (3.25)$$

ce qui implique que $M(S_1)$ est un sous-espace invariant de S_2 sous $\Gamma^{(2)}$. Puisque $\Gamma^{(2)}$ est irréductible et $M \neq 0$, nous avons

$$M(S_1) = S_2. \quad (3.26)$$

Puisque la dimension de $M(S_1)$ est $\leq l_1$, nous déduisons que $l_2 \leq l_1$. Supposons pour l'instant que $\Gamma^{(1)}$ et $\Gamma^{(2)}$ soient unitaires. Prenons l'Hermitien conjugué des deux côtés de l'équation (3.24). Nous obtenons

$$\Gamma^{(1)}(x)M^\dagger = M^\dagger\Gamma^{(2)}(x). \quad (3.27)$$

Par le même argument qu'avant, nous avons $M^\dagger(S_2) = S_1$ et $l_1 \leq l_2$. Mais alors $l_1 = l_2$ et M est non-singulier. Ceci impliquerait que $\Gamma^{(1)}$ et $\Gamma^{(2)}$ sont équivalentes, une contradiction par rapport à notre hypothèse initiale. Nous pouvons éliminer la contrainte sur l'unitarité de $\Gamma^{(1)}$ et $\Gamma^{(2)}$. Si ces représentations ne sont pas unitaires nous pouvons montrer que $\Gamma^{(1)\dagger}(x^{-1})\Gamma^{(2)\dagger}(x^{-1})$ sont des représentations irréductibles. En effet, pour chaque $\Gamma(x)$ nous pouvons définir

$$D(x) = \Gamma^\dagger(x^{-1}). \quad (3.28)$$

La transformation ainsi définie est irréductible. $D^{(1)}(x)$ et $D^{(2)}(x)$ sont définies dans les espaces duals de $\Gamma^{(1)}$ et $\Gamma^{(2)}$. Elles sont des représentations puisque

$$\begin{aligned} D(x)D(y) &= \Gamma^\dagger(x^{-1})\Gamma^\dagger(y^{-1}) \\ &= (\Gamma(x^{-1})\Gamma(y^{-1}))^\dagger \\ &= (\Gamma(y^{-1}x^{-1}))^\dagger \\ &= \Gamma^\dagger((xy)^{-1}) \\ &= D(xy). \end{aligned} \quad (3.29)$$

L'équation (3.24) nous donne

$$D^{(1)}(x)M^\dagger = M^\dagger D^{(2)}(x) \quad (3.30)$$

pour chaque $x \in H$ et la démonstration suit comme avant.

Corollaire. Condition nécessaire et suffisante pour que une représentation unitaire Γ d'un groupe H soit irréductible est que la toutes les transformations M telles que, pour chaque $x \in H$,

$$M\Gamma(x) = \Gamma(x)M, \quad (3.31)$$

soient des multiples de l'identité.

Preuve : Comme conséquence du premier lemme de Schur, la condition est nécessaire. Pour prouver qu'elle est aussi suffisante nous supposons, par absurde, que toutes les transformations linéaires M satisfaisant la condition (3.31) sont des multiples de l'identité mais que Γ est réductible. Soit S l'espace vectoriel de définition de Γ et S_1 un sous-espace propre, non vide, invariant sous $\Gamma(x)$ pour tout x . Puisque Γ est réductible, nous sommes sûrs qu'un tel sous-espace existe. En plus, puisque Γ est unitaire, le complément orthogonal de S_1 , que nous indiquons par S_2 , est aussi invariant. Considérons maintenant un opérateur linéaire M tel que

$$M\xi_1 = m_1\xi_1 \quad (3.32)$$

et

$$M\xi_2 = m_2\xi_2, \quad (3.33)$$

où $\xi_1 \in S_1$, $\xi_2 \in S_2$, et $m_1 \neq m_2$. Clairement, M commute avec toutes les $\Gamma(x)$ mais il n'est pas un multiple de l'identité. Ceci entraîne une contradiction à l'hypothèse de départ. Il s'ensuit que Γ doit être irréductible.

Grand théorème d'orthogonalité. Soient $\Gamma^{(1)}$ et $\Gamma^{(2)}$ deux représentations unitaires irréductibles non équivalentes d'un groupe fini H d'ordre h . Nous avons

$$(i) \quad \sum_{x \in H} \Gamma_{ij}^{(1)*}(x) \Gamma_{kl}^{(2)}(x) = 0, \quad (3.34)$$

$$(ii) \quad \sum_{x \in H} \Gamma_{ij}^{(1)*}(x) \Gamma_{kl}^{(1)}(x) = \frac{h}{l_1} \delta_{ik} \delta_{jl}, \quad (3.35)$$

où l_1 et l_2 sont respectivement les dimensions des représentations $\Gamma^{(1)}$ et $\Gamma^{(2)}$.

Preuve : (i) Considérez une matrice arbitraire X ayant l_1 lignes et l_2 colonnes. Construisez

$$M = \sum_{x \in H} \Gamma^{(1)}(x^{-1}) X \Gamma^{(2)}(x). \quad (3.36)$$

Pour chaque élément y de H nous avons

$$\begin{aligned} M \Gamma^{(2)}(y) &= \sum_{x \in H} \Gamma^{(1)}(y) \Gamma^{(1)}(y^{-1}) \Gamma^{(1)}(x^{-1}) X \Gamma^{(2)}(x) \Gamma^{(2)}(y) \\ &= \Gamma^{(1)}(y) \sum_{x \in H} \Gamma^{(1)}((xy)^{-1}) X \Gamma^{(2)}(xy) \\ &= \Gamma^{(1)}(y) M, \end{aligned} \quad (3.37)$$

où dans la dernière égalité nous avons utilisé le théorème du réarrangement. Selon le deuxième lemme de Schur, $M = 0$ et ceci est valable pour une matrice X arbitraire. En explicitant les indices, nous pouvons réécrire $M = 0$ comme

$$\sum_{x \in H} \sum_{i,k} \Gamma_{ij}^{(1)*}(x) X_{ik} \Gamma_{kl}^{(2)}(x) = 0. \quad (3.38)$$

En posant $X_{ik} = 0$ pour tout i et k sauf pour une paire i, k donnée, pour laquelle il faut poser $X_{ik} = 1$, nous obtenons (3.34).

(ii) Si la représentation $\Gamma^{(2)}$ est identique à $\Gamma^{(1)}$, par la même procédure qu'avant nous pouvons conclure que l'opération linéaire

$$M = \sum_{x \in H} \Gamma^{(1)}(x^{-1}) X \Gamma^{(1)}(x) \quad (3.39)$$

commute avec tout $\Gamma^{(1)}(y)$ ($y \in H$). Selon le premier lemme de Schur, la matrice M est un multiple de l'identité

$$M = c(X) \mathbf{1}, \quad (3.40)$$

où $c(X)$ est un nombre qui dépend du choix de X . Nous allons maintenant dériver $c(X)$. Pour cela, nous écrivons M en explicitant ses indices. Nous avons

$$\sum_{x \in H} \sum_{i,k} \Gamma_{ji}^{(1)}(x^{-1}) X_{ik} \Gamma_{kl}^{(1)}(x) = c(X) \delta_{jl}. \quad (3.41)$$

Nous posons maintenant $l = j$ et sommions sur j

$$\sum_{x \in H} \sum_{i,k} X_{ik} \sum_j \Gamma_{kj}^{(1)}(x) \Gamma_{ji}^{(1)}(x^{-1}) = l_1 c(X). \quad (3.42)$$

Puisque $\Gamma^{(1)}(x)\Gamma^{(1)}(x^{-1})$ est la matrice identité, nous obtenons

$$c(X) = \frac{h}{l_1} \text{Tr}(X). \quad (3.43)$$

Choisissons X comme avant, tel que $X_{ik} = 1$ pour une paire donnée i, k et $X_{ik} = 0$ pour les autres. Nous obtenons exactement la relation (3.35). Nous pouvons combiner (i) et (ii) de la façon suivante

$$\sum_{x \in H} \left(\frac{l_i}{h}\right)^{\frac{1}{2}} \Gamma_{kl}^{(i)*}(x) \left(\frac{l_j}{h}\right)^{\frac{1}{2}} \Gamma_{mn}^{(j)*}(x) = \delta_{ij} \delta_{km} \delta_{ln}, \quad (3.44)$$

ou

$$\sum_{x \in H} \Gamma_{kl}^{(i)*}(x) \Gamma_{mn}^{(j)*}(x) = \frac{h}{l_i} \delta_{ij} \delta_{km} \delta_{ln}, \quad (3.45)$$

où $\Gamma^{(i)}$ et $\Gamma^{(j)}$ sont deux représentations irréductibles unitaires quelconques de H ; $\delta_{ij} = 0$ si $\Gamma^{(i)}$ et $\Gamma^{(j)}$ ne sont pas équivalentes tandis que $\delta_{ij} = 1$ si $\Gamma^{(i)} \equiv \Gamma^{(j)}$

Nous pouvons voir l'équation (3.44) comme l'expression de l'orthogonalité d'un ensemble de vecteurs orthonormé dont les composantes sont

$$\left(\frac{l_i}{h}\right)^{\frac{1}{2}} \Gamma_{kl}^{(i)}(x). \quad (3.46)$$

Remarquez que l'indice des composantes de ce vecteur est le x qui parcourt les éléments du groupe H . Ces vecteurs sont donc définis dans un espace vectoriel de dimension h que nous indiquons par $\mathbb{C}^h$. Puisque il ne peut pas y avoir plus que h vecteurs mutuellement orthogonaux en $\mathbb{C}^h$, le nombre de représentations irréductibles non-équivalentes est fini et ne peut pas excéder h . Soit N_Γ le nombre de représentations irréductibles non-équivalentes. Si la i -ème représentation irréductible a dimension l_i , alors le nombre de tous ces vecteurs orthonormés est

$$l_1^2 + l_2^2 + \dots + l_{N_\Gamma}^2 \leq h. \quad (3.47)$$

Par la suite nous allons démontrer que dans tous les cas nous avons $l_1^2 + l_2^2 + \dots + l_{N_\Gamma}^2 = h$ (Théorème de Burnside).

3.2 Caractères

Définition. Considérer une représentation Γ d'un groupe H . La trace des matrices $\Gamma(x)$ est indiquée par

$$\chi(x) = \sum_i \Gamma_{ii}(x). \quad (3.48)$$

Dans une représentation Γ , tous les éléments qui sont dans la même classe ont la même trace. En effet, soit y un élément du groupe H équivalent à l'élément x , c'est à dire qu'il existe un élément $u \in H$ tel que

$$y = u^{-1}xu. \quad (3.49)$$

Alors

$$\Gamma(y) = \Gamma(u^{-1}xu) = \Gamma(u^{-1})\Gamma(x)\Gamma(u), \quad (3.50)$$

et

$$\begin{aligned} \chi(y) &= \text{Tr}[\Gamma(u^{-1})\Gamma(x)\Gamma(u)] \\ &= \text{Tr}[\Gamma(x)\Gamma(u)\Gamma(u^{-1})] \\ &= \text{Tr}[\Gamma(x)] = \chi(x), \end{aligned} \quad (3.51)$$

où nous avons exploité la propriété que la trace d'un produit de matrices est invariante sous une permutation cyclique des matrices dans le produit. L'ensemble $\{\chi(x)\}$ des traces pour tous les x est appelé le *caractère* de la représentation Γ . Il est évident que deux représentations équivalentes Γ et Γ' ont le même caractère, puisque si

$$\Gamma'(x) = S^{-1}\Gamma(x)S, \quad (3.52)$$

alors

$$\begin{aligned} \chi'(x) &= \text{Tr}[\Gamma'(x)] \\ &= \text{Tr}[S^{-1}\Gamma(x)S] \\ &= \text{Tr}[\Gamma(x)SS^{-1}] = \chi(x). \end{aligned} \quad (3.53)$$

De l'équation (3.45), si on pose $l = k$ et $n = m$ et on somme sur k et m ($k = 1, 2, \dots, l_i$), ($m = 1, 2, \dots, l_j$), nous avons

$$\sum_{x \in H} \chi^{(i)*}(x) \chi^{(j)}(x) = h \delta_{ij}. \quad (3.54)$$

Si nous indiquons les classes de H par C_μ ($\mu = 1, 2, \dots, N_C$) et le nombre d'éléments dans C_μ par n_μ , l'équation (3.54) peut être réécrite dans la forme

$$\sum_{\mu=1}^{N_C} n_\mu \chi^{(i)*}(C_\mu) \chi^{(j)}(C_\mu) = h \delta_{ij}. \quad (3.55)$$

Dans cette équation nous avons indiqué par $\chi^{(i)}(c_\mu)$ la trace d'un élément de la classe C_μ dans la représentation irréductible $\Gamma^{(i)}$.

L'équation (3.55) représente le **petit théorème d'orthogonalité**. Elle peut être interprétée comme une relation d'orthogonalité entre les N_Γ vecteurs ayant pour composantes

$$(n_\mu/h)^{1/2} \chi^{(i)}(C_\mu) \quad (3.56)$$

dans un espace vectoriel de dimension N_C . Puisque il ne peut pas y avoir plus que N_C vecteurs linéairement indépendants dans un tel espace, nous pouvons établir l'inégalité suivante

$$N_\Gamma \leq N_C. \quad (3.57)$$

Nous allons voir par la suite que c'est toujours l'égalité qui est vérifiée.

Théorème. Une condition nécessaire et suffisante pour que deux représentations irréductibles d'un groupe fini soient équivalentes est que leurs caractères soient identiques.

Preuve :

- (i) Nous avons déjà prouvé que la condition est nécessaire.
- (ii) La condition est suffisante puisque, si $\chi^{(1)}(x) = \chi^{(2)}(x)$ pour tout x , mais $\Gamma^{(1)}$ n'est pas équivalente à $\Gamma^{(2)}$, alors par le grand théorème d'orthogonalité (3.45) nous avons

$$\sum_{x \in H} |\chi^{(1)}(x)|^2 = 0$$

qui représente une contradiction, puisque au moins la classe contenant l'identité a un caractère qui est différent de zéro.

Grace aux caractères, nous avons maintenant un outil pour réduire une représentation arbitraire d'un groupe fini H . Considérons une représentation Γ . Nous pouvons écrire formellement sa réduction en représentations irréductibles comme suit

$$\Gamma = b_1 \Gamma^{(1)} \oplus b_2 \Gamma^{(2)} \oplus \dots \oplus b_{N_\Gamma} \Gamma^{(N_\Gamma)}, \quad b_i = 0, 1, 2, \dots \quad (3.58)$$

Il est clair que, pour tout $x \in H$,

$$\chi(x) = \sum_{i=1}^{N_\Gamma} b_i \chi^{(i)}(x), \quad (3.59)$$

ou

$$\chi(C_\mu) = \sum_{i=1}^{N_\Gamma} b_i \chi^{(i)}(C_\mu). \quad (3.60)$$

Multiplions les deux côtés de l'équation (3.60) par $n_\mu \chi^{(j)*}(C_\mu)$ et sommions sur μ . Grâce au petit théorème d'orthogonalité (3.55) nous obtenons

$$b_i = \frac{1}{h} \sum_{\mu=1}^{N_C} n_\mu \chi^{(i)*}(C_\mu) \chi(C_\mu). \quad (3.61)$$

L'équation (3.61) est la formule de base pour réduire une représentation arbitraire en représentations irréductibles.

De l'équation (3.61) nous obtenons

$$\sum_{\mu=1}^{N_C} n_\mu |\chi(C_\mu)|^2 = \sum_{i,j} b_i b_j \sum_{\mu=1}^{N_C} n_\mu \chi^{(i)*}(C_\mu) \chi^{(j)}(C_\mu) = h \sum_{i=1}^{N_\Gamma} b_i^2. \quad (3.62)$$

Cette équation permet de prouver le théorème suivant.

Théorème. Une condition nécessaire et suffisante pour qu'une représentation Γ , ayant pour caractère $\chi(C_\mu)$, soit irréductible est que

$$\sum_{\mu=1}^{N_C} n_\mu |\chi(C_\mu)|^2 = h. \quad (3.63)$$

Preuve : En effet, si la représentation Γ est irréductible, alors seulement un des b_i dans l'équation (3.62) est égal à 1, tous les autres étant nuls. La condition est donc nécessaire. D'autre part, si l'équation (3.63) est valable, alors nous pouvons déduire de l'équation (3.62) que

$$\sum_{i=1}^{N_\Gamma} b_i^2 = 1 \quad b_i = 0, 1, 2, \dots \quad (3.64)$$

cette relation ne peut être satisfaite que dans le cas où un des b_i est égal à 1, tous les autres étant nuls.

Dans le rappel de théorie des groupes nous avons vu comment écrire une table de multiplication d'un groupe fini. En particulier, nous avons écrit la table de multiplication en mettant le produit xy dans la case qui correspond à l'intersection entre la ligne indiquée par x et la colonne indiquée par y . Les éléments du groupe apparaissent dans le même ordre dans l'indication des lignes et des colonnes. Nous pouvons utiliser une prescription différente qui consiste à indiquer les lignes par $x_1 = e, x_2, \dots, x_h$ et les colonnes par $x_1^{-1} = e, x_2^{-1}, \dots, x_h^{-1}$. Il est clair que la séquence des inverses $\{x_i^{-1}\}$ contient tous les éléments du groupe dans un ordre différent. La table de multiplication que nous obtenons en utilisant cette prescription est

H	$x_1^{-1} = e$	x_2^{-1}	x_3^{-1}	$\dots$	x_h^{-1}
$x_1 = e$	e	$x_1 x_2^{-1}$	$x_1 x_3^{-1}$	$\dots$	$x_1 x_h^{-1}$
x_2	x_2	$x_2 x_2^{-1} = e$	$x_2 x_3^{-1}$	$\dots$	$x_2 x_h^{-1}$
x_3	x_3	$x_3 x_2^{-1}$	$x_3 x_3^{-1} = e$	$\dots$	$x_3 x_h^{-1}$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\ddots$	$\vdots$
x_h	x_h	$x_h x_2^{-1}$	$x_h x_3^{-1}$	$\dots$	$x_h x_h^{-1} = e$

Nous construisons maintenant un ensemble de matrices $\{\Gamma(x_i)\}$, une pour chaque élément x_i du groupe, de la façon suivante : la matrice $\Gamma(x_i)$ est de dimensions $h \times h$ et consiste de zéros partout sauf aux positions où, dans la table de multiplication que nous venons d'écrire, se trouve l'élément x_i . L'ensemble des matrices obtenues de cette façon est une représentation du groupe H comme nous le verrons par la suite. Elle est appelée la *représentation régulière* du groupe et est indiquée par $\Gamma^{(R)}$. Nous pouvons résumer la définition de cette représentation comme suit :

$$\Gamma_{ij}^{(R)}(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } x_i x_j^{-1} = x \\ 0 & \text{autrement.} \end{cases} \quad (3.65)$$

Nous voyons tout de suite que $\Gamma^{(R)}(e)$ est la matrice identité en dimension h . Montrons maintenant que $\Gamma^{(R)}$ est une représentation. En effet,

$$[\Gamma^{(R)}(x)\Gamma^{(R)}(y)]_{ij} = \sum_k \Gamma_{ik}^{(R)}(x)\Gamma_{kj}^{(R)}(y). \quad (3.66)$$

Pour un i et j donné, le terme en k dans cette somme est différent de zéro si et seulement si

$$x_i x_k^{-1} = x \quad (3.67)$$

et

$$x_k x_j^{-1} = y. \quad (3.68)$$

Chacune de ces deux conditions détermine x_k de manière unique. Pour que les deux conditions soient satisfaites en même temps, il faut nécessairement avoir $x^{-1}x_i = yx_j$, c'est à dire,

$$x_i x_j^{-1} = xy. \quad (3.69)$$

Dans ce cas, la somme à droite de l'équation (3.66) contient un terme pour lequel $\Gamma_{ik}^{(R)}(x)\Gamma_{kj}^{(R)}(y) = 1$, les autres termes de la somme étant nuls. Si par contre la condition (3.69) n'est pas vérifiée, alors les termes $\Gamma_{ik}^{(R)}(x)\Gamma_{kj}^{(R)}(y)$ dans la somme (3.66) sont identiquement nuls. En résumant,

$$[\Gamma^{(R)}(x)\Gamma^{(R)}(y)]_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } x_i x_j^{-1} = xy \\ 0 & \text{autrement.} \end{cases} \quad (3.70)$$

Mais cela est exactement la définition de la matrice $\Gamma^{(R)}(xy)$. Nous avons donc

$$[\Gamma^{(R)}(x)\Gamma^{(R)}(y)]_{ij} = \Gamma_{ij}^{(R)}(xy), \quad (3.71)$$

ce qui prouve que $\Gamma^{(R)}$ est une représentation du groupe H .

Théorème. La représentation régulière d'un groupe fini H contient chaque représentation irréductible du groupe autant de fois que sa dimension, c'est à dire :

$$\Gamma^{(R)} = l_1\Gamma^{(1)} \oplus l_2\Gamma^{(2)} \oplus \dots \oplus l_{N_\Gamma}\Gamma^{(N_\Gamma)}. \quad (3.72)$$

Preuve : Soit

$$\Gamma^{(R)} = b_1\Gamma^{(1)} \oplus b_2\Gamma^{(2)} \oplus \dots \oplus b_{N_\Gamma}\Gamma^{(N_\Gamma)}. \quad (3.73)$$

L'équation (3.61) pour la réduction d'une représentation à l'aide de ses caractères nous donne

$$\begin{aligned} b_i &= \frac{1}{h} \sum_{\mu=1}^{N_C} n_\mu \chi^{(i)*}(C_\mu) \chi^{(R)}(C_\mu) \\ &= \frac{1}{h} \chi^{(i)}(e) h = l_i, \end{aligned} \quad (3.74)$$

où nous avons utilisé la propriété évidente que tous les $\chi^{(R)}(C_\mu)$ sont nuls sauf $\chi^{(R)}(e) = h$. En utilisant (3.60), nous avons

$$\chi^{(R)}(C_\mu) = \sum_{i=1}^{N_\Gamma} l_i \chi^{(i)}(C_\mu). \quad (3.75)$$

Cette relation nous est très utile dans le cas particulier où $C_\mu = \{e\}$. Dans ce cas, en effet, nous avons $\chi^{(i)}(e) = l_i$ et

$$\sum_{i=1}^{N_\Gamma} l_i^2 = h. \quad (3.76)$$

Cela prouve que, dans la relation (3.47), l'égalité est toujours satisfaite.

Théorème. Soit Γ une représentation irréductible. La somme des matrices $\Gamma(x)$ pour tous les x appartenant à une classe d'équivalence est un multiple de la matrice unité.

Preuve : Soient $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ les éléments d'une classe d'un groupe H . Considérons la matrice

$$M = \sum_{i=1}^n \Gamma(x_i). \quad (3.77)$$

Nous avons, par définition de classe de conjugaison,

$$\Gamma(y^{-1})M\Gamma(y) = \sum_{i=1}^n \Gamma(y^{-1}x_i y) = M, \quad (3.78)$$

où nous avons utilisé le théorème de réarrangement d'une classe. Nous avons donc

$$M\Gamma(y) = \Gamma(y)M \quad (3.79)$$

pour chaque $y \in H$. Par le premier lemme de Schur, M est un multiple de l'identité. Nous remarquons que ce résultat est valable aussi bien pour des groupes infinis, pourvu que n reste fini.

Pour chaque représentation irréductible $\Gamma^{(i)}$ et pour chaque classe C_μ d'un groupe fini H , nous pouvons construire la matrice

$$M_\mu^{(i)} = \sum_{k=1}^{n_\mu} \Gamma^{(i)}(x_k^{(\mu)}) = m_\mu^{(i)} \mathbf{1}^{(i)}, \quad (3.80)$$

où $x_k^{(\mu)}$ est un élément de la classe C_μ ($k = 1, 2, \dots, n_\mu$), $m_\mu^{(i)}$ est un nombre et $\mathbf{1}^{(i)}$ est la matrice unité qui agit sur l'espace à l_i dimensions de la représentation $\Gamma^{(i)}$. Parfois, les matrices $M_\mu^{(i)}$ sont appelées *caractères de Dirac*. Prenons la trace des deux côtés de l'équation (3.80). Nous obtenons

$$n_\mu \chi^{(i)}(C_\mu) = l_i m_\mu^{(i)}. \quad (3.81)$$

Le produit entre deux matrices $M_\mu^{(i)}$ et $M_\nu^{(i)}$, de la même représentation mais de classes différentes C_μ et C_ν , donne

$$M_\mu^{(i)} M_\nu^{(i)} = \sum_{k=1}^{n_\mu} \sum_{l=1}^{n_\nu} \Gamma^{(i)}(x_k^{(\mu)} x_l^{(\nu)}). \quad (3.82)$$

La collection $[x_k^{(\mu)} x_l^{(\nu)}]$ (voir rappel de théorie des groupes, Chapitre 2) contient tous les produits d'un élément de la classe C_μ avec un élément de la classe C_ν (avec les éléments répétés). Dans le Chapitre 2, nous avons indiqué cette collection par $C_\mu \cdot C_\nu$. Grâce à la formule (2.54) dérivée dans le chapitre précédant, nous pouvons déduire

$$M_\mu^{(i)} M_\nu^{(i)} = \sum_{\lambda=1}^{N_G} n_{\mu\nu\lambda} M_\lambda^{(i)}, \quad (3.83)$$

où les nombres entiers non négatifs $n_{\mu\nu\lambda}$ indiquent le nombre de fois que la classe C_λ apparaît dans la collection $C_\mu \cdot C_\nu$. Nous pouvons maintenant utiliser l'équation (3.80) pour obtenir

$$m_\mu^{(i)} m_\nu^{(i)} \mathbf{1}^{(i)} = \sum_{\lambda=1}^{N_G} n_{\mu\nu\lambda} m_\lambda^{(i)} \mathbf{1}^{(i)}. \quad (3.84)$$

L'équation (3.81) nous permet alors d'écrire

$$n_\mu n_\nu \chi^{(i)}(C_\mu) \chi^{(i)}(C_\nu) = l_i \sum_{\lambda=1}^{N_G} n_{\mu\nu\lambda} n_\lambda \chi^{(i)}(C_\lambda), \quad (3.85)$$

où les coefficients $n_{\mu\nu\lambda}$ sont les mêmes qui définissent le développement du produit entre classes (2.54). Cette relation est le résultat le plus important de ce chapitre, puisque elle va nous permettre de dériver les caractères de toutes les représentations irréductibles d'un groupe fini.

Nous pouvons aussi définir le caractère de Dirac d'une représentation Γ quelconque

$$M_\mu = \sum_{k=1}^{n_\mu} \Gamma(x_k^{(\mu)}), \quad (3.86)$$

où $x_k^{(\mu)}$ est un élément de la classe C_μ ($k = 1, 2, \dots, n_\mu$). Considérons maintenant la transformation S qui réduit la représentation Γ en représentations irréductibles. Les matrices $\Gamma'(x) = S^{-1} \Gamma(x) S$ auront donc une structure en blocs (3.14), chaque bloc étant la matrice d'une représentation irréductible $\Gamma^{(i)}$ du groupe. Écrivons la réduction de Γ comme suit

$$\Gamma = \Gamma^{(i_1)} \oplus \Gamma^{(i_2)} \oplus \dots \oplus \Gamma^{(i_n)} \quad (3.87)$$

où n est le nombre total de représentations irréductibles qui interviennent dans la réduction de Γ . Remarquez que les indices i_j peuvent être égaux. Par exemple, si $i_1 = i_2 = i_3 = 1$, cela veut dire que la représentation $\Gamma^{(1)}$ est contenue trois fois dans la réduction de Γ . Puisque les matrices M_μ sont des sommes de matrices $\Gamma(x)$, dans la base qui réduit la représentation Γ les nouvelles matrices $M'_\mu = S^{-1} M_\mu S$ auront aussi une structure en blocs. De plus, nous venons de montrer

que dans chaque sous-espace relatif à une représentation irréductible, le bloc correspondant de la matrice M'_μ doit être un multiple de l'identité. Nous obtenons ainsi une matrice de la forme

$$M'_\mu = \begin{pmatrix} m_\mu^{(i_1)} \mathbf{1}^{(i_1)} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & m_\mu^{(i_2)} \mathbf{1}^{(i_2)} & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & m_\mu^{(i_n)} \mathbf{1}^{(i_n)} \end{pmatrix}, \quad (3.88)$$

où $m_\mu^{(i_j)}$ sont des nombres complexes, $\mathbf{1}^{(i_j)}$ des matrices identité dans chaque sous-espace correspondant à une représentation irréductible du groupe. Il est clair donc que la transformation $M'_\mu = S^{-1} M_\mu S$ diagonalise simultanément les matrices M_μ .

Ce résultat sera très important pour les applications de la théorie des représentations à la physique. En effet, puisque pour deux classes $C_\mu \cdot C_\nu = C_\nu \cdot C_\mu$, nous avons que les matrices M_μ sont des opérateurs qui commutent entre eux. Si nous étudions le groupe des symétries d'un système en mécanique quantique, par exemple, alors les caractères de Dirac dans l'espace d'Hilbert des fonctions d'onde du système sont des observables qui peuvent être diagonalisés simultanément à l'Hamiltonien. Des tels opérateurs représentent des quantités physiques conservées à l'intérieur de chaque sous-espace invariant sous les opérations du groupe de symétrie. La théorie des représentations nous donne donc un outils pour trouver ces observables à partir des opérations de symétrie.

Nous allons maintenant démontrer un autre théorème d'orthogonalité fondamentale concernant les caractères.

Théorème d'orthogonalité par colonnes. Les vecteurs de dimension N_Γ (le nombre de représentations irréductibles d'un groupe H) donnés par

$$(n_\mu/h)^{1/2} \chi^{(i)}(C_\mu) \quad ; \quad i = 1, 2, \dots, N_\Gamma \quad , \quad \mu = 1, 2, \dots, N_C, \quad (3.89)$$

sont orthonormés, c'est à dire,

$$\sum_{i=1}^{N_\Gamma} \chi^{(i)*}(C_\mu) \chi^{(i)}(C_\nu) = \frac{h}{n_\mu} \delta_{\mu\nu} \quad (3.90)$$

où $\delta_{\mu\nu}$ est la delta de Kroeneker qui vaut 1 si les classes C_μ et C_ν coïncident, et zéro autrement.

Avant de démontrer le théorème, considérons la collection $C_\mu \cdot C_\nu$. Cet ensemble contient l'élément neutre e si et seulement si $x \in C_\mu$ existe tel que $x^{-1} \in C_\nu$. Si cela est vérifié, alors pour tous les autres éléments y de la classe C_μ l'élément inverse y^{-1} est contenu dans la classe C_ν . En effet, pour $y \in C_\mu$ il existe un élément $u \in H$ tel que $y = u^{-1}xu$. Mais alors $y^{-1} = u^{-1}x^{-1}u \in C_\nu$. Il s'ensuit que la collection $C_\mu \cdot C_\nu$ contient l'élément neutre e du groupe H si et seulement si les classes C_μ et C_ν sont composées d'éléments réciproquement inverses. Dans ce cas, le nombre de fois que l'élément e - et donc la classe $C_1 = \{e\}$ - est contenu dans $C_\mu \cdot C_\nu$ est $n_{\mu\nu 1} = n_\mu$, le nombre d'éléments dans la classe C_μ . Nous indiquons la classe qui contient les éléments inverses des éléments de la classe C_μ par $C_{\mu'}$. Nous pouvons résumer la propriété qui vient d'être prouvée par la notation

$$n_{\mu\nu 1} = n_\mu \delta_{\mu'\nu}. \quad (3.91)$$

Remarquez que les classes C_μ et $C_{\mu'}$ contiennent le même nombre d'éléments, c'est à dire $n_{\mu'} = n_\mu$. Dans certains cas nous avons que les classes C_μ et $C_{\mu'}$ sont en fait la même classe. Nous verrons par la suite, par exemple, que c'est le cas pour la classe indiquée par $8C_3$ du groupe du tétraédrique T_d . Par contre, les mêmes rotations occupent deux classes différentes, $4C_3$ et $4C_3^2$, dans le cas du groupe T qui, par rapport à T_d , ne contient pas l'inversion spatiale.

Il est utile à ce point de souligner encore une propriété importante des caractères. Puisque une représentation d'un groupe fini est toujours équivalente à une représentation unitaire, et puisque les caractères de deux représentations équivalentes sont les mêmes, nous pouvons écrire

$$\begin{aligned}\chi^{(i)}(C_{\mu'}) &= \text{Tr}(\Gamma^{(i)}(x^{-1})) \\ &= \text{Tr}(\Gamma^{(i)\dagger}(x)) \\ &= \chi^{(i)*}(C_{\mu}).\end{aligned}\tag{3.92}$$

Nous pouvons aussi déduire que, si $C_{\mu'} \equiv C_{\mu}$, alors le caractère pour cette classe doit être réel, puisque on a $\chi^{(i)}(C_{\mu}) = \chi^{(i)*}(C_{\mu})$.

Preuve du théorème d'orthogonalité par colonnes. Nous sommes maintenant en mesure de prouver le théorème d'orthogonalité par colonnes. Considérons l'équation (3.85) et effectuons une somme sur toutes les représentations irréductibles du groupe H . Nous avons

$$\sum_{i=1}^{N_{\Gamma}} n_{\mu'} n_{\nu} \chi^{(i)}(C_{\mu'}) \chi^{(i)}(C_{\nu}) = \sum_{\lambda=1}^{N_C} n_{\mu' \nu \lambda} n_{\lambda} \sum_{i=1}^{N_{\Gamma}} l_i \chi^{(i)}(C_{\lambda}).\tag{3.93}$$

Nous avons vu que

$$\sum_{i=1}^{N_{\Gamma}} l_i \chi^{(i)}(C_{\lambda})\tag{3.94}$$

n'est rien d'autre que la trace de la représentation régulière d'un élément de la classe C_{λ} . Il s'ensuit que cette quantité est nulle pour tout C_{λ} sauf pour $C_1 = \{e\}$, pour laquelle elle vaut

$$\sum_{i=1}^{N_{\Gamma}} l_i \chi^{(i)}(C_1) = \sum_{i=1}^{N_{\Gamma}} l_i^2 = h.\tag{3.95}$$

Donc

$$\sum_{i=1}^{N_{\Gamma}} n_{\mu'} n_{\nu} \chi^{(i)}(C_{\mu'}) \chi^{(i)}(C_{\nu}) = n_{\mu' \nu 1} h.\tag{3.96}$$

En utilisant les relations (3.91) et (3.92), et la propriété $n_{\mu'} = n_{\mu}$, nous obtenons l'équation (3.90) et le théorème est ainsi prouvé.

Puisque l'ensemble des vecteurs à N_{Γ} composantes $(n_{\mu}/h)^{1/2} \chi^{(i)}(C_{\mu})$ ($i = 1, 2, \dots, N_{\Gamma}$) est orthonormé, il faut nécessairement que

$$N_{\Gamma} \leq N_C.\tag{3.97}$$

Mais le petit théorème d'orthogonalité (qui essentiellement dit que les caractères des représentations irréductibles sont orthonormés par lignes) nous avait permis d'établir l'inégalité dans le sens inverse (3.57). Nous avons donc démontré que

$$N_{\Gamma} = N_C.\tag{3.98}$$

Les propriétés des caractères que nous avons démontrées, nous permettent de construire, pour chaque groupe fini H , la table des caractères de la façon suivante.

H	$C_1 = \{e\}$	C_2	C_3	$\dots$	$C_{N_{\Gamma}}$
$\Gamma^{(1)}$	1	1	1	$\dots$	1
$\Gamma^{(2)}$	l_2	$\chi^{(2)}(C_2)$	$\chi^{(2)}(C_3)$	$\dots$	$\chi^{(2)}(C_{N_{\Gamma}})$
$\Gamma^{(3)}$	l_3	$\chi^{(3)}(C_2)$	$\chi^{(3)}(C_3)$	$\dots$	$\chi^{(3)}(C_{N_{\Gamma}})$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\ddots$	$\vdots$
$\Gamma^{(N_{\Gamma})}$	$l_{N_{\Gamma}}$	$\chi^{(N_{\Gamma})}(C_2)$	$\chi^{(N_{\Gamma})}(C_3)$	$\dots$	$\chi^{(N_{\Gamma})}(C_{N_{\Gamma}})$

Dans cette table des caractères, chaque ligne contient les caractères d'une représentation irréductible et chaque colonne une classe de conjugaison du groupe. La première ligne contient le caractère de la représentation irréductible identité, pour laquelle $\Gamma^{(1)}(x) = 1$ et donc $\chi^{(1)}(x) = 1$ pour chaque élément x de H . La première colonne contient le caractère pour la classe $C_1 = \{e\}$ de chaque représentation irréductible. Nous avons vu que la représentation $\Gamma(e)$ de l'élément neutre du groupe est toujours l'identité dans l'espace de définition de la représentation. Le caractère est par conséquent égal à la dimension de l'espace. Pour les représentations irréductibles $\Gamma^{(i)}$ nous avons indiqué les dimensions des espaces de définition par l_i . Puisque $N_C = N_\Gamma$, la table des caractères est carrée.

La table des caractères peut être en général déduite à partir de l'équation (3.85). Cette équation définit un algèbre des caractères à partir de l'algèbre des classes. Pour déterminer les caractères il faut donc procéder comme suit

- (i) A partir de la table de multiplication du groupe H déduire les classes de conjugaison C_μ ($\mu = 1, 2, \dots, N_C$).
- (ii) Construire toutes les possibles multiplications $C_\mu \cdot C_\nu$ de deux classes (en gardant les éléments répétés) et déterminer ainsi les nombres $n_{\mu\nu\lambda}$ qui apparaissent dans le développement (2.54)

$$C_\mu \cdot C_\nu = \sum_{\lambda=1}^{N_C} n_{\mu\nu\lambda} C_\lambda.$$

- (iii) Une fois déterminés les $n_{\mu\nu\lambda}$, à l'aide de l'équation (3.85), déterminer pour chaque valeur possible de l_i des relations algébriques entre les caractères $\chi^{(i)}(C_\mu)$. Par exemple, en posant $l_i = 1$ dans (3.85), et en choisissant toutes les paires μ, ν possibles, nous allons obtenir un système d'équations algébriques pour les caractères des possibles représentations irréductibles de dimension 1.
- (iv) Nous savons que une telle procédure peut être répétée au maximum N_C fois, après quoi toutes les lignes de la table des caractères auront été remplies.
- (v) En général, il n'est pas indispensable de répéter la procédure (iii) pour toutes les représentations irréductibles. A un certain point de la dérivation, nous pouvons souvent déduire les caractères restants à l'aide des théorèmes d'orthogonalité (3.55) et (3.90), et des relations (3.63), (3.92) et du théorème de Burnside (3.76).

Une fois obtenue la table des caractères, nous avons les outils pour réduire en somme directe de représentations irréductibles une représentation quelconque Γ d'un groupe fini. Supposons d'avoir une représentation Γ exprimé sous la forme des matrices $\Gamma(x)$ pour chaque élément x du groupe. A partir des matrices $\Gamma(x)$ nous pouvons immédiatement calculer leur trace et donc les caractères $\chi(C_\mu)$ de la représentation Γ . Ensuite, à l'aide de l'équation (3.61) et à la connaissance de la table des caractères du groupe, nous pouvons calculer les coefficients b_i dans la réduction

$$\Gamma = b_1 \Gamma^{(1)} \oplus b_2 \Gamma^{(2)} \oplus \dots \oplus b_{N_\Gamma} \Gamma^{(N_\Gamma)}. \quad (3.99)$$

La dernière étape du problème consiste à trouver la transformation S qui réduit la représentation Γ en une structure en blocs. Nous décrirons une méthode systématique pour trouver cette transformation dans le chapitre concernant les applications à la physique.

Chapitre 4

Applications à la physique

Le but de ce chapitre est de montrer comment la théorie des représentations s'applique à un problème en physique.

Nous pouvons souvent formuler un problème physique sous la forme mathématique d'un problème aux valeurs propres dans un espace vectoriel approprié. Nous avons vu dans le premier chapitre, par exemple, que le problème de mécanique classique des modes de vibration d'une molécule se réduit à un problème aux valeurs propres dans l'espace vectoriel des déplacements des atomes composants la molécule. L'exemple le plus important est la solution d'un problème en mécanique quantique. Dans ce cas, nous cherchons les vecteurs et les valeurs propres de l'opérateur Hamiltonien dans un espace d'Hilbert de fonctions. Dans tous ces cas, la solution exacte du problème est souvent très difficile à trouver. Il est donc utile d'avoir à disposition une méthode rigoureuse qui nous permette de simplifier le problème. La méthode qui découle des propriétés de symétrie du système et des représentations des groupes est une méthode très puissante dans ce sens. Nous verrons par la suite qu'elle nous permet de prévoir la dégénérescence d'une valeur propre de l'énergie et de nous restreindre à des sous-espaces de dimension limitée pour la recherche des états propres.

Dans la suite de ce chapitre nous allons développer cette méthode. Pour cela, nous allons considérer l'exemple d'un problème en mécanique quantique. L'extension à d'autres classes problèmes, par exemple en mécanique classique, sera traitée dans des exemples. Nous allons également nous restreindre aux opérations de symétrie de rotation ou de rotation-inversion, qui forment le groupe des rotations-inversions $O(3)$. Ce groupe sera décrit en détail dans les chapitres qui suivent. Il ne faut pas oublier que d'autres opérations de symétrie en physique sont possibles. Notamment (i) les opérations de translation, (ii) de permutation dans le cas de systèmes à plusieurs particules identiques, (iii) d'inversion du temps et (iv) d'inversion de la charge.

4.1 Symétries en mécanique quantique

Un système à N particules (sans spin) en mécanique quantique est caractérisé par sa fonction d'onde $\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$, où les $\mathbf{x}_i$ sont des vecteurs dans l'espace $\mathbb{R}^3$. Considérons une transformation R du groupe des rotations-inversions en trois dimensions $O(3)$. L'opérateur R est une matrice orthogonale en trois dimensions. Si le système est transformé par une opération R , alors chaque vecteur de position $\mathbf{x}_i$ est transformé dans un nouveau vecteurs selon

$$\mathbf{x}_i \rightarrow \mathbf{x}'_i = R\mathbf{x}_i. \quad (4.1)$$

Nous définissons une nouvelle fonction $P_R\psi(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_N)$ telle que sa valeur dans la position $\{\mathbf{x}'_i\}$ est égale à la valeur de l'ancienne fonction à la position $\{\mathbf{x}_i\}$, c'est à dire,

$$\begin{aligned} P_R\psi(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_N) &= \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \\ &= \psi(R^{-1}\mathbf{x}'_1, R^{-1}\mathbf{x}'_2, \dots, R^{-1}\mathbf{x}'_N). \end{aligned} \quad (4.2)$$

Une telle définition a un sens physique puisque elle correspond à effectuer une rotation du système dans l'espace. Puisque nous ne considérons pas les opérations de permutation des particules, les opérations R agissent indépendamment sur chaque position $\mathbf{x}_i$. Sans perte de généralité, nous pouvons donc considérer un système à une seule particule. Dans ce cas, la définition (4.2) devient simplement

$$P_R\psi(\mathbf{x}) = \psi(R^{-1}\mathbf{x}). \quad (4.3)$$

Par la suite, pour simplifier la notation, nous oublierons le prime dans l'expression $\mathbf{x}'$ lorsqu'il n'est pas indispensable, et nous indiquerons par $\mathbf{x}$ la position *après* la transformation.

Considérons maintenant un groupe fini $G = \{R_i\}$ de transformations orthogonales. Associé à ce groupe il y a un groupe d'opérations $\{P_{R_i}\}$. Pour prouver qu'il s'agit d'un groupe nous allons appliquer successivement deux transformations R et S du groupe. La première opération transforme $\mathbf{x}$ en $\mathbf{x}' = R\mathbf{x}$ et la deuxième transforme $\mathbf{x}'$ en $\mathbf{x}'' = S\mathbf{x}' = (SR)\mathbf{x}$. Nous avons

$$\begin{aligned} P_S P_R \psi(\mathbf{x}'') &= P_R \psi(\mathbf{x}') \\ &= \psi(\mathbf{x}) \\ &= \psi((SR)^{-1}\mathbf{x}'') \\ &= P_{SR} \psi(\mathbf{x}''), \end{aligned} \quad (4.4)$$

d'où

$$P_S P_R = P_{SR}. \quad (4.5)$$

Considérons le produit scalaire dans l'espace des fonctions $\psi(\mathbf{x})$ défini par

$$\langle \psi | \phi \rangle = \int d\mathbf{x} \psi^*(\mathbf{x}) \phi(\mathbf{x}) \quad (4.6)$$

pour chaque paire de fonctions complexes $\psi(\mathbf{x})$ et $\phi(\mathbf{x})$. Nous déduisons que P_R est un opérateur unitaire. En effet

$$\begin{aligned} \langle P_R \psi | P_R \phi \rangle &= \int d\mathbf{x} (P_R \psi(\mathbf{x}'))^* (P_R \phi(\mathbf{x}')) \\ &= \int d\mathbf{x} \left| \frac{\partial(x'_1, x'_2, x'_3)}{\partial(x_1, x_2, x_3)} \right| \psi^*(\mathbf{x}) \phi(\mathbf{x}) \\ &= \langle \psi | \phi \rangle, \end{aligned} \quad (4.7)$$

puisque le Jacobien

$$\left| \frac{\partial(x'_1, x'_2, x'_3)}{\partial(x_1, x_2, x_3)} \right| \quad (4.8)$$

de la transformation est égal à 1 pour une transformation orthogonale.

Comme exemple, considérons une opération P_R qui correspond à une rotation d'un angle θ autour de l'axe x_3 . La transformation des coordonnées est

$$\begin{aligned} x'_1 &= x_1 \cos(\theta) - x_2 \sin(\theta) \\ x'_2 &= x_1 \sin(\theta) + x_2 \cos(\theta) \\ x'_3 &= x_3. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Nous avons

$$P_R\psi(x_1, x_2, x_3) = \psi(x_1 \cos(\theta) + x_2 \sin(\theta), -x_1 \sin(\theta) + x_2 \cos(\theta), x_3). \quad (4.10)$$

N'oublions pas que dans cette expression les coordonnées x_1, x_2, x_3 sont les coordonnées du point après la transformation et devraient être notées par x'_1, x'_2, x'_3 . Nous avons toutefois décidé d'indiquer par $\mathbf{x}$ une position arbitraire après la transformation. Par exemple, si $\psi(x_1, x_2, x_3) = x_1^2 - x_2^2$, alors

$$P_R\psi(x_1, x_2, x_3) = \psi(x_1, x_2, x_3) \cos(2\theta) + \phi(x_1, x_2, x_3) \sin(2\theta), \quad (4.11)$$

où

$$\phi(x_1, x_2, x_3) = 2x_1x_2. \quad (4.12)$$

Si, par contre, $\psi(x_1, x_2, x_3) = x_1^2 + x_2^2$, alors nous obtenons

$$P_R\psi(x_1, x_2, x_3) = \psi(x_1, x_2, x_3). \quad (4.13)$$

Considérons maintenant l'opérateur Hamiltonien $H(\mathbf{x})$. Cet opérateur, pour une particule sans spin, dépend en général de la position $\mathbf{x}$ et du moment qui, dans la représentation de la position, est donné par $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla_{\mathbf{x}}$. Il est évident que les composantes de $\mathbf{p}$ suivent la même loi de transformation de $\mathbf{x}$, sujets à une transformation R . Selon la définition, l'opérateur P_R agit sur la fonction $H(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x})$ comme

$$P_R(H(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x})) = H(R^{-1}\mathbf{x})\psi(R^{-1}\mathbf{x}). \quad (4.14)$$

Nous disons que le système est invariant par une transformation R si l'Hamiltonien du système transformé est identiquement le même que pour le système avant la transformation. Cela implique que $H(R^{-1}\mathbf{x}) = H(\mathbf{x})$. L'expression (4.14) nous donne

$$\begin{aligned} P_R(H(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x})) &= H(\mathbf{x})\psi(R^{-1}\mathbf{x}) \\ &= H(\mathbf{x})P_R\psi(\mathbf{x}), \end{aligned} \quad (4.15)$$

qui, en notation compacte, s'écrit

$$[H, P_R] = HP_R - P_RH = 0. \quad (4.16)$$

Nous avons ainsi prouvé que, si un système physique est invariant sous une transformation R , cela équivaut à dire que le commutateur de son Hamiltonien avec l'opérateur de la transformation P_R est nul. Nous disons que R est une symétrie du système. D'après cette définition, il est évident que l'ensemble $\{R\}$ de toutes les transformations de symétrie du système, est un groupe. Dans ce cas on parle de groupe de symétrie du système. Comme nous l'avons vu, l'ensemble des opérations P_R forme aussi un groupe qui est isomorphe au groupe $\{R\}$.

Considérons un système caractérisé par un Hamiltonien H et par un groupe de symétrie $G = \{R\}$. Supposez que ϕ est un état propre de H avec valeur propre E . Alors $P_R\phi$ est aussi un état propre de H avec la même valeur propre. En effet

$$HP_R\phi = P_RH\phi = EP_R\phi. \quad (4.17)$$

Si la valeur propre E est non-dégénérée, cela implique que $P_R\phi$ est égal à ϕ , à un facteur numérique complexe (de valeur absolue unitaire) près. Si par contre E est l fois dégénéré, alors nous pouvons définir un ensemble de vecteurs orthonormés $\{\phi_k\}$ ($k = 1, 2, \dots, l$) qui sont vecteurs propres de H avec valeur propre E . Ces vecteurs génèrent un sous-espace S . Dans ce cas, le

vecteur $P_R\phi_k$ est encore un état propre avec valeur propre E et doit donc être une combinaison linéaire des vecteurs $\{\phi_k\}$, c'est à dire

$$P_R\phi_k = \sum_{n=1}^l \phi_n \Gamma_{nk}(R). \quad (4.18)$$

Les nombres complexes $\Gamma_{nk}(R) = \langle \phi_n | P_R | \phi_k \rangle$ sont les éléments d'une matrice unitaire (puisque l'opérateur P_R est unitaire) $\Gamma(R)$. L'ensemble des matrices $\{\Gamma(R)\}$ pour chaque R forme une représentation unitaire du groupe G . Si nous choisissons une autre base orthonormée $\{\psi_k\}$ du sous-espace S des états propres de H avec valeur propre E , cette base est liée à l'ancienne par une transformation unitaire et la représentation qu'elle génère est équivalente à $\Gamma(R)$. Considérons maintenant le sous-espace S des états propres de H avec valeur propre E . Supposons qu'il n'existe pas des sous-espaces propres de S qui sont invariants par les opérations $\{P_R\}$. Dans ce cas, la représentation $\Gamma(R)$ relative à S est par définition irréductible. La dégénérescence du niveau d'énergie E est alors dite *nécessaire*. Si par contre il existe un sous-espace propre de S invariant par les $\{P_R\}$, alors la représentation $\Gamma(R)$ est réductible et la dégénérescence est dite *accidentelle*. Une telle dénomination est clairement justifiée par les considérations que nous avons faites. Si un sous-espace est invariant par le groupe des opérations de symétrie $\{P_R\}$, alors tous les vecteurs de ce sous-espace doivent nécessairement avoir la même valeur propre. En effet, étant donné un vecteur $\phi \in S$, les vecteurs $\{P_R\phi\}$ pour tout R génèrent le sous-espace S et sont tous dégénérés par (4.17). Le groupe de symétrie G , par contre, n'impose aucune dégénérescence entre deux états propres de H appartenant à deux sous-espaces invariants différents. Dans ce cas, une dégénérescence serait de nature accidentelle.

En général dans la nature nous n'avons jamais de dégénérescences accidentelles. Si une dégénérescence accidentelle apparaît pour le système qu'on analyse, la plupart des fois cela est dû à une mauvaise identification du groupe de symétrie du système. Dans des telles situations, souvent on trouve des symétries additionnelles qui étaient passées inaperçues et permettent d'expliquer les dégénérescences observées. Un exemple très bien connu est celui des états s et p d'un électron dans l'atome d'hydrogène. Les états $2p$ ont la forme $-(1/\sqrt{2})(x + iy)f(r)$, $zf(r)$, $(1/\sqrt{2})(x - iy)f(r)$, où $f(r)$ est une fonction de $r = |\mathbf{r}|$. Ils génèrent un espace de fonctions à trois dimensions qui définit une représentation irréductible du groupe sphérique $O(3)$ (c'est un groupe infini, donc nous ne pouvons pas appliquer toutes les propriétés vues jusqu'à ici). De même, l'état $2s$ a la forme $f(r)$ et génère la représentation identité du groupe $O(3)$. Ces deux représentations sont donc irréductibles et distinctes. Néanmoins, nous savons que les niveaux $2s$ et $2p$ (en général les niveaux ns , np , etc.) sont dégénérés. La dégénérescence est dans ce cas de type accidentelle, étant donné le groupe de symétrie des rotations-inversions $O(3)$. En réalité, il est possible de montrer que l'atome d'hydrogène est caractérisé par une symétrie additionnelle et que le groupe de symétrie est $SO(4)$ à la place de $O(3)$. Cette symétrie cachée de l'atome d'hydrogène est un des aspects les plus intéressants des symétries en physique et met en évidence l'utilité du formalisme que nous traitons ici.

Théorème. Considérons deux sous-espaces S_i et S_j , pas nécessairement distincts où orthogonaux, qui définissent deux représentations irréductibles unitaires $\Gamma^{(i)}$ et $\Gamma^{(j)}$, de dimension respectivement l_i et l_j , d'un groupe fini G . Considérons les deux ensembles des vecteurs orthonormés $\{\phi_k^{(i)}\}$ ($k = 1, 2, \dots, l_i$) et $\{\psi_k^{(j)}\}$ ($k = 1, 2, \dots, l_j$) qui sont des bases respectivement de S_i et S_j . On dit que le vecteur $\phi_k^{(i)}$ transforme comme la k -ème fonction de base de la i -ème représentation irréductible. La relation d'orthogonalité suivante est satisfaite

$$\langle \phi_k^{(i)} | \psi_m^{(j)} \rangle = \alpha^{(i)} \delta_{ij} \delta_{km}, \quad (4.19)$$

où $\alpha^{(i)}$ est un nombre complexe.

Preuve : Considérons la matrice de dimension $l_i \times l_j$ définie par $M_{km} = \langle \phi_k^{(i)} | \psi_m^{(j)} \rangle$. Pour chaque élément R du groupe de symétrie, nous pouvons établir les relations suivantes

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_k^{(i)} | \psi_m^{(j)} \rangle &= \langle P_R \phi_k^{(i)} | P_R \psi_m^{(j)} \rangle \\
 &= \langle \phi_k^{(i)} | \Gamma^{(i)}(R) | \psi_m^{(j)} \rangle \Gamma^{(j)}(R) \\
 &= \Gamma^{(i)\dagger}(R) \langle \phi_k^{(i)} | \psi_m^{(j)} \rangle \Gamma^{(j)}(R) \\
 &= (\Gamma^{(i)}(R))^{-1} \langle \phi_k^{(i)} | \psi_m^{(j)} \rangle \Gamma^{(j)}(R),
 \end{aligned} \tag{4.20}$$

où la première égalité s'ensuit de l'unitarité des P_R , la deuxième de la définition de la représentation, la troisième de la définition de produit scalaire et la quatrième de l'unitarité de la représentation. Pour chaque élément R du groupe nous avons donc $\Gamma^{(i)}(R)M = M\Gamma^{(j)}(R)$. Par les deux lemmes de Schur nous avons que, si $i \neq j$ alors M est identiquement nulle, tandis que, si $i = j$ alors M est un multiple de la matrice identité.

Ce théorème nous dit que, après avoir classé les états d'un système quantique selon les représentations irréductibles du groupe de symétrie, deux états ne peuvent avoir un produit scalaire non nul que s'ils transforment comme la même fonction de base de la même représentation irréductible. Cela est très important pour établir des *règles de sélection* en mécanique quantique, par exemple.

Un autre théorème qui découle de la théorie des représentations est le théorème de Unsöld qui nous permet de construire des quantité invariants sous les opérations de symétrie du système.

Théorème (de Unsöld). Si $\{\phi_n^{(i)}\}$ et $\{\psi_n^{(i)}\}$ ($n = 1, 2, \dots, l_i$) sont deux bases orthonormées de la même représentation irréductible unitaire $\Gamma^{(i)}$ d'un groupe G , alors pour chaque opération P_R du groupe et pour une paire arbitraire de vecteurs ξ et η nous avons

$$\sum_{n=1}^{l_i} \langle \xi | \psi_n^{(i)} \rangle \langle \phi_n^{(i)} | \eta \rangle = \sum_{n=1}^{l_i} \langle \xi | P_R \psi_n^{(i)} \rangle \langle P_R \phi_n^{(i)} | \eta \rangle. \tag{4.21}$$

Nous pouvons interpréter ce résultat de la façon suivante. Considérons l'opérateur

$$\sum_{n=1}^{l_i} |\psi_n^{(i)}\rangle \langle \phi_n^{(i)}|. \tag{4.22}$$

Par cette notation nous indiquons l'opérateur qui, appliqué à un vecteur ξ , nous donne le vecteur

$$\xi' = \sum_{n=1}^{l_i} \psi_n^{(i)} \langle \phi_n^{(i)} | \xi \rangle. \tag{4.23}$$

Le théorème de Unsöld dit qu'un opérateur ainsi construit est invariant sous toutes les transformations P_R , c'est à dire

$$P_R^{-1} \left(\sum_{n=1}^{l_i} |\psi_n^{(i)}\rangle \langle \phi_n^{(i)}| \right) P_R = \sum_{n=1}^{l_i} |\psi_n^{(i)}\rangle \langle \phi_n^{(i)}|, \tag{4.24}$$

où nous avons utilisé la propriété d'unitarité $P_R^{-1} = P_R^\dagger$.

Preuve : Nous avons

$$P_R \phi_n^{(i)} = \sum_{m=1}^{l_i} \phi_m^{(i)} \Gamma_{mn}^{(i)}(R), \tag{4.25}$$

et la même relation est aussi valable pour les $\{\psi_n^{(i)}\}$. Alors

$$\begin{aligned}
 \sum_{n=1}^{l_i} \langle \xi | P_R \psi_n^{(i)} \rangle \langle P_R \phi_n^{(i)} | \eta \rangle &= \sum_{pqn} \langle \xi | \psi_p^{(i)} \rangle \langle \phi_q^{(i)} | \eta \rangle \Gamma_{pn}^{(i)*}(R) \Gamma_{qn}^{(i)}(R) \\
 &= \sum_{pq} \langle \xi | \psi_p^{(i)} \rangle \langle \phi_q^{(i)} | \eta \rangle \sum_n \Gamma_{qn}^{(i)}(R) \Gamma_{np}^{(i)}(R^{-1}) \\
 &= \sum_p \langle \xi | \psi_p^{(i)} \rangle \langle \phi_q^{(i)} | \eta \rangle,
 \end{aligned} \tag{4.26}$$

où nous avons utilisé la propriété $\Gamma^{(i)}(R) \Gamma^{(i)}(R^{-1}) = \Gamma^{(i)}(RR^{-1}) = I$.

Remarquez que pour la preuve nous n'avons pas utilisé le théorème d'orthogonalité. Le théorème de Unsöld est donc valable aussi pour des groupes infinis. Ce théorème joue un rôle fondamental en mécanique quantique où il permet, à partir des états quantiques d'un système, de construire des opérateurs qui sont invariants par les opérations de symétrie du système qu'on considère.

Considérons maintenant un vecteur ϕ dans un espace vectoriel. En appliquant l'opérateur P_R associé aux transformations du groupe G , nous obtenons un ensemble de vecteurs $\{P_R \phi\}$. En général, ces vecteurs ne sont pas linéairement indépendants entre eux. Ils génèrent un sous-espace S de l'espace vectoriel, dans lequel nous pouvons définir une base orthonormée $\{\phi_k\}$. A partir de cette base, nous avons vu comment construire la représentation Γ du groupe G relative à ce sous-espace. Si le sous-espace S est le plus petit sous-espace invariant par les transformations P_R , alors la représentation Γ est irréductible et les vecteurs $\{\phi_k\}$, par définition, transforment comme les fonctions de base de cette représentation. Si le sous-espace S peut être réduit en plus petits sous-espaces invariants, par contre, nous pouvons effectuer le changement de base qui réalise une telle réduction. Nous avons, pour la représentation Γ la relation générale

$$\Gamma = b_1 \Gamma^{(1)} \oplus b_1 \Gamma^{(1)} \oplus \dots \oplus b_{N_\Gamma} \Gamma^{(N_\Gamma)}. \tag{4.27}$$

Nous indiquons la base qui réduit Γ par $\{\phi_k^{(i,j)}\}$ avec $i = 1, \dots, N_\Gamma$, $j = 1, \dots, b_i$ et $k = 1, \dots, l_i$, pour souligner que le vecteur $\phi_k^{(i,j)}$ transforme comme la k -ème fonction de base de la i -ème représentation irréductible. Nous pouvons ainsi énoncer le théorème suivant :

Théorème. Un vecteur ϕ d'un espace vectoriel fermé sous les transformations P_R peut s'écrire comme combinaison linéaire de vecteurs $\{\psi_k^{(i)}\}$.

$$\phi = \sum_{i=1}^{N_\Gamma} \sum_{k=1}^{l_i} \psi_k^{(i)}. \tag{4.28}$$

Ici, par $\psi_k^{(i)}$ nous indiquons un vecteur qui transforme comme la k -ème fonction de base de la i -ème représentation irréductible du groupe G .

Preuve : Nous avons déjà vu que le sous-espace, dont $\{\phi_k^{(i,j)}\}$ est une base, est généré par le vecteur ϕ . Donc ϕ est une combinaison linéaire de ces vecteurs de base.

$$\phi = \sum_{i=1}^{N_\Gamma} \sum_{k=1}^{l_i} \sum_{j=1}^{b_i} c_k^{(i,j)} \phi_k^{(i,j)}. \tag{4.29}$$

Puisque la base est orthonormée, les coefficients $c_k^{(i,j)}$ s'obtiennent comme suit

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_k^{(i,j)} | \phi \rangle &= \sum_{p=1}^{N_\Gamma} \sum_{m=1}^{l_p} \sum_{n=1}^{b_p} \langle \phi_k^{(i,j)} | \phi_m^{(p,n)} \rangle c_m^{(p,n)} \\
 &= \sum_{p=1}^{N_\Gamma} \sum_{m=1}^{l_p} \sum_{n=1}^{b_p} \delta_{ip} \delta_{jn} \delta_{km} c_m^{(p,n)} \\
 &= c_k^{(i,j)}
 \end{aligned} \tag{4.30}$$

Définissons

$$\psi_k^{(i)} = \sum_{j=1}^{b_i} c_k^{(i,j)} \phi_k^{(i,j)}, \tag{4.31}$$

et nous obtenons finalement l'expression (4.28).

Nous savons donc décomposer un vecteur ϕ quelconque en vecteurs de base des représentations irréductibles, pourvu que nous connaissions ces vecteurs de base pour le sous-espace généré par le vecteur ϕ . Nous allons maintenant apprendre à déterminer ces vecteurs de base. Supposons d'en avoir trouvé un, que nous indiquons par $\psi_k^{(i)}$. En appliquant les opérations P_R nous générons la représentation irréductible $\Gamma^{(i)}$, c'est à dire

$$P_R \psi_k^{(i)} = \sum_{n=1}^{l_i} \psi_n^{(i)} \Gamma_{nk}^{(i)}(R). \tag{4.32}$$

Multiplions les deux côtés de cette expression par $\Gamma_{n'k'}^{(j)}(R)$ et sommons sur les éléments R du groupe. Par le grand théorème d'orthogonalité, nous avons

$$\begin{aligned}
 \sum_R \Gamma_{n'k'}^{(j)}(R) P_R \psi_k^{(i)} &= \sum_{n=1}^{l_i} \psi_n^{(i)} \sum_R \Gamma_{n'k'}^{(j)}(R) \Gamma_{nk}^{(i)}(R) \\
 &= \frac{h}{l_i} \delta_{ij} \delta_{k'k} \psi_{n'}^{(j)}.
 \end{aligned} \tag{4.33}$$

Donc, l'opérateur

$$\Pi_{nk}^{(j)} = \frac{l_j}{h} \sum_R \Gamma_{nk}^{(j)}(R) P_R \tag{4.34}$$

appliqué à $\psi_m^{(j)}$ donne $\delta_{ij} \delta_{km} \psi_n^{(j)}$. Il s'ensuit que, si nous connaissons les matrices des représentations irréductibles, alors à partir d'un seul de ces vecteurs de base, disons $\psi_k^{(j)}$, nous pouvons générer les autres à l'aide de la formule

$$\psi_n^{(j)} = \Pi_{nk}^{(j)} \psi_k^{(j)}. \tag{4.35}$$

Les opérateurs $\Pi_{nn}^{(j)}$ en particulier agissent comme des projecteurs sur les états qui transforment comme la n -ème fonction de base de la j -ème représentation irréductible.

Nous savons maintenant accomplir les deux tâches principales impliquant les vecteurs de base des représentations irréductibles. Premièrement, supposons de devoir trouver la décomposition (4.28) d'un vecteur ϕ quelconque. Cette décomposition s'obtient tout simplement à l'aide de projecteurs $\Pi_{nn}^{(j)}$ comme suit

$$\begin{aligned}
 \phi &= \sum_{i=1}^{N_\Gamma} \sum_{k=1}^{l_i} \psi_k^{(i)}, \\
 \psi_k^{(i)} &= \Pi_{kk}^{(i)} \phi.
 \end{aligned} \tag{4.36}$$

Plus en général, supposons d'avoir décomposé une représentation Γ définie dans un espace vectoriel S en représentations irréductibles $\Gamma = \sum_{i=1}^{N_\Gamma} b_i \Gamma^{(i)}$. Nous voulons trouver les vecteurs de base $\{\phi_k^{(i,j)}\}$ de cette décomposition. Pour trouver, par exemple, les vecteurs $\phi_k^{(i,j)}$ pour un k et un i donnés et pour $j = 1, \dots, b_i$, il suffira de choisir arbitrairement un vecteur $\phi \in S$ (par exemple parmi les vecteurs d'une base quelconque de S) et appliquer à ce vecteur le projecteur $\Pi_{kk}^{(i)}$. Il faudra répéter cette procédure jusqu'à obtenir un ensemble de b_i vecteurs linéairement indépendants. En appliquant ensuite une procédure d'orthonormalisation, nous aurons obtenu les vecteurs $\phi_k^{(i,j)}$ pour $j = 1, \dots, b_i$. Les vecteurs $\phi_n^{(i,j)}$ transformant comme les autres fonctions de base de $\Gamma^{(i)}$ peuvent s'obtenir à l'aide des opérateurs $\Pi_{nk}^{(i)}$ appliqués aux vecteurs déjà trouvés. Nous savons enfin trouver de façon systématique les vecteurs de base d'une décomposition en représentations irréductibles d'une représentation donnée.

Pour comprendre l'utilité de ces derniers passages, nous rappelons que, pour un système quantique caractérisé par un Hamiltonien H , la base de l'espace d'Hilbert qui diagonalise l'Hamiltonien est une base dont les éléments transforment comme les fonctions de base des représentations irréductibles du groupe de symétrie du système. Supposons que l'espace vectoriel dans lequel nous souhaitons résoudre le problème Hamiltonien soit de dimension finie. En mécanique quantique cela n'est jamais vrai en général, puisque l'espace d'Hilbert des fonctions d'onde à carré sommable est de dimension infinie. Toutefois, très souvent pour chercher les états propres du système nous nous restreignons à des sous-espaces de dimension finie. Appelons V un tel espace de dimension finie. Pour que le formalisme de la théorie des représentations des groupes puisse être appliqué, l'hypothèse de base est que toutes les opérations de symétrie du système P_R soient internes à l'espace V , c'est à dire si $\phi \in V$ alors $P_R \phi \in V$ pour chaque P_R du groupe de symétrie. Un exemple d'un tel espace de dimension fini est donné par les polynômes d'ordre n des variables x, y , et z et les opérations de rotation. Une rotation est une transformation linéaire des trois variables x, y , et z , donc la transformation appliquée à une fonction $\psi(x, y, z) = x^\alpha y^\beta z^\gamma$, avec $\alpha + \beta + \gamma = n$, donne toujours une combinaison linéaire de monômes du même ordre n . Un espace de fonctions ainsi défini est évidemment de dimension finie. En général, l'espace V génère une représentation Γ du groupe de symétrie. Cette représentation se décompose en représentations irréductibles selon $\Gamma = b_1 \Gamma^{(1)} \oplus b_2 \Gamma^{(2)} \oplus \dots \oplus b_{N_\Gamma} \Gamma^{(N_\Gamma)}$. Nous avons déjà vu comment calculer les coefficients b_i à l'aide des caractères. Indiquons la base (inconnue pour l'instant), dans laquelle l'Hamiltonien est diagonal, par $\phi_k^{(i,j)}$, où $i = 1, \dots, N_\Gamma$, $j = 1, \dots, b_i$, et $k = 1, \dots, l_i$. Nous cherchons cette base et, sans l'aide des symétries, il faudrait diagonaliser un problème aux états propres de dimension $\sum_i b_i l_i$, la dimension de l'espace V . L'avantage de savoir classer des états par rapport à leurs propriétés de symétries, et donc de dire qu'un tel état transforme comme la k -ème fonction de base de la i -ème représentation irréductible, nous permet de simplifier considérablement le problème. Supposons d'avoir un état $\psi_n^{(m)}$ qui transforme comme la n -ème fonction de base de la m -ème représentation irréductible. En toute généralité nous pouvons exprimer cet état dans la base que nous avons choisie. Nous avons

$$\psi_n^{(m)} = \sum_{i,j,k} c_k^{(i,j)} \phi_k^{(i,j)}, \quad (4.37)$$

où les coefficients $c_k^{(i,j)}$ sont obtenus par les produits scalaires

$$c_k^{(i,j)} = \langle \phi_k^{(i,j)} | \psi_n^{(m)} \rangle. \quad (4.38)$$

Mais nous savons par le théorème sur l'orthogonalité des fonctions de base des représentations irréductibles, équation (4.19), que dans cette expression seulement les termes avec $k = n$

et $i = m$ survivent, tous les autres étant nuls. Donc, le développement précédent se réduit à

$$\psi_n^{(m)} = \sum_{j=1}^{b_m} c_n^{(m,j)} \phi_n^{(m,j)}, \quad (4.39)$$

En d'autres mots, un vecteur quelconque qui transforme comme une fonction de base donnée d'une représentation irréductible est combinaison linéaire exclusivement des vecteurs de base de l'espace ayant la même symétrie. Cela entraîne une propriété très importante. Si nous avons deux vecteurs quelconques $\psi_n^{(m)}$ et $\psi_k^{(j)}$, transformant comme des fonctions de base des représentations irréductibles du groupe de symétrie du système. Supposons $k \neq n$ ou $j \neq m$. Le développement (4.39) et le fait que l'Hamiltonien est diagonal dans la base $\phi_k^{(i,j)}$ nous assurent que

$$\langle \psi_k^{(j)} | H | \psi_n^{(m)} \rangle = 0. \quad (4.40)$$

Cette *regle de sélection* des éléments de matrice de l'Hamiltonien est à tout effet une diagonalisation partielle du problème. Elle nous dit que le problème Hamiltonien est restreint à chaque sous-espace de tous les états qui transforment comme la même fonction de base de la même représentation irréductible. Considérons par exemple la k -ème fonction de base de la i -ème représentation irréductible. Nous pouvons trouver un ensemble de vecteurs linéairement indépendants qui génèrent ce sous-espace, que nous indiquons par $S_k^{(i)}$, en appliquant le projecteur $(l_i/h) \sum_R \Gamma_{kk}^{(i)}(R) P_R$ à tous les éléments de l'espace de départ V (par exemple, aux vecteurs d'une base quelconque de cet espace). L'opérateur Hamiltonien n'a pas d'éléments de matrice non nuls entre les vecteurs de $S_k^{(i)}$ et ceux dans son complément orthogonal en V . Nous pouvons diagonaliser l'Hamiltonien H dans ce sous-espace qui est de dimension b_i . Nous avons donc réduit la dimension du problème de $\sum_i b_i l_i$ à b_i sans perte de généralité. En plus, puisque la dégénérescence imposée par la symétrie est nécessaire, les valeurs propres trouvées dans ce sous-espace seront les mêmes que celles des autres sous-espaces $S_m^{(i)}$ appartenant à la même représentation irréductible $\Gamma^{(i)}$.

La réduction de l'espace vectoriel d'un problème Hamiltonien est la première des simplifications introduites par la théorie des représentations des groupes. Une autre simplification importante est dans le calcul des amplitudes de probabilité, où nous pouvons profiter de manière systématique des règles de sélection imposées par la symétrie. Nous verrons cela en détail dans le paragraphe qui suit.

4.2 Produit direct de représentations

Nous allons introduire maintenant le concept de produit direct de représentations, un outil essentiel pour la construction des représentations d'un groupe et pour les applications en physique. Considérons deux espaces vectoriels S_1 et S_2 avec éléments respectivement $\{\xi_1, \eta_1, \zeta_1, \dots\}$ et $\{\xi_2, \eta_2, \zeta_2, \dots\}$. Le produit direct $S_1 \times S_2$ consiste en l'ensemble de toutes les paires composées d'un vecteur de S_1 et d'un vecteur de S_2 . Des telles paires ont donc la forme $\{\xi_1, \eta_2\}$, que nous indiquons simplement par $\xi_1 \eta_2$. Cet ensemble est un espace vectoriel, pourvu que nous définissions la somme et le produit par un scalaire de manière à avoir

$$(a_1 \xi_1 + b_1 \eta_1)(a_2 \xi_2 + b_2 \eta_2) = a_1 a_2 \xi_1 \xi_2 + a_1 b_2 \xi_1 \eta_2 + a_2 b_1 \eta_1 \xi_2 + b_1 b_2 \eta_1 \eta_2, \quad (4.41)$$

pour des nombres complexes quelconques a_1, a_2, b_1, b_2 . Supposons que deux applications linéaires A et B transforment respectivement S_1 et S_2 en S'_1 et S'_2 :

$$\begin{aligned} A: \xi_1 &\rightarrow \xi'_1 = A\xi_1 \\ B: \xi_2 &\rightarrow \xi'_2 = B\xi_2. \end{aligned} \quad (4.42)$$

Nous pouvons définir le produit direct $A \times B$ des deux applications comme une application de $S_1 \times S_2$ en $S'_1 \times S'_2$ qui agit comme suit

$$A \times B : \xi_1 \xi_2 \rightarrow \xi'_1 \xi'_2 = (A \times B)(\xi_1 \xi_2) = (A\xi_1)(B\xi_2). \quad (4.43)$$

Dans la plupart des cas nous sommes intéressés aux transformations linéaires d'un espace S en l'espace S même. Nous allons donc considérer des applications A de S_1 en S_1 et des applications B de S_2 en S_2 . Soient $\{\phi_i\}$ et $\{\psi_j\}$ deux bases orthonormées respectivement des espaces vectoriels S_1 et S_2 . Nous pouvons écrire les transformations A et B dans ces bases. Nous avons

$$\begin{aligned} A\phi_i &= \sum_m \phi_m A_{mi} \\ B\psi_j &= \sum_n \psi_n B_{nj}. \end{aligned}$$

Le produit direct $A \times B$ dans la base $\{\phi_i \psi_j\}$ de $S_1 \times S_2$ prend la forme

$$(A \times B)\phi_i \psi_j = (A\phi_i)(B\psi_j) = \sum_{mn} \phi_m \psi_n A_{mi} B_{nj}. \quad (4.44)$$

Il s'ensuit que l'application $A \times B$ est caractérisée par une représentation matricielle

$$(A \times B)_{mn;ij} = A_{mi} B_{nj}. \quad (4.45)$$

Dans cette expression, $A \times B$ est une matrice $l_1 l_2 \times l_1 l_2$, où l_1 et l_2 sont les dimensions respectivement de S_1 et S_2 . Remarquez que les lignes et les colonnes de cette matrice sont maintenant indiquées par deux indices à la place d'un seul : dans la notation $(A \times B)_{mn;ij}$ les termes mn et ij indiquent des paires d'indices, pas des produits.

La trace de la matrice $A \times B$ est

$$\chi(A \times B) = \sum_{ij} (A \times B)_{ij;ij} = \sum_i A_{ii} \sum_j B_{jj} = \chi(A)\chi(B). \quad (4.46)$$

Donc la trace d'un produit direct de transformations linéaires est égale au produit des traces. Si nous avons deux transformations A et A' , de S_1 en S_1 , et deux autres transformations B et B' , de S_2 en S_2 , alors le produit direct entre les transformations AA' et BB' s'écrit simplement comme

$$(AA')(BB') = (A \times B)(A' \times B'). \quad (4.47)$$

La preuve est très immédiate

$$\begin{aligned} [(AA')(BB')]_{mn;ij} &= (AA')_{mi}(BB')_{nj} \\ &= \sum_{p=1}^{l_1} A_{mp} A'_{pi} \sum_{q=1}^{l_2} B_{nq} B'_{qj} \\ &= \sum_{pq} (A \times B)_{mn;pq} (A' \times B')_{pq;ij} \end{aligned} \quad (4.48)$$

Les produits directs nous permettent de construire des nouvelles représentations d'un groupe à partir de représentations connues. Considérons un groupe $H = \{e, x, y, \dots\}$ et deux représentations de ce groupe, Γ et Γ' , définies respectivement dans les sous-espaces S et S' , avec pour base respectivement $\{\phi_i\}$ et $\{\phi'_i\}$. Les dimensions des sous-espaces sont respectivement l et l' . Nous avons

$$\begin{aligned} \Gamma(x)\phi_i &= \sum_{m=1}^l \phi_m \Gamma_{mi}(x) \\ \Gamma'(x)\phi'_j &= \sum_{n=1}^{l'} \phi'_n \Gamma'_{nj}(x). \end{aligned}$$

Cela nous permet de définir la représentation produit direct $\Gamma \times \Gamma'$ comme suit

$$\begin{aligned} (\Gamma(x) \times \Gamma'(x))(\phi_i \phi'_j) &= \sum_{m=1}^l \sum_{n=1}^{l'} \phi_m \phi'_n \Gamma_{mi}(x) \Gamma'_{nj}(x) \\ &= \sum_{m,n} \phi_m \phi'_n (\Gamma(x) \times \Gamma'(x))_{mn;ij}. \end{aligned} \quad (4.49)$$

Le produit direct des transformations $\Gamma(x) \times \Gamma'(x)$ forme une représentation du groupe H de dimension $l \times l'$. En effet la loi de composition du groupe est satisfaite par les matrices de la représentation produit, comme on peut le vérifier :

$$\begin{aligned} (\Gamma(x) \times \Gamma'(x))(\Gamma(y) \times \Gamma'(y)) &= (\Gamma(x)\Gamma(y)) \times (\Gamma'(x)\Gamma'(y)) \\ &= \Gamma(xy) \times \Gamma'(xy). \end{aligned} \quad (4.50)$$

Le caractère de cette représentation est donné par le produit des caractères, selon (4.46)

$$\chi^{\Gamma \times \Gamma'}(x) = \chi^{\Gamma}(x) \chi^{\Gamma'}(x). \quad (4.51)$$

En général, la représentation obtenue par le produit direct de deux représentations irréductibles est réductible. Prenons par exemple la représentation $\Gamma_3 \times \Gamma_3$ de C_{3v} . Son caractère est

$$\begin{aligned} \chi^{\Gamma_3 \times \Gamma_3}(E) &= 4 \\ \chi^{\Gamma_3 \times \Gamma_3}(2C_3) &= 1 \\ \chi^{\Gamma_3 \times \Gamma_3}(3\sigma) &= 0 \end{aligned}$$

En utilisant l'équation (3.61), nous avons

$$\Gamma_3 \times \Gamma_3 = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3. \quad (4.52)$$

4.3 Règles de sélection

Nous allons maintenant étudier les contraintes imposées par la symétrie aux amplitudes de probabilité en mécanique quantique.

De la théorie des perturbations dépendante du temps en mécanique quantique, nous savons que pour un système qui se trouve dans un état $|\psi\rangle$ à l'instant t_0 du temps, la probabilité qu'à l'instant $t > t_0$ il se trouve dans un état $|\phi\rangle$ est liée à une quantité appelée *amplitude de probabilité*. Cette quantité est exprimée par l'*élément de matrice*

$$\langle \phi | V(t) | \psi \rangle, \quad (4.53)$$

où $V(t)$ est l'opérateur Hamiltonien de la perturbation physique qui induit la transition entre les deux états. Par exemple, pour une transition induite par le champ électromagnétique $E(t) = E_0 \exp(-i\omega t)$ de grande longueur d'onde, cet opérateur est le dipôle électrique $V(t) = \sum_i E_0 q_i \mathbf{r}_i \exp(-i\omega t)$, où la somme est sur toutes les particules chargées du système, les $\mathbf{r}_i$ sont leurs positions, et les q_i leurs charges. En général, pour un système complexe, il faut calculer ces éléments de matrice pour plusieurs paires d'états et il s'avère que, pour raisons de symétrie, la plupart de ces quantités sont nulles. Il est alors très utile de pouvoir établir les règles de sélection, qui nous disent quand une amplitude de probabilité est nulle, sans devoir la calculer explicitement.

Considérons l'opérateur V qui décrit, par exemple, une perturbation sur un système quantique. Cet opérateur, en général, peut s'écrire comme somme d'opérateurs $V_m^{(i)}$ qui transforment comme la m -ème fonction de base de la i -ème représentation irréductible du groupe de symétrie

du système. Par exemple, l'opérateur de dipôle que nous avons indiqué ci-dessus a la symétrie d'un vecteur de position. Pour un système ayant symétrie C_{3v} , nous savons que la composante z de ce vecteur transforme comme la représentation identité, tandis que les deux composantes x et y transforment comme les deux fonctions de base de la représentations irréductible Γ_3 . Supposons de vouloir calculer les éléments de matrice de ces composantes $V_m^{(i)}$ entre états $\phi_n^{(j)}$ ($n = 1, 2, \dots, l_j$) et $\psi_p^{(k)}$ ($p = 1, 2, \dots, l_k$) qui sont également classé selon les représentations irréductibles du groupe de symétrie. Nous voulons donc calculer les éléments de matrice

$$\langle \phi_n^{(j)} | V_m^{(i)} | \psi_p^{(k)} \rangle. \quad (4.54)$$

Nous avons vu que les vecteurs $V_m^{(i)} | \psi_p^{(k)} \rangle$ génèrent la représentation à $l_i \times l_k$ dimensions $\Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(k)}$ du groupe de symétrie. Nous pouvons décomposer cette représentation en représentations irréductibles

$$\Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(k)} = \sum_{p=1}^{N_\Gamma} b_p \Gamma^{(p)}, \quad (4.55)$$

où b_p est le nombre de fois que la représentation $\Gamma^{(p)}$ apparaît dans la réduction. Le théorème (4.28) nous dit que le vecteur $V_m^{(i)} | \psi_p^{(k)} \rangle$ peut s'écrire comme

$$V_m^{(i)} | \psi_p^{(k)} \rangle = \sum_{p=1}^{N_\Gamma} \sum_{q=1}^{l_p} |\xi_q^{(p)} \rangle, \quad (4.56)$$

où les vecteurs $|\xi_q^{(p)} \rangle$ sont des combinaisons linéaires d'états propres de l'Hamiltonien, comme nous l'avons vu avec l'équation (4.39)

$$|\xi_q^{(p)} \rangle = \sum_{r=1}^{b_p} c_q^{(p,r)} |\xi_q^{(p,r)} \rangle. \quad (4.57)$$

En remplaçant cette décomposition dans l'expression de l'élément de matrice nous obtenons

$$\langle \phi_n^{(j)} | V_m^{(i)} | \psi_p^{(k)} \rangle = \sum_{p=1}^{N_\Gamma} \sum_{q=1}^{l_p} \sum_{r=1}^{b_p} c_q^{(p,r)} \langle \phi_n^{(j)} | \xi_q^{(p,r)} \rangle. \quad (4.58)$$

Nous pouvons maintenant appliquer le théorème (4.19) qui nous assure que la plupart des produits scalaires dans cette expression sont nuls. Seuls les produits scalaires entre vecteurs qui transforment comme la même fonction de base de la même représentation irréductible sont différents de zéro. Nous obtenons donc

$$\langle \phi_n^{(j)} | V_m^{(i)} | \psi_p^{(k)} \rangle = \sum_{r=1}^{b_j} c_n^{(j,r)} \langle \phi_n^{(j)} | \xi_n^{(j,r)} \rangle. \quad (4.59)$$

En plus, le même théorème nous dit que le nombre de constantes indépendantes de la forme $\langle \phi_n^{(j)} | \xi_n^{(j,r)} \rangle$ est égal à b_j . Il s'ensuit que pour calculer les $l_i \times l_j \times l_k$ éléments de matrice de la forme $\langle \phi_n^{(j)} | V_m^{(i)} | \psi_p^{(k)} \rangle$ il suffit de calculer les quantités $\langle \phi_n^{(j)} | \xi_n^{(j,r)} \rangle$ dont le nombre est seulement b_j . Cela constitue une grande simplification du problème.

Par exemple, considérons l'état électronique fondamental $\psi^{(1)}$ de la molécule d'ammoniac. Nous savons que cet état est totalement symétrique et donc appartient à la représentation Γ_1 du groupe de symétrie C_{3v} . Considérons maintenant une transition induite par le champ électromagnétique à l'ordre de dipôle, vers un état à plus haute énergie $\psi^{(2)}$ qui transforme comme la représentation Γ_2 . L'opérateur de dipôle $\mathbf{d} = (d_x, d_y, d_z)$ est un vecteur à trois dimensions

dont les composantes sont des opérateurs qui transforment comme les composantes d'un vecteur dans l'espace cartésien. Pour un système ayant symétrie C_{3v} , nous savons qu'un tel vecteur se décompose en la composante d_z , qui appartient à la représentation Γ_1 , et les deux composantes (d_x, d_y) , qui transforment comme les fonctions de base de Γ_3 . L'élément de matrice $\langle \psi^{(2)} | \mathbf{d} | \psi^{(1)} \rangle$ est donc donné par une constante $\langle \psi^{(2)} | \xi^{(2)} \rangle$, où $|\xi^{(2)}\rangle$ est un vecteur qui transforme comme Γ_2 qui apparait dans la décomposition de $\mathbf{d} | \psi^{(1)} \rangle$. Mais nous savons que $\mathbf{d} | \psi^{(1)} \rangle$ appartient à la représentation $(\Gamma_1 \oplus \Gamma_3) \times \Gamma_1 = \Gamma_1 \oplus \Gamma_3$. Aucune composante de ce vecteur aura donc symétrie Γ_2 et l'élément de matrice qu'on cherche est nul. On dit qu'une telle transition est interdite à l'ordre de dipôle. Cette règle de sélection a été dérivée exclusivement par l'application de la théorie des groupes et montre la portée de cette méthode.

Chapitre 5

Le groupe orthogonal et les groupes ponctuels

Dans ce chapitre, nous allons décrire les propriétés du groupe des rotations et des rotations-inversions en trois dimensions. Nous allons ensuite dériver les sous-groupes finis dits *groupes ponctuels cristallographiques* qui représentent les symétries de rotation des cristaux et des molécules.

5.1 Le groupe orthogonal en trois dimensions

Le groupe orthogonal est composé par toutes les transformations linéaires d'un vecteur en 3 dimensions qui conservent la norme du vecteur. Avant de discuter en détail ce groupe, nous allons établir la nomenclature qui sera utilisée par la suite. Considérons les transformations linéaires des vecteurs de la forme $\xi = (x_1, x_2, \dots, x_n) \in \mathbb{C}^n$, où $x_1, x_2, \dots, x_n$ sont des nombres complexes. Une transformation linéaire A prend la forme

$$\xi \rightarrow \xi' = A\xi, \quad (5.1)$$

où les composantes de ξ' sont

$$x'_i = \sum_j A_{ij} x_j. \quad (5.2)$$

Donc A est représentée par une matrice $n \times n$ $A = (A_{ij})$. L'ensemble de toutes les matrices $n \times n$ non-singulières (c'est à dire que les inverses sont définies) forme évidemment un groupe qui est appelé le *groupe général linéaire* en n dimensions. Il est noté par $GL(n)$. Le *groupe spécial linéaire* $SL(n)$ est le sous-groupe de $GL(n)$ qui contient les matrices ayant déterminant égal à 1.

Le groupe unitaire en n dimensions, indiqué par $U(n)$, est composé de toutes les matrices U telles que

$$\langle U\xi | U\xi \rangle = \langle \xi | \xi \rangle \quad (5.3)$$

pour chaque $\xi \in \mathbb{C}^n$. En appliquant cette définition aux vecteurs $\xi + \eta$ et $\xi + i\eta$, nous pouvons déduire que, pour ξ et η arbitraires, nous avons

$$\langle U\xi | U\eta \rangle = \langle \xi | \eta \rangle \quad (5.4)$$

et, donc, que $U^\dagger U = I$, la matrice identité. Il s'ensuit que le déterminant de U est un nombre complexe ayant module unitaire et

$$U^\dagger = U^{-1}. \quad (5.5)$$

Le *groupe spécial unitaire* $SU(n)$ est le sous-groupe de $U(n)$ qui contient toutes les matrices ayant déterminant égal à 1.

Le groupe orthogonal en n dimensions $O(n)$ est défini comme $U(n)$, mais il contient les transformations linéaires des vecteurs réels à n dimensions dans l'espace $\mathbb{R}^n$. Donc $O(n)$ contient des matrices non-singulières à composantes réelles. Si R est un élément de $O(n)$, alors les composantes de $\xi' = R\xi$ sont

$$x'_i = \sum_j R_{ij} x_j. \quad (5.6)$$

Dans ce cas, l'invariance de la norme du vecteur implique

$$\sum_i (x'_i)^2 = \sum_{jk} \sum_i R_{ij} R_{ik} x_j x_k = \sum_j x_j^2, \quad (5.7)$$

pour chaque vecteur $\xi = (x_1, x_2, \dots, x_n)$. Il est donc nécessaire que

$$R_{ij} R_{ik} = \delta_{jk} \quad (5.8)$$

ou

$$R^t R = I. \quad (5.9)$$

Il s'ensuit que le déterminant de R ne peut prendre que les valeurs ± 1 et

$$R^{-1} = R^t. \quad (5.10)$$

Une matrice qui satisfait à une telle condition est appelée matrice orthogonale. Le *groupe spécial orthogonal* $SO(n)$ est le sous-groupe de $O(n)$ composé par les matrices ayant déterminant égal à 1.

Nous pouvons maintenant discuter plus en détail le groupe orthogonal en trois dimensions $O(3)$. Considérons trois vecteurs orthonormés $\hat{\mathbf{e}}_1$, $\hat{\mathbf{e}}_2$ et $\hat{\mathbf{e}}_3$ dans l'espace à trois dimensions. L'orthogonalité implique que

$$\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j = \delta_{ij}. \quad (5.11)$$

Les vecteurs sont orientés selon la règle de la main droite, c'est à dire

$$\hat{\mathbf{e}}_1 \cdot (\hat{\mathbf{e}}_2 \times \hat{\mathbf{e}}_3) = 1. \quad (5.12)$$

Une transformation orthogonale $R \in O(3)$ conserve la norme de tous les vecteurs et, par conséquent, les angles entre vecteurs. En effet, considérons le vecteur $\mathbf{x} + \mathbf{y}$. Puisque sa norme est conservée, nous avons

$$|R(\mathbf{x} + \mathbf{y})|^2 = |R\mathbf{x} + R\mathbf{y}|^2 = |\mathbf{x} + \mathbf{y}|^2. \quad (5.13)$$

Cela est vrai pour $\mathbf{x}$ et $\mathbf{y}$ arbitraires, ce qui implique nécessairement

$$(R\mathbf{x}) \cdot (R\mathbf{y}) = \mathbf{x} \cdot \mathbf{y}, \quad (5.14)$$

d'où la conservation de l'angle entre les deux vecteurs. Donc, en définissant

$$\hat{\mathbf{e}}'_i = R\hat{\mathbf{e}}_i, \quad (5.15)$$

nous avons que les trois vecteurs $\hat{\mathbf{e}}'_1$, $\hat{\mathbf{e}}'_2$ et $\hat{\mathbf{e}}'_3$, comme les anciens $\hat{\mathbf{e}}_1$, $\hat{\mathbf{e}}_2$ et $\hat{\mathbf{e}}_3$, sont orthonormés. Nous pouvons exprimer un vecteur arbitraire dans la base formée par les trois vecteurs $\hat{\mathbf{e}}_1$, $\hat{\mathbf{e}}_2$ et $\hat{\mathbf{e}}_3$

$$\mathbf{x} = \sum_{i=1}^3 x_i \hat{\mathbf{e}}_i. \quad (5.16)$$

Le vecteur transformé devient

$$\mathbf{x}' = R\mathbf{x} = \sum_{i=1}^3 x_i \hat{\mathbf{e}}'_i. \quad (5.17)$$

Les composantes de $\mathbf{x}'$ dans la nouvelle base $\hat{\mathbf{e}}'_1$, $\hat{\mathbf{e}}'_2$ et $\hat{\mathbf{e}}'_3$ sont donc les mêmes que celles de $\mathbf{x}$ dans l'ancienne base. Nous cherchons les composantes du vecteur transformé $\mathbf{x}'$ par rapport à l'ancienne base. Elles sont données par les produits scalaires du vecteur avec les trois vecteurs de la base

$$x'_i = \mathbf{x}' \cdot \hat{\mathbf{e}}_i = \sum_{j=1}^3 x_j \hat{\mathbf{e}}_j \cdot \hat{\mathbf{e}}'_i = \sum_{j=1}^3 R_{ij} x_j, \quad (5.18)$$

ce qui établit la loi de transformation des composantes. Pour la dernière égalité nous avons utilisé la relation

$$R_{ij} = \hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}'_j, \quad (5.19)$$

qui suit facilement de la définition (5.15). La loi de transformation des vecteurs de base est aussi dérivée immédiatement de (5.15)

$$\hat{\mathbf{e}}'_i = \sum_{j=1}^3 \hat{\mathbf{e}}_j R_{ji}. \quad (5.20)$$

Calculons maintenant le produit $\hat{\mathbf{e}}'_1 \cdot (\hat{\mathbf{e}}'_2 \times \hat{\mathbf{e}}'_3)$

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{e}}'_1 \cdot (\hat{\mathbf{e}}'_2 \times \hat{\mathbf{e}}'_3) &= \sum_{ijk} R_{i1} R_{j2} R_{k3} \hat{\mathbf{e}}_i \cdot (\hat{\mathbf{e}}_j \times \hat{\mathbf{e}}_k) \\ &= \sum_{ijk} \epsilon_{ijk} R_{i1} R_{j2} R_{k3} \\ &= \det(R), \end{aligned} \quad (5.21)$$

où nous avons introduit le tenseur de Ritchie ϵ_{ijk} qui est égal à 1 si (i, j, k) sont une permutation paire de $(1, 2, 3)$, à -1 si la permutation est impaire, et zéro autrement. Nous avons donc montré que les vecteurs $\hat{\mathbf{e}}'_1$, $\hat{\mathbf{e}}'_2$ et $\hat{\mathbf{e}}'_3$ sont ordonnés selon la règle de la main droite ou gauche, si le déterminant de R est respectivement 1 ou -1 . En particulier, l'opérateur d'inversion

$$i: \mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}' = -\mathbf{x}, \quad (5.22)$$

représenté par la matrice

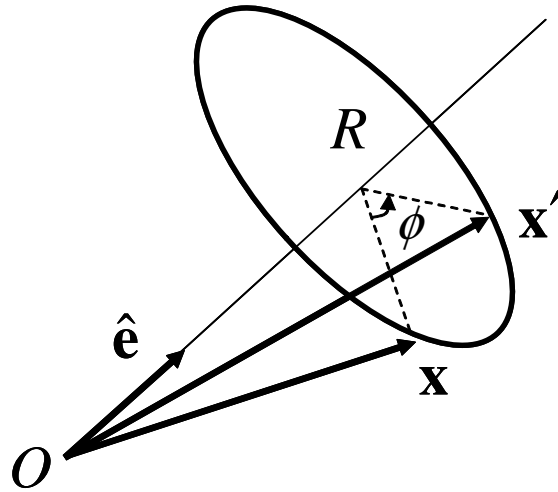
$$R_i = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (5.23)$$

ayant déterminant égal à -1 , transforme une base orientée selon la main droite en une autre orientée selon la main gauche. Etant donné une transformation $R \in O(3)$ donc, deux cas sont possibles. (i) $\det(R) = +1$ et donc R est aussi un élément de $SO(3)$. (ii) $\det(R) = -1$ et donc R est donnée par un élément de $SO(3)$ multiplié par R_i .

Considérons maintenant les rotations autour d'un point fixe. Ces rotations forment un groupe. Ce groupe est isomorphe à $SO(3)$. Pour le démontrer nous devons montrer que chaque rotation est représentée par un élément de $SO(3)$ et que à chaque matrice orthogonale de $SO(3)$ correspond une rotation. Une rotation d'un angle ϕ autour d'un axe parallèle au vecteur unitaire $\hat{\mathbf{e}}$ qui passe par le point d'origine O , transforme le vecteur $\mathbf{x}$ en le vecteur $\mathbf{x}'$ donné par

$$\mathbf{x}' = \mathbf{x} \cos \phi + \hat{\mathbf{e}}(\mathbf{x} \cdot \hat{\mathbf{e}})(1 - \cos \phi) + (\hat{\mathbf{e}} \times \mathbf{x}) \sin \phi. \quad (5.24)$$

Cette expression peut être déduite facilement à partir d'une représentation graphique comme celle montrée en figure 5.1. Cette transformation est clairement linéaire et de la forme (5.18)


 FIGURE 5.1 – Schéma d'une rotation d'un angle ϕ d'un vecteur $\mathbf{x}$.

avec composantes

$$R_{ij}(\phi) = \delta_{ij} \cos \phi + e_i e_j (1 - \cos \phi) - \sum_k \epsilon_{ijk} e_k \sin \phi. \quad (5.25)$$

Les éléments $R_{ij}(\phi)$ forment une matrice orthogonale, puisque $R_{ij}(\phi) = R_{ji}(-\phi)$ et donc la matrice inverse est égale à la matrice transposée. Son déterminant est égal à 1. Nous pouvons le démontrer comme suit. Pour $\phi = 0$ on a clairement $\det(R(0)) = 1$. Or, $\det(R(\phi))$ est une fonction continue de la variable ϕ . S'il existe un angle pour lequel $\det(R(\phi)) = -1$, alors la fonction $\det(R(\phi))$, par continuité, doit prendre toutes les valeurs entre 1 et -1 . Cela est impossible puisque le déterminant d'une matrice orthogonale ne peut que prendre les deux valeurs ± 1 .

Il nous reste à prouver que tous les éléments de $SO(3)$ représentent des rotations. Soit $R \in SO(3)$. Nous montrons d'abord qu'il existe au moins une direction $\hat{\mathbf{e}}_3$ invariante sous R , c'est à dire

$$R\hat{\mathbf{e}}_3 = \hat{\mathbf{e}}_3. \quad (5.26)$$

Pour le prouver, considérons le problème aux valeurs propres

$$R\mathbf{x} = \lambda\mathbf{x}. \quad (5.27)$$

Les valeurs propres λ sont les solutions de l'équation séculaire

$$\det(R - \lambda I) = 0. \quad (5.28)$$

Puisqu'il s'agit d'une équation de troisième degré à coefficients réels en λ , elle a au moins une solution réelle. Soit λ_3 cette solution et $\hat{\mathbf{e}}_3$ le vecteur propre correspondant. Puisque R est une matrice orthogonale, nous avons que

$$(R\hat{\mathbf{e}}_3) \cdot (R\hat{\mathbf{e}}_3) = \lambda_3^2 \hat{\mathbf{e}}_3 \cdot \hat{\mathbf{e}}_3 = 1, \quad (5.29)$$

ce qui implique $\lambda_3 = \pm 1$. Le produit des trois solutions $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$ est le déterminant de la matrice et doit donc être égal à 1. Si λ_1 et λ_2 sont réels, alors ils doivent valoir 1 ou -1 . Deux cas sont possibles : (i) $\lambda_1 = \lambda_2 = \pm 1$ et $\lambda_3 = 1$; (ii) $\lambda_1 = -\lambda_2 = \pm 1$ et $\lambda_3 = -1$. Dans les deux cas nous avons trouvé une valeur propre égale à $+1$. Si par contre λ_1 et λ_2 sont complexes, alors nous devons avoir $\lambda_2 = \lambda_1^*$ pour que le déterminant soit réel. Dans ce dernier cas, la condition sur le déterminant nous donne $|\lambda_1|^2 \lambda_3 = 1$, ce qui implique $\lambda_3 = +1$. L'existence de la direction

invariante $\hat{\mathbf{e}}_3$ est donc prouvée. Nous choisissons maintenant deux vecteurs unitaires $\hat{\mathbf{e}}_1$ et $\hat{\mathbf{e}}_2$, orthogonaux l'un par rapport à l'autre et les deux par rapport à $\hat{\mathbf{e}}_3$, orientés selon la règle de la main droite. Les trois vecteurs $R\hat{\mathbf{e}}_1$, $R\hat{\mathbf{e}}_2$, et $R\hat{\mathbf{e}}_3 = \hat{\mathbf{e}}_3$ sont aussi orientés selon la main droite et les premiers deux se trouvent dans le plan défini par $\hat{\mathbf{e}}_1$ et $\hat{\mathbf{e}}_2$. Soit ϕ l'angle entre $\hat{\mathbf{e}}_1$ et $R\hat{\mathbf{e}}_1$ (il est aussi l'angle entre $\hat{\mathbf{e}}_2$ et $R\hat{\mathbf{e}}_2$, suite à l'orthogonalité de la matrice). Les angles formés par $\hat{\mathbf{e}}_1$ et $R\hat{\mathbf{e}}_2$, et par $\hat{\mathbf{e}}_2$ et $R\hat{\mathbf{e}}_1$ sont respectivement $\phi \pm \pi/2$. Il s'ensuit que

$$\begin{aligned} R\hat{\mathbf{e}}_1 &= \hat{\mathbf{e}}_1 \cos \phi + \hat{\mathbf{e}}_2 \sin \phi \\ R\hat{\mathbf{e}}_2 &= -\hat{\mathbf{e}}_1 \sin \phi + \hat{\mathbf{e}}_2 \cos \phi. \end{aligned} \quad (5.30)$$

La matrice R représente donc une rotation d'un angle ϕ autour de $\hat{\mathbf{e}}_3$. Cela prouve l'isomorphisme entre $SO(3)$ et le groupe des rotations propres en trois dimensions.

Les éléments de la matrice $R_{lm}(\phi)$ [Eq. (5.25)] peuvent être exprimés en termes de trois matrices Hermitiques

$$\begin{aligned} J_1 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \\ J_2 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ J_3 &= \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (5.31)$$

Ces matrices obéissent aux lois de commutation

$$\begin{aligned} [J_l, J_m] &= J_l J_m - J_m J_l \\ &= i \sum_k \epsilon_{lmk} J_k. \end{aligned} \quad (5.32)$$

L'élément lm de la matrice

$$\mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{e}} = \sum_{k=1}^3 J_k e_k \quad (5.33)$$

est donné par

$$(\mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{e}})_{lm} = -i \sum_k \epsilon_{lmk} J_k. \quad (5.34)$$

Ici nous avons formellement défini un vecteur $\mathbf{J} = \{J_1, J_2, J_3\}$ dont les composantes sont les trois matrices définies en (5.31). Cette définition nous permet d'écrire sous forme compacte les combinaisons linéaires de ces matrices comme par exemple l'expression (5.33). D'après (5.34) nous déduisons que

$$\begin{aligned} (\mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{e}})_{lm}^2 &= - \sum_{n,k,p} \epsilon_{lnk} e_k \epsilon_{nmp} e_p \\ &= - \sum_{n,k,p} \epsilon_{kln} e_k \epsilon_{mpn} e_p \\ &= \sum_{k,p} (\delta_{kp} \delta_{lm} - \delta_{km} \delta_{lp}) e_k e_p \\ &= \delta_{lm} - e_l e_m, \end{aligned} \quad (5.35)$$

où nous avons utilisé les propriétés du tenseur de Ritchie ϵ_{ijk} , et

$$(\mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{e}})^3 = \mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{e}}. \quad (5.36)$$

Ces deux derniers résultats nous permettent d'écrire la matrice, dont les éléments sont donnés par (5.25), dans la forme suivante

$$\begin{aligned} R_{\hat{e}}(\phi) &= I - i\mathbf{I} \cdot \hat{e} \sin(\phi) - (\mathbf{I} \cdot \hat{e})^2 (1 - \cos(\phi)) \\ &= \exp(-i\phi \mathbf{J} \cdot \hat{e}), \end{aligned} \quad (5.37)$$

où nous avons utilisé le développement en série de Taylor de l'exponentiel. Cette expression en termes d'une fonction exponentielle permet d'appeler les matrices J_1, J_2, J_3 les générateurs des rotations en trois dimensions.

5.2 Les sous-groupes de $O(3)$

Les transformations du groupe orthogonal sont souvent indiquées par des symboles spéciaux. Les deux notations couramment utilisées sont la notation de Schönflies et la notation internationale.

Dans la notation de Schönflies les symboles suivants sont utilisés :

- (i) C_n indique une rotation d'un angle $2\pi/n$. Si l'axe de rotation n'est pas clair du contexte, alors il faut le spécifier. S'il n'est pas spécifié, normalement il s'agit de l'axe $\mathbf{z}$.
- (ii) i indique l'inversion par rapport à l'origine : $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}' = -\mathbf{x}$.
- (iii) σ indique un miroir par rapport à un plan. Souvent on distingue plusieurs types de miroirs, selon leur relation avec les autres éléments de symétrie de l'objet qui nous intéresse. Un miroir dont le plan contient l'axe de plus haute symétrie est appelé un miroir *vertical* et il est indiqué par σ_v . Un miroir dont le plan est orthogonal à l'axe de plus haute symétrie est appelé un miroir *horizontal* et indiqué par σ_h . Finalement, un miroir dont le plan contient l'axe de plus haute symétrie et en même temps la bissectrice entre deux axes C_2 orthogonaux à l'axe de haute symétrie, s'appelle un miroir *diédral* et il est indiqué par σ_d .
- (iv) S_n indique une rotation impropre d'un angle $2\pi/n$. Il s'agit d'une rotation de $2\pi/n$ autour d'un axe $\hat{e}$, suivie par un miroir dont le plan est orthogonal à $\hat{e}$. Donc

$$S_n = \sigma_h C_n = C_n \sigma_h, \quad (5.38)$$

puisque ces deux opérations commutent. Nous remarquons que $i = S_2$.

Dans la notation internationale (que nous n'utiliserons pas mais qui est souvent utilisé dans la littérature), l'opération C_n est indiquée simplement par le symbole n et un miroir par m . Une opération de rotation-inversion, du type iC_n selon la notation de Schönflies, est indiquée par $\bar{n}$. Donc $i = \bar{1}$. Un système qui a un axe de symétrie principal $\hat{e}$ avec symétrie C_n et des axes de symétrie C_2 orthogonaux à $\hat{e}$ est indiqué par $n2$. Les combinaisons (C_n, σ_h) et (C_n, σ_v) sont indiquées respectivement par $\frac{n}{m}$ et nm .

Nous allons énoncer par la suite les règles de commutation entre transformations appartenant à $O(3)$, ainsi que de théorèmes d'appartenance aux classes de conjugaison. Ces propriétés seront utiles pour l'étude des représentations irréductibles des groupes de rotations et peuvent être facilement déduites de (5.37).

Théorème. Les seules paires R_1, R_2 d'opérations appartenant à $O(3)$, telles que $R_1 R_2 = R_2 R_1$, sont :

- Deux rotations autour du même axe.
- Deux miroirs σ par rapport à des plans orthogonaux.
- Deux rotations de π (180 degrés) autour d'axes orthogonaux.
- Une rotation et un miroir σ par rapport au plan orthogonal à l'axe de la rotation.

— L'inversion i et un élément quelconque de $O(3)$.

Il faut quand même remarquer que ces règles ne sont valable que pour des rotations appliquées à des fonctions de la position $\mathbf{x}$ ainsi que à des champs vecteurs ou tenseurs. Nous verrons par la suite qu'elles ne s'appliquent pas par contre aux spineurs, c'est à dire les vecteurs de l'espace de Hilbert qui décrit le degré de liberté de spin d'un système quantique.

Théorème. Soit G un groupe de rotations. Deux rotations $R(\phi, \hat{e})$ et $R(\phi', \hat{e}')$ sont dans la même classe de conjugaison si $\phi = \phi'$ et il existe une rotation $R(\theta, \hat{n}) \in G$ telle que $\hat{e}' = R(-\theta, \hat{n})\hat{e}$.

corollaire. Soit G un groupe de rotations. Deux rotations $R(\phi, \hat{e})$ et $R(-\phi, \hat{e})$ sont dans la même classe de conjugaison s'il existe une rotation $R(\theta, \hat{n}) \in G$ telle que $-\hat{e} = R(-\theta, \hat{n})\hat{e}$.

corollaire. Soit $G = SO(3)$. Toutes les rotations $R(\phi, \hat{e})$, pour ϕ donné et $\hat{e}$ arbitraire, sont dans la même classe de conjugaison. De même, les rotations $R(-\phi, \hat{e}) = R(\phi, -\hat{e})$ sont dans la même classe. Nous pouvons donc résumer cette propriété en disant que toutes les rotations ayant le même $|\phi|$ appartiennent à la même classe.

Nous pouvons maintenant décrire les principaux groupes finis qui interviennent dans la physique du solide et moléculaire.

Groupe C_n . Il s'agit des groupes cycliques, générés par une rotation de $2\pi/n$ autour d'un axe donné. Ils ont donc la forme

$$\{E, C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}\}$$

où, évidemment, $E = C_n^n$ est l'opérateur identité. Ils sont indiqués par C_n , c'est à dire le même symbole utilisé pour indiquer une opération de rotation de $2\pi/n$. Il faut donc faire attention, mais la plupart des fois la distinction peut être déduite du contexte. Dans la notation de Schoenflies ces groupes sont simplement indiqués par n (ce qui crée encore plus de confusion!).

Groupe C_{nv} . Il s'agit des groupes contenant les opérations C_n et n miroirs σ_v par rapport à des plans verticaux, qui contiennent donc l'axe de rotation. Ils ont la forme

$$\{E, C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}, \sigma_{v1}, \dots, \sigma_{vn}\}$$

Il est clair que la composition d'un miroir σ_{vj} avec une rotation C_n^l donne encore un miroir σ_{vk} . Le groupe C_{3v} toujours utilisé dans ces notes en tant qu'exemple, appartient à cette catégorie.

Groupe C_{nh} . Il s'agit des groupes générés par une rotation C_n et un miroir σ_h par rapport donc à un plan orthogonale à l'axe C_n . Remarquez que ces groupes ne contiennent pas que des opérations C_n^l et σ_h , puisque la composition de ces deux types d'opérations donne lieu à des rotations impropres S_m . Par exemple, $S_2 = \sigma_h C_2 = C_2 \sigma_h = i$. Ceci implique que pour n pair l'inversion i est contenue dans C_{nh} .

Groupe S_n . Il s'agit des groupes générés par une rotation impropre S_n . Encore une fois il faut distinguer entre le groupe et l'opération, les deux malheureusement indiqués avec le même symbole. Puisque $S_n = \sigma_h C_n = C_n \sigma_h$, alors $S_n^2 = C_n^2$, $S_n^n = E$ pour n pair, et $S_n^n = \sigma_h$ pour n impair. Il faut donc faire attention puisque, pour n impair, les groupes S_n coïncident avec les groupes C_{nh} , puisque ils contiennent $\sigma_h = S_n^n$ et $C_n = \sigma_h S_n$. Par contre, pour n pair, S_n n'est pas le même groupe que C_{nh} , mais contient le groupe cyclique $C_{(n/2)}$ en tant que sous-groupe.

Groupe D_n . Il s'agit des groupes générés par une rotation principale C_n par rapport à un axe donné, et n rotations C_2 par rapport à des axes orthogonaux à l'axe principale de la rotation

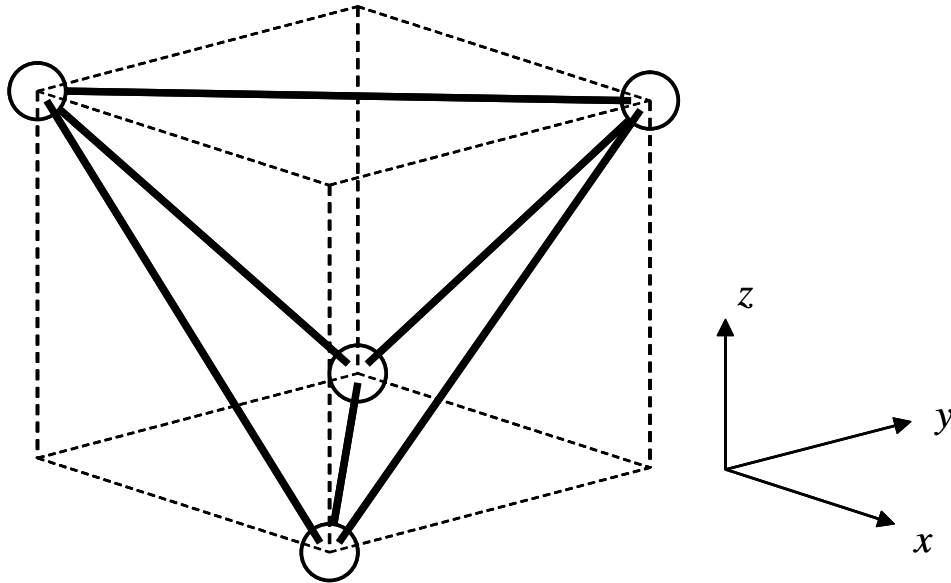


FIGURE 5.2 – Schéma d'un tétraèdre.

C_n . Nous pouvons mieux comprendre la nature de ces groupes en remarquant qu'ils représentent les groupes des symétries propres (rotations propres) des polygones réguliers à n cotés en trois dimensions.

Groupes D_{nd} . Il s'agit des groupes composés par les éléments de D_n plus n miroir diédraux σ_d . Nous rappelons qu'un miroir est dit diédral lorsque le plan du miroir bissecte l'angle entre deux opérations C_2 adjacentes. Les groupes D_{nd} sont les groupes de symétrie (incluant aussi les rotations impropres) des polygones réguliers à n cotés en trois dimensions.

Groupes D_{nh} . Il s'agit des groupes composés par les éléments de D_n plus un miroir σ_h .

Groupes cubiques. Il y a cinq groupes dit cubiques. Ces groupes ont une importance fondamentale en physique du solide puisque beaucoup de solides cristallins ont un des ces groupes comme groupe de symétrie ponctuelle de rotations. Commençons par le groupe T . Il s'agit du groupe des rotations propres de symétrie d'un tétraèdre par rapport à son centre géométrique. Le tétraèdre est représenté en Figure 5.2. Nous voyons qu'il est inscrit dans un cube, ce qui explique le nom de cette catégorie de groupes. Nous pouvons imaginer que les vertex du tétraèdre sont quatre atomes qui constituent la cellule fondamentale d'un cristal (le diamant par exemple). Les six arêtes du tétraèdre sont les diagonales des faces du cube. Les rotations qui laissent le tétraèdre invariant sont l'identité E ; quatre rotations de $2\pi/3$ autour des axes $\hat{e}_1 = 3^{-1/2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$, $\hat{e}_2 = 3^{-1/2}(\hat{x} - \hat{y} - \hat{z})$, $\hat{e}_3 = 3^{-1/2}(-\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})$, et $\hat{e}_4 = 3^{-1/2}(-\hat{x} - \hat{y} + \hat{z})$; les inverses de ces quatre rotations, qui correspondent aussi à des rotations de $4\pi/3$; et trois rotations de π autour des axes $\hat{x}$, $\hat{y}$, et $\hat{z}$. Typiquement, on indique la composition de ce groupe par

$$T = \{E, 4C_3, 4C_3^2, 3C_2\},$$

où nous avons souligné la structure en classes. Le deuxième groupe cubique est T_h . Il est généré par les éléments de T plus l'inversion i . Sa structure est

$$T_h = \{E, 4C_3, 4C_3^2, 3C_2, i, 4S_6^{-1}, 4S_6^5, 3\sigma_h\},$$

où $S_6^{-1} = iC_3$, $S_6^5 = iC_3^2$, et $\sigma_h = iC_2$. Remarquez que le tétraèdre n'est pas invariant par toutes les opérations de T_h . Le groupe T_d , par contre, est le groupe des symétries, propres et impropres,

du tétraèdre, et il décrit la symétrie de beaucoup de solides cristallins. Il contient les éléments de T plus six plans miroir diédraux qui bissectent les plans $(\hat{y}, \hat{z})$, $(\hat{z}, \hat{x})$, $(\hat{x}, \hat{y})$, respectivement ; plus six rotations impropres S_4 , autour des axes $\hat{x}$, $\hat{y}$, et $\hat{z}$. Ces nouvelles opérations forment les classes $6\sigma_d$ et $6S_4$. Puisque ces nouvelles opérations peuvent faire changer de signe aux axes $\hat{e}_j$, ($j = 1, \dots, 4$), les opérations C_3 et C_3^2 appartiennent maintenant à la même classe, contrairement au groupe T . La structure en classes du groupe T_d est donc

$$T_d = \{E, 8C_3, 3C_2, 6\sigma_d, 6S_4\}.$$

Le groupe O est le groupe de rotations propres qui laissent un cube invariant. Ces opérations sont l'identité E ; des rotations C_3 autour des axes $\hat{e}_j$, ($j = 1, \dots, 4$) ; des rotations C_2 autour des axes $\hat{x}$, $\hat{y}$, et $\hat{z}$; des rotations C_2 autour des axes $(\hat{x} + \hat{y})/\sqrt{2}$, $(\hat{x} - \hat{y})/\sqrt{2}$, $(\hat{y} + \hat{z})/\sqrt{2}$, $(\hat{y} - \hat{z})/\sqrt{2}$, $(\hat{z} + \hat{x})/\sqrt{2}$, et $(\hat{z} - \hat{x})/\sqrt{2}$; des rotations C_4 autour des axes $\hat{x}$, $\hat{y}$, et $\hat{z}$. Ces dernières génèrent évidemment aussi les $C_2 = C_4^2$, mais ne sont pas dans la même classe. La structure en classes est donc

$$O = \{E, 8C_3, 3C_2, 6C'_2, 6C_4\}.$$

Nous concluons cette liste par le groupe O_h généré par les éléments du groupe O plus l'inversion i . C'est le groupe complet (rotations propres et impropres) des symétries d'un cube. Puisque i commute avec toutes les autres opérations, la structure en classes est dédoublé par rapport à la structure en classes de O :

$$O_h = \{E, 8C_3, 3C_2, 6C'_2, 6C_4, i, 8S_6, 3\sigma_h, 6\sigma_d, 6S_4\}.$$

Les représentations irréductibles et les tables des caractères de tous ces groupes se trouvent dans la plupart des ouvrages sur les applications à la physique de la théorie des groupes.

Nous concluons ce chapitre par l'énonciation d'un théorème fondamental en physique du solide. C'est la *restriction cristallographique*.

Théorème (restriction cristallographique). Dans un solide cristallin périodique en trois dimensions, les seules rotations propres de symétrie ponctuelle possibles sont des C_n avec $n = 2, 3, 4$, et 6 .

Ce théorème est très important puisque il limite les opérations de symétrie ponctuelle possibles à ces rotations, les miroirs, et les rotations impropres générées par ces deux. Nous ne donnons pas ici la preuve de ce théorème, qui découle de la périodicité du cristal dans les trois dimensions. Nous remarquons toutefois qu'une conséquence importante de ce théorème est que pour un solide cristallin, seul 32 groupes de symétrie ponctuelle sont possibles. C'est les 32 groupes ponctuels. Nous les indiquons dans la table qui suit.

C_n	$n = 1, 2, 3, 4, 6$
C_{nh}	$n = 1, 2, 3, 4, 6$
C_{nv}	$n = 2, 3, 4, 6$
S_n	$n = 2, 4, 6$
D_n	$n = 2, 3, 4, 6$
D_{nh}	$n = 2, 3, 4, 6$
D_{nd}	$n = 2, 3$
T	
T_d	
T_h	
O	
O_h	

TABLE 5.1 – Les 32 groupes ponctuels de symétrie des cristaux périodiques.

Chapitre 6

Théories des perturbations

Lorsqu'il s'avère impossible de calculer en pratique les états et les énergies propres de l'hamiltonien qui régit un problème, il est d'usage de recourir à des techniques d'approximation. Celles-ci diffèrent suivant que l'on considère ou non une dépendance temporelle, suivant qu'il y ait ou non une dégénérescence des états propres, mais aussi en fonction de la pertinence de l'approximation cherchée et de la puissance de calcul dont on dispose...

6.1 Théorie des perturbations indépendantes du temps

On considère un problème physique régit par un hamiltonien $\hat{H}$ que l'on décompose sous la forme $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ où $\hat{H}_0$ est un hamiltonien dont les énergies propres et les états propres sont connues, et le terme complémentaire $\hat{V}$ est traité comme une *perturbation* du système.

6.1.1 Cas non dégénéré :

Par la suite on notera $|\phi_n\rangle$ la base des états propres connus de $\hat{H}_0$ et ϵ_n les énergies propres associées. Le but de cette section est d'établir des techniques permettant de déterminer les énergies propres de l'hamiltonien total $\hat{H}$ et de comparer leur variation par rapport aux énergies propres de $\hat{H}_0$. Pour des perturbations suffisamment petites il est raisonnable de penser que les états propres $|\psi_n\rangle$ de $\hat{H}$ seront "proches" de $|\phi_n\rangle$, et les énergies associées E_n , proches de ϵ_n .

On considère en fait ici un problème plus général en introduisant un paramètre $\lambda \in \mathbb{R}$ tel que $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}$, et nous étudions la limite de ce problème lorsque λ tend vers 0 (i.e. nous nous focalisons sur de très petites variations). Dans la limite de très faibles λ la solution pourra certainement être décomposée en puissances de λ :

$$|\psi_n\rangle = |\phi_n\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \quad (6.1)$$

$$E_n = \epsilon_n + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots \quad (6.2)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit ainsi :

$$\begin{aligned} (\hat{H}_0 + \hat{V}) \left(|\phi_n\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \right) \\ = (\epsilon_n + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots) \left(|\phi_n\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \right) \end{aligned} \quad (6.3)$$

Noter que si le rayon de convergence de ces séries est supérieur ou égal à 1 on aura une bonne approximation du problème pour $\lambda = 1$, i.e. pour notre problème initial. On choisit la normalisation de la base $|\psi_n\rangle$ pour toute valeur de λ en imposant $\langle\phi_n|\psi_n\rangle = 1$, ce qui revient à imposer

$$\langle\phi_n|\psi_n^{(j)}\rangle = 0, \quad (6.4)$$

pour tout $j \in \mathbb{N}$, en particulier les états $|\psi_n\rangle$ ne sont pas orthonormaux.

L'équation 6.3 doit être vérifiée à chaque ordre en λ :

1. A l'ordre 0, on a :

$$\hat{H}_0 |\phi_n\rangle = \epsilon_n |\phi_n\rangle,$$

2. A l'ordre 1 :

$$\hat{H}_0 |\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{V} |\phi_n\rangle = \epsilon_n |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |\phi_n\rangle, \quad (6.5)$$

ce qui donne, si on fait le produit scalaire avec $|\phi_n\rangle$:

$$\underbrace{\langle\phi_n|\hat{H}_0|\psi_n^{(k+1)}\rangle}_{=0} + \underbrace{\langle\phi_n|\hat{V}|\phi_n\rangle}_{=1} = \epsilon_n \underbrace{\langle\phi_n|\psi_n^{(1)}\rangle}_{=0} + E_n^{(1)} \underbrace{\langle\phi_n|\phi_n\rangle}_{=1}.$$

En d'autres termes :

$$\langle\phi_n|\hat{V}|\phi_n\rangle = E_n^{(1)}. \quad (6.6)$$

3. A l'ordre $k \geq 2$ quelconque :

$$\hat{H}_0 |\psi_n^{(k)}\rangle + \hat{V} |\psi_n^{(k-1)}\rangle = \epsilon_n |\psi_n^{(k)}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n^{(k-1)}\rangle + \dots + E_n^{(k-1)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(k)} |\psi_n\rangle,$$

et une fois le produit scalaire avec $|\psi_n\rangle$ effectué, on obtient :

$$E_n^{(k)} = \langle\phi_n|\hat{V}|\psi_n^{(k-1)}\rangle.$$

Nous savons donc comment déterminer à n fixé, les énergies $E_n^{(1)}, \dots, E_n^{(k)}$, une fois les $|\psi_n^{(1)}\rangle, \dots, |\psi_n^{(k-1)}\rangle$ connus. Encore faut-il pouvoir déterminer $|\psi_n^{(k)}\rangle$ à partir de $|\psi_n^{(1)}\rangle, \dots, |\psi_n^{(k-1)}\rangle$. Pour ce faire on utilise la condition 6.4 : si on connaît la projection de $|\psi_n^{(k)}\rangle$ sur tous les ϕ_m pour $m \neq n$ on accède à $|\psi_n^{(k)}\rangle$. Pour ce faire on présente ici deux approches : la théorie de Rayleigh-Schrödinger, et celle de Brillouin-Wigner.

La théorie de Rayleigh-Schrödinger :

On a :

$$\begin{aligned} \langle\phi_m|\hat{H}_0|\psi_n^{(k)}\rangle + \langle\phi_m|\hat{V}|\psi_n^{(k-1)}\rangle \\ = \epsilon_n \langle\phi_m|\psi_n^{(k)}\rangle + E_n^{(1)} \langle\phi_m|\psi_n^{(k-1)}\rangle + \dots + E_n^{(k)} \langle\phi_m|\phi_n\rangle, \end{aligned}$$

ce qui donne :

$$\begin{aligned} \epsilon_m \langle\phi_m|\psi_n^{(k)}\rangle + \langle\phi_m|\hat{V}|\psi_n^{(k-1)}\rangle \\ = \epsilon_n \langle\phi_m|\psi_n^{(k)}\rangle + E_n^{(1)} \langle\phi_m|\psi_n^{(k-1)}\rangle + \dots + E_n^{(k-1)} \langle\phi_m|\psi_n^{(1)}\rangle. \end{aligned}$$

Ainsi :

$$\langle \phi_m | \psi_n^{(k)} \rangle = \frac{1}{\epsilon_n - \epsilon_m} \left(\langle \phi_m | \hat{V} | \psi_n^{(k-1)} \rangle - E_n^{(1)} \langle \phi_m | \psi_n^{(k-1)} \rangle - \dots - E_n^{(k-1)} \langle \phi_m | \psi_n^{(1)} \rangle \right)$$

et on remarque que $|\psi_n^{(k)}\rangle$ est entièrement déterminé par les valeurs de $E_n^{(1)}, \dots, E_n^{(k-1)}$ et par les états $|\psi_n^{(1)}\rangle, \dots, |\psi_n^{(k-1)}\rangle$. Afin de fixer les idées, on présente le calcul à l'ordre 2 : on doit déterminer $E_n^{(1)}$ et $\psi_n^{(1)}$. L'approximation de E_n au premier ordre est donnée par 6.6, il faut encore déterminer $\psi_n^{(1)}$. On fait le produit scalaire de l'équation 6.5 avec $|\psi_m\rangle$, il vient :

$$\langle \phi_m | \hat{H}_0 | \psi_m^{(1)} \rangle + \langle \phi_m | \hat{V} | \phi_n \rangle = \epsilon_n \langle \phi_m | \psi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(1)} \langle \phi_m | \phi_n \rangle,$$

d'où

$$\langle \phi_m | \psi_n^{(1)} \rangle = \frac{\langle \phi_m | \hat{V} | \phi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m}.$$

Ainsi,

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &= |\phi_n\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda) \\ &= |\phi_n\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi_m | \hat{V} | \phi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} |\phi_m\rangle + \mathcal{O}(\lambda), \end{aligned}$$

Ce qui nous permet d'accéder à $E_n^{(2)}$:

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \langle \phi_n | \hat{V} | \psi_n^{(1)} \rangle \\ &= \sum_m \langle \phi_n | \hat{V} | \phi_m \rangle \langle \phi_m | \psi_n^{(1)} \rangle \\ &= \sum_{m \neq n} \langle \phi_n | \hat{V} | \phi_m \rangle \langle \phi_m | \psi_n^{(1)} \rangle, \end{aligned}$$

d'où

$$E^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \phi_m | \hat{V} | \phi_n \rangle|^2}{\epsilon_n - \epsilon_m}.$$

Remarque 6.1.1. 1. Si $|\phi_n\rangle$ est le fondamental alors $\epsilon_n - \epsilon_m$ est toujours strictement négatif (puisque l'on a supposé les états non dégénérés), ainsi l'énergie du fondamental est toujours abaissée par la correction à l'ordre 2.

2. La présence d'un dénominateur en $\epsilon_n - \epsilon_m$ exclut immédiatement l'utilisation d'une telle méthode dans le cas d'un niveau dégénéré.

Comme annoncé précédemment les états $|\psi_n\rangle$ ainsi obtenus ne sont pas orthonormés. On utilise 6.2 :

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1 + \sum_{k,l=1}^{\infty} \lambda^{k+l} \langle \psi_n^{(k)} | \psi_n^{(l)} \rangle.$$

Autrement dit la norme entraîne toujours une correction d'ordre supérieur en λ . En particulier le premier terme est d'ordre 2 et vaut :

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1 + \lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_n^{(k)} | \psi_m^{(l)} \rangle|^2}{(\epsilon_n - \epsilon_m)^2}.$$

Attardons-nous sur les condition de validité d'une telle méthode. Comme annoncé au début de cette section, il faut que le rayon de convergence de la série de l'énergie soit supérieur ou égal

à 1, mais il s'avère impossible de vérifier cette condition puisque la série n'est pas explicitement déterminée. Afin de palier à ce problème on impose que le coefficient du terme λ^2 soit petit par rapport au coefficient en λ . Désignons par Δ la différence entre ϵ_n et le niveau le plus proche en énergie, on a :

$$\begin{aligned}
 |E_n^{(2)}| &= \left| \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \phi_m | \hat{V} | \phi_n \rangle|^2}{(\epsilon_n - \epsilon_m)} \right| \\
 &\leq \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \phi_m | \hat{V} | \phi_n \rangle|^2}{(\epsilon_n - \epsilon_m)} \\
 &\leq \frac{1}{\Delta} \sum_{m \neq n} |\langle \phi_m | \hat{V} | \phi_n \rangle|^2 \\
 &= \frac{1}{\Delta} \left(\sum_m \langle \phi_m | \hat{V} | \phi_n \rangle \langle \phi_m | \hat{V} | \phi_n \rangle - |\langle \phi_n | \hat{V} | \phi_n \rangle|^2 \right) \\
 &= \frac{1}{\Delta} \left(\sum_m \langle \phi_n | \hat{V}^2 | \phi_n \rangle - \langle \phi_n | \hat{V} | \phi_n \rangle^2 \right).
 \end{aligned}$$

La condition $|E_n^{(2)}| \ll |E_n^{(1)}|$ est satisfaite dès lors que :

$$\left| \frac{\langle \phi_n | \hat{V}^2 | \phi_n \rangle}{\langle \phi_n | \hat{V} | \phi_n \rangle} - \langle \phi_n | \hat{V} | \phi_n \rangle \right| \ll \Delta.$$

Une condition plus restrictive mais également plus aisée à vérifier serait d'imposer que les éléments de la matrice des perturbations soient faibles par rapport à l'écart entre les niveaux, autrement dit on impose :

$$\left| \frac{\langle \phi_m | \hat{V} | \phi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \right| \ll 1.$$

Exemple 6.1.2. Potentiel d'une molécule diatomique

L'hamiltonien du système est donné par $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ avec

$$\begin{cases} \hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2} + \frac{\hat{x}^2}{2}, \\ \hat{V} = c\hat{x}^3 + q\hat{x}^4, \end{cases}$$

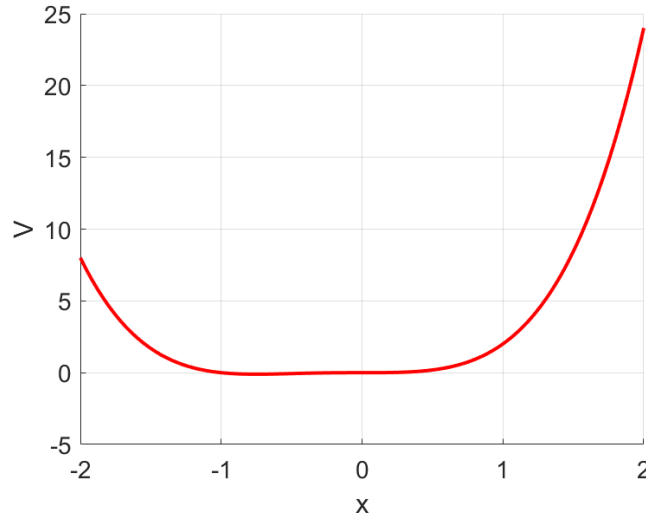


FIGURE 6.1 – Correction au potentiel

Les énergies et états propres de $\hat{H}_0$ du système sont déjà connus, en particulier $\epsilon_n = (n + \frac{1}{2})$. L'objectif est de déterminer à n fixé les $E_n^{(k)}$. Par exemple :

$$E_n^{(1)} = \langle n | c\hat{x}^3 + q\hat{x}^4 | n \rangle.$$

On introduit les opérateurs création et annihilation de telle sorte que $\hat{x} = \hat{a}^\dagger + \hat{a}$. On remarque d'emblée que le terme $c\hat{x}^3$ ne contribue pas puisque seuls les termes avec le même nombre de $\hat{a}$ et $\hat{a}^\dagger$ donnent lieu à des coefficients non nuls. Par ailleurs, le graphique 6.1.2 nous indique que le coefficient q est nécessairement négatif, et :

$$\begin{aligned} \hat{x}^4 &= (\hat{a}^\dagger + \hat{a})^4 = \left((\hat{a}^\dagger)^2 + \hat{a}^\dagger \hat{a} + \hat{a} \hat{a}^\dagger + \hat{a}^2 \right)^2 \\ &= (\hat{a}^\dagger)^4 + (\hat{a}^\dagger)^2 \hat{a}^2 + (\hat{a}^\dagger)^3 \hat{a} + (\hat{a}^\dagger)^2 \hat{a} \hat{a}^\dagger \\ &\quad + \hat{a}^2 (\hat{a}^\dagger)^2 + \hat{a}^4 \hat{a}^2 \hat{a}^\dagger \hat{a} + \hat{a}^3 \hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger \hat{a} (\hat{a}^\dagger)^2 \\ &\quad + \hat{a}^\dagger \hat{a}^3 + \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a}^\dagger \hat{a} + \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a} \hat{a}^\dagger + \hat{a} (\hat{a}^\dagger)^3 \\ &\quad + \hat{a} \hat{a}^\dagger \hat{a}^2 + \hat{a} \hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger \hat{a} + \hat{a} \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a}^\dagger \\ &= (\hat{a}^\dagger)^2 \hat{a}^2 + \hat{a}^2 (\hat{a}^\dagger)^2 + \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a} \hat{a}^\dagger + \hat{a} \hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger \hat{a} + \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a}^\dagger \hat{a} + \hat{a} \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a}^\dagger, \end{aligned}$$

où la dernière égalité est obtenue en utilisant la remarque précédente sur les termes qui contribuent de manière non triviale. Rappelons que

$$\begin{cases} \hat{a} |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle, \\ \hat{a}^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle, \end{cases}$$

ce qui donne

$$\begin{aligned} \langle n | (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^4 | n \rangle &= \langle n | (\hat{a}^\dagger)^2 \hat{a}^2 | n \rangle + \langle n | \hat{a}^2 (\hat{a}^\dagger)^2 | n \rangle + \langle n | \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a} \hat{a}^\dagger | n \rangle + \langle n | \hat{a} \hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger \hat{a} | n \rangle + \langle n | \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a}^\dagger \hat{a} | n \rangle + \langle n | \hat{a} \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a}^\dagger | n \rangle \\ &= (\sqrt{n})^2 (\sqrt{n-1})^2 \langle n-2 | n-2 \rangle + (\sqrt{n-1})^2 (\sqrt{n})^2 \langle n-2 | n-2 \rangle \\ &\quad + (\sqrt{n-1})^2 (\sqrt{n})^2 \langle n+2 | n+2 \rangle + 2\sqrt{n-2}\sqrt{n-1}\sqrt{n}\sqrt{n+1} \langle n | n \rangle + (\sqrt{n-1})^2 (\sqrt{n+1})^2 \langle n | n \rangle \\ &= 6 \left(n^2 + n - \frac{1}{2} \right) + \mathcal{O}(). \end{aligned}$$

On remarque d'emblée que la correction en énergie est négative et que lorsque n augmente, le potentiel augmente également, ainsi les niveaux d'énergie se rapprochent lorsque n augmente.

La théorie de Brillouin-Wigner :

Les limites pratiques de la méthode précédente apparaissent très clairement dans l'exemple précédent et dans les exercices de séries : à l'exception des cas très particuliers, les calculs à des ordres supérieurs à l'ordre 2 s'avèrent très vite beaucoup trop compliqués. La théorie de Brillouin-Wigner propose une alternative à cette technique, en traitant les composantes $\langle \phi_m | \psi_n \rangle$, avec $m \neq n$, comme des $\mathcal{O}(\lambda)$. Ce choix semble raisonnable puisque les composantes $\langle \phi_m | \psi_n \rangle$ deviennent arbitrairement petites lorsque λ tend vers 0. On part donc de l'équation de Schrödinger pour un état propre $|\psi_n\rangle$:

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}) |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle. \quad (6.7)$$

En utilisant 6.4, on remarque qu'un tel état se décompose sur la base non perturbée :

$$|\psi_n\rangle = |\phi_n\rangle + \sum_{m \neq n} |\phi_m\rangle \langle \phi_m | \psi_n \rangle.$$

On fait le produit scalaire de 6.7 par $\langle \phi_m |$:

$$\begin{aligned} \langle \phi_m | (\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}) |\psi_n\rangle &= E_n \langle \phi_m | \psi_n \rangle \\ \implies (E_n - \epsilon_m) \langle \phi_m | \psi_n \rangle &= \lambda \langle \phi_m | \hat{V} | \psi_n \rangle. \end{aligned}$$

On obtient ainsi une expression de $|\psi_n\rangle$ dans la base non perturbée :

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &= |\phi_n\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} |\phi_m\rangle \frac{\langle \phi_m | \hat{V} | \psi_n \rangle}{E_n - \epsilon_m}, \\ &= |\phi_n\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} |\phi_m\rangle \frac{\langle \phi_m | \hat{V} | \phi_n \rangle}{E_n - \epsilon_m} + \lambda^2 \sum_{m \neq n, j \neq n} |\phi_m\rangle \frac{\langle \phi_m | \hat{V} | \phi_n \rangle}{E_n - \epsilon_m} \frac{\langle \phi_j | \hat{V} | \phi_n \rangle}{E_n - \epsilon_j} + \dots, \end{aligned}$$

ce qui permet d'obtenir une expression pour l'énergie à un ordre arbitraire. Il suffit en effet de projeter l'équation 6.7 suivant sur l'état $|\psi_n\rangle$:

$$\begin{aligned} \langle \phi_n | (\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}) |\psi_n\rangle &= E_n \langle \phi_n | \psi_n \rangle \\ \implies (E_n - \epsilon_n) &= \lambda \langle \phi_n | \hat{V} | \psi_n \rangle, \end{aligned}$$

et de combiner cette expression avec l'écriture de $|\phi_n\rangle$ dans la base non dégénérée :

$$\begin{aligned} E_n &= \epsilon_n + \lambda \langle \phi_n | \lambda \hat{V} | \psi_n \rangle + \lambda^2 \sum_{m \neq n} \langle \phi_n | \hat{V} | \phi_m \rangle \frac{1}{E_n - \epsilon_m} \langle \phi_m | \hat{V} | \phi_n \rangle \\ &\quad + \lambda^3 \sum_{m \neq n, j \neq n} \langle \phi_n | \hat{V} | \phi_m \rangle \frac{1}{E_n - \epsilon_m} \langle \phi_m | \hat{V} | \phi_j \rangle \frac{1}{E_n - \epsilon_j} \langle \phi_j | \hat{V} | \phi_n \rangle + \dots. \end{aligned}$$

Remarque 6.1.3. 1. Si on tronque l'expression de E_n à un ordre donné la solution coïncide avec celle donnée par la théorie de Rayleigh-Schrödinger, des exemples sont donnés en séries,

2. A un ordre donné on remarque que l'expression de l'énergie contient ici tous les termes d'ordre supérieur, ce qui donne une meilleure approximation que le résultat obtenu par la théorie de Rayleigh-Schrödinger.

6.1.2 Cas dégénéré :

Comme mentionné ci-avant, la théorie de Rayleigh-Schrödinger est mise en échec dès lors que $\hat{H}_0$ admet une valeur propre ϵ_n dégénérée, à cause de la présence dans l'expression de E_n d'un terme en $\frac{1}{\epsilon_n - \epsilon_m}$ pour tout $m \neq n$. Afin de résoudre ce problème, constatons que les états dégénérés associés à une énergie ϵ_n forment un sous-espace vectoriel fini de l'espace de Hilbert, disons que ce sous-espace est engendré par des états propres $|\phi_{n_i}\rangle$, pour $i \in \{1, \dots, k\}$ de H_0 , que l'on choisit orthonormaux. Les termes problématiques dans l'expression de $\psi_n^{(1)}$ sont donc de la forme $\frac{\langle \phi_{n_i} | \hat{V} | \phi_{n_j} \rangle}{\epsilon_{n_i} - \epsilon_{n_j}}$, avec $i \neq j$. Autrement dit si on arrive à diagonaliser $\hat{V}$ dans la base des états $|\phi_{n_i}\rangle$, le problème disparaît.

Calcul au premier ordre :

Les états propres du problème perturbé se décomposent donc a priori dans la base des états non perturbés sous la forme :

$$|\psi_n\rangle = \sum_{j=1}^k \underbrace{\langle \phi_{n_j} | \psi_n \rangle}_{\mathcal{O}()} |\phi_{n_j}\rangle + \sum_{m \neq n} \underbrace{\langle \phi_m | \psi_n \rangle}_{\mathcal{O}(\lambda)} |\phi_m\rangle.$$

On adopte dès à présent et pour le reste de cette section la notation $|\phi_m\rangle$ pour désigner les états propres de H_0 qui ne correspondent pas à la valeur propre ϵ_m . Si on projette l'équation de Schrödinger pour l'état propre ψ_n du problème perturbé sur un état propre dégénéré $\langle \phi_{n_i} |$ du problème non perturbé on trouve :

$$(E_n - \epsilon_n) \langle \phi_{n_i} | \psi_n \rangle = \lambda \sum_j \langle \phi_{n_i} | \hat{V} | \phi_{n_j} \rangle \langle \phi_{n_j} | \psi_n \rangle + \lambda \sum_{m \neq n_j} \langle \phi_{n_i} | \hat{V} | \phi_m \rangle \langle \phi_m | \psi_n \rangle, \quad (6.8)$$

ce qui donne l'expression suivante au premier ordre en λ :

$$(E_n - \epsilon_n) \langle \phi_{n_i} | \psi_n \rangle = \lambda \sum_j \langle \phi_{n_i} | \hat{V} | \phi_{n_j} \rangle \langle \phi_{n_j} | \psi_n \rangle + \mathcal{O}(\lambda). \quad (6.9)$$

Notons que résoudre ce système de k équations revient, comme annoncé en introduction, à un problème de diagonalisation matricielle. En effet, si on introduit $\mathbf{u}$, le vecteur de composantes $(\langle \phi_{n_i} | \psi_n \rangle)$, et $M^{(1)}$, la matrice $(k \times k)$ de composantes $M_{ij}^{(1)} = \lambda \langle \phi_{n_i} | \hat{V} | \phi_{n_j} \rangle$, le problème 6.9 se réécrit sous la forme :

$$M^{(1)} \mathbf{u} = (E_n - \epsilon_n) \mathbf{u}.$$

Soient $E_{n,i}^{(1)}$ les k valeurs propres de $M^{(1)}$, et $\mathbf{u}^i$ les vecteurs propres associés on a :

$$\begin{cases} E_{n,i} = \epsilon_n + E_{n,i}^{(1)} \sim \mathcal{O}(\lambda), \\ u_j^i = \langle \phi_{n_j} | \psi_{n,i} \rangle \sim \mathcal{O}(), \end{cases}$$

où les $|\psi_{n,i}\rangle$, avec $i \in \{1, \dots, k\}$, forment une base du sous-espace des états dégénérés d'énergie ϵ_n , telle que $\hat{V}$ est diagonal dans cette base, i.e. pour tout $i, j \in \{1, \dots, k\}$:

$$\langle \psi_{n,i} | \hat{V} | \psi_{n,j} \rangle = E_{n,i} \delta_{ij}.$$

Remarque 6.1.4. 1. Si on écrit explicitement l'équation aux valeurs propres pour la valeur propre $E_{n,i}^{(1)}$ on a, pour $l \in \{1, \dots, k\}$:

$$\sum_{j=1}^k \lambda \langle \phi_{n_l} | \hat{V} | \phi_{n_j} \rangle \langle \phi_{n_j} | \psi_{n,i} \rangle = (E_{n,i} - \epsilon_n) \langle \phi_{n_l} | \psi_{n,i} \rangle.$$

Il apparaît donc clairement qu'en général $E_{n,i}^{(1)} \neq \langle \phi_{n_i} | \hat{V} | \phi_{n_i} \rangle$.

2. En général une perturbation permet de *lever une dégénérescence*, i.e. d'obtenir des corrections en énergie $E_{n,i}^{(1)}$ qui sont toutes différentes. Les dégénérescences qui subsisteraient seront en fait dues à des symétries intrinsèques, i.e, directement reliées à la physique du problème.
3. Noter que dans le cadre d'une théorie de la perturbation d'un système physique non dégénéré la perturbation apparaît à l'ordre 1 en λ alors qu'ici elle apparaît dès l'ordre 0.
4. On est donc parti d'un système décrit par un hamiltonien $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ où :

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & \cdots & & & & \\ \epsilon_0 & 0 & & & & & \\ 0 & \epsilon_1 & \ddots & & & & \\ \vdots & 0 & \epsilon_2 & & & & \\ & & \ddots & \ddots & & & \\ & & & \epsilon_n & & & \\ & & & & \ddots & & \\ & & & & & \epsilon_n & \\ & & & & & & \epsilon_{n+1} \\ & & & & & & \ddots \end{pmatrix}$$

Une perturbation au premier ordre en λ revient donc à diagonaliser le bloc I , par contre, à l'ordre 2 et au delà, on ne peut plus négliger la contribution des blocs A , B , C et D .

Calcul aux ordres supérieurs :

On part du problème 6.8 :

$$(E_n - \epsilon_n) \langle \phi_{n_i} | \psi_n \rangle = \lambda \sum_j \langle \phi_{n_i} | \hat{V} | \phi_{n_j} \rangle \langle \phi_{n_j} | \psi_n \rangle + \lambda \sum_{m \neq n_j} \langle \phi_{n_i} | \hat{V} | \phi_m \rangle \langle \phi_m | \psi_n \rangle,$$

Considérons également la projection de l'équation de Schrödinger sur un état propre $|\psi_m\rangle$ de $\hat{H}_0$ ne correspondant pas à l'énergie propre ϵ_n , on a

$$(E_n - \epsilon_m) \langle \phi_m | \psi_n \rangle = \lambda \langle \phi_m | \hat{V} | \psi_n \rangle$$

i.e. :

$$\langle \phi_m | \psi_n \rangle = \lambda \frac{\langle \phi_m | \hat{V} | \psi_n \rangle}{E_n - \epsilon_m},$$

avec $E_n = \epsilon_n + \mathcal{O}(\lambda)$. Par ailleurs l'orthonormalité de la famille $\{|\psi_{n_i}\rangle\}_{i=1}^k$ nous permet d'écrire :

$$|\psi_n\rangle = \mathbb{1} |\psi_n\rangle = \left(\sum_{j=1}^k |\phi_{n_j}\rangle \langle \phi_{n_j} | \sum_m |\psi_m\rangle \langle \psi_m| \right) |\psi_n\rangle = \sum_{j=1}^k |\phi_{n_j}\rangle \langle \phi_{n_j} | \psi_n \rangle + \mathcal{O}(\lambda).$$

Ainsi

$$\langle \phi_m | \psi_n \rangle = \lambda \sum_{j=1}^k \frac{\langle \phi_m | \hat{V} | \phi_{n_j} \rangle \langle \phi_{n_j} | \psi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} + \mathcal{O}(\lambda).$$

On injecte cette expression dans l'équation 6.8, il vient :

$$(E_n - \epsilon_n) \langle \phi_{n_j} | \psi_n \rangle = \lambda \sum_{j=1}^k \langle \phi_{n_i} | \hat{V} | \phi_{n_j} \rangle \langle \phi_{n_j} | \psi_n \rangle \quad (6.10)$$

$$+ \lambda^2 \sum_{j=1}^k \sum_m \frac{1}{\epsilon_n - \epsilon_m} \langle \phi_{n_i} | \hat{V} | \phi_m \rangle \langle \phi_m | \hat{V} | \phi_{n_j} \rangle \langle \phi_{n_j} | \psi_m \rangle. \quad (6.11)$$

Comme précédemment on se ramène à un problème aux valeurs propres en introduisant la matrice $M^{(2)}$ qui est une matrice $(k \times k)$ de composantes :

$$M_{ij}^{(2)} = \lambda \langle \phi_{n_i} | \hat{V} | \phi_{n_j} \rangle + \lambda^2 \sum_m \frac{1}{\epsilon_n - \epsilon_m} \langle \phi_{n_i} | \hat{V} | \phi_m \rangle \langle \phi_m | \hat{V} | \phi_{n_j} \rangle.$$

Si on note $E_{n,i}^{(2)}$ les k valeurs propres de $M^{(2)}$, et $\mathbf{v}^i$ les vecteurs propres associés on a cette fois :

$$\begin{cases} E_{n,i} = \epsilon_n + E_{n,i}^{(2)} \sim \mathcal{O}(\lambda), \\ v_j^i = \langle \phi_{n_j} | \psi_{n,i} \rangle \sim \mathcal{O}(1) + \mathcal{O}(\lambda), \end{cases}$$

où les $|\psi_{n,i}\rangle$, avec $i \in \{1, \dots, k\}$, forment une base du sous-espace des états dégénérés d'énergie ϵ_n , telle que $\hat{V}$ est diagonal dans cette base, i.e. pour tout $i, j \in \{1, \dots, k\}$:

$$\langle \psi_{n,i} | \hat{V} | \psi_{n,j} \rangle = E_{n,i} \delta_{ij}.$$

Remarque 6.1.5. 1. Avec cette méthode, on doit directement calculer la perturbation à l'ordre désiré à partir de l'ordre 0 (contrairement à la théorie des perturbations non dégénérées qui est itérative).

2. Dans le cas de problèmes à une dimension, on n'a *jamais* dégénérescence si le potentiel diverge à l'infini, en particulier, dans ce cas, l'état fondamental est non dégénéré.

Exemple 6.1.6. Puits de potentiel carré en 2 dimensions : On considère une particule confinée dans une surface carrée de côté a . Le potentiel est nul dans la "boîte" et infini sur les "murs". Les énergies propres du système sont connues et de la forme $\epsilon_{p,q} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} (p^2 + q^2)$ avec p et $q \in \mathbb{N}^*$. Notons que l'état fondamental, noté $|1, 1\rangle$ et qui correspond au cas $p = 1 = q$ est non dégénéré, contrairement aux états $|1, 2\rangle$ et $|2, 1\rangle$, qui sont tous deux des états d'énergie $5 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$. Les fonctions d'ondes correspondantes sont données par :

$$\phi_{1,2}(x, y) = \frac{2}{a} \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{2\pi y}{a}\right),$$

$$\phi_{2,1}(x, y) = \frac{2}{a} \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{\pi y}{a}\right).$$

Afin de lever cette dégénérescence on introduit une perturbation correspondant à un potentiel $V(x, y) = -k(x^2 - y^2)$, avec k une constante positive. On cherche donc à diagonaliser la matrice :

$$M^{(1)} = \begin{pmatrix} \langle 1, 2 | \hat{V} | 1, 2 \rangle & \langle 1, 2 | \hat{V} | 2, 1 \rangle \\ \langle 2, 1 | \hat{V} | 1, 2 \rangle & \langle 2, 1 | \hat{V} | 2, 1 \rangle \end{pmatrix}.$$

Remarquons que les termes diagonaux sont nuls puisque le potentiel $\hat{V}$ est une fonction impaire en x et y (donc nulle après intégration). Il reste à déterminer les termes hors diagonale :

DIAGONAL
NULLE : V
plus impair!

$$\begin{aligned}
\langle 1, 2 | \hat{V} | 2, 1 \rangle &= -\frac{4k}{a^2} \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} dx \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} dy (x^2 - y^2) \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{\pi y}{a}\right) \sin\left(\frac{2\pi y}{a}\right) \\
&= -\frac{4k}{a^2} \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} dx \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} dy (x^2 - y^2) \frac{1}{4} (\cos(\beta x) + \cos(\gamma x)) (\cos(\gamma y) - \cos(\beta y)) \\
&= -\frac{1}{4} \frac{4k}{a^2} \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} dx \left(x^2 \left[\frac{\sin(\gamma y)}{\gamma} - \frac{\sin(\beta y)}{\beta} \right] - \left[\frac{y^2 \sin(\gamma y)}{\gamma} + \frac{2\gamma \sin(\gamma y)}{\gamma^2} - \frac{2 \sin(\gamma y)}{\gamma^3} \right] \right. \\
&\quad \left. + \left[\frac{y^2 \sin(\beta y)}{\beta} + \frac{2\beta \sin(\beta y)}{\beta^2} - \frac{2 \sin(\beta y)}{\beta^3} \right] \right) (\cos(\gamma x) + \cos(\beta x)) \Bigg|_{y=-\frac{a}{2}}^{y=\frac{a}{2}} \\
&= -\frac{16}{9\pi^2} k a^2 = -\Delta.
\end{aligned}$$

où l'on a utilisé $\beta = \frac{3\pi}{a}$ and $\gamma = \frac{\pi}{a}$ par souci de clarté.

Ainsi l'hamiltonien $\hat{H} = \begin{pmatrix} \epsilon & -\Delta \\ -\Delta & \epsilon \end{pmatrix}$ admet pour valeurs propres

$$\lambda_{\pm} = \frac{1}{2} (2\epsilon \pm \sqrt{4\Delta^2}) = \frac{1}{2} (2\epsilon \pm 2\Delta) = \epsilon \pm \Delta,$$

dans le sous-espace des états dégénérés, et les vecteurs propres associés sont donnés par $v_{\pm} = \begin{pmatrix} \epsilon \\ -\Delta - \lambda_{\pm} \end{pmatrix}$. Comme mentionné tout au long de ce chapitre, cette méthode reste valide tant que la perturbation est suffisamment faible pour que des niveaux d'énergie voisins ne se "recouvrent" pas, autrement dit les résultats établis ci-avant sont valides tant que $|\Delta| \ll \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$, i.e., tant que $1 \sim \frac{16}{9\pi^2} k a^2 \ll \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$, autrement dit il faut que $k \ll \frac{\hbar^2}{2ma^4}$.

6.2 Théorie des perturbations dépendantes du temps

Jusqu'à présent nous nous sommes intéressés à approximer les états propres et valeurs propres de systèmes décrits par des hamiltoniens indépendants du temps. Que ce passe-t-il quand on ne peut plus négliger la dépendance temporelle ?

On veut donc résoudre l'équation :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\phi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\phi(t)\rangle. \quad (6.12)$$

Noter qu'il s'agit d'une équation différentielle du premier ordre : d'après le théorème de Picard si l'état du système est connu à un instant donné alors on le connaît à chaque instant, ce qui permet l'introduction d'un opérateur d'évolution temporelle $\hat{U}(t, t_0)$ tel que

$$|\phi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\phi(t_0)\rangle. \quad (6.13)$$

Si l'hamiltonien est indépendant du temps, il est de la forme

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-i \frac{\hat{H}(t-t_0)}{\hbar}}, \quad (6.14)$$

lorsque la dépendance temporelle est explicite on ne peut plus utiliser une telle expression. Il faut reprendre à zéro le raisonnement qui nous a permis d'établir la forme précédente de l'hamiltonien.

L'opérateur d'évolution temporelle est obtenu par résolution du système :

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) = \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0), \\ \hat{U}(t_0, t_0) = \mathbb{1}. \end{cases} \quad (6.15)$$

Intégrons l'équation entre t_0 et t , il vient :

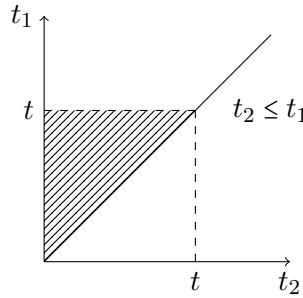
$$\begin{aligned} i\hbar \int_{t_0}^t dt_1 \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t_1, t_0) &= \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}(t_1) \hat{U}(t_1, t_0) \\ \implies i\hbar (\hat{U}(t, t_0) - \mathbb{1}) &= \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}(t_1) \hat{U}(t_1, t_0). \end{aligned}$$

Ainsi,

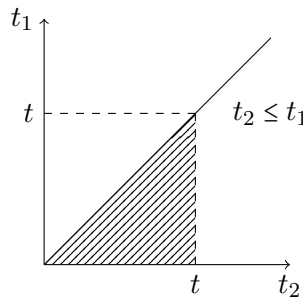
$$\begin{aligned} \hat{U}(t, t_0) &= \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}(t_1) \hat{U}(t_1, t_0) \\ &= \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}(t_1) + \left(-\frac{1}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) \hat{U}(t_2, t_0) \\ &= \mathbb{1} + \sum_{i=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^i \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \cdots \int_{t_0}^{t_{i-1}} dt_i \hat{H}(t_1) \cdots \hat{H}(t_i) \end{aligned}$$

Exemple 6.2.1. Intégrale sur un triangle

On veut calculer le terme $\int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2)$, autrement dit on cherche à déterminer l'aire de la partie hachurée dans la figure ci-après :



ce qui est strictement équivalent à déterminer l'aire de la partie hachurée de la figure qui suit (cela revient juste à effectuer un changement de variable $t_2 \mapsto t_1$ et réciproquement) :



Autrement dit :

$$\begin{aligned} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) &= \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_1}^t dt_2 \hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) \\ &= \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_2}^t dt_2 \hat{H}(t_2) \hat{H}(t_1), \end{aligned}$$

où la dernière égalité est obtenue à l'aide du changement de variable mentionné auparavant. On a donc :

$$\begin{aligned} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) &= \frac{1}{2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_1}^t dt_2 \hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) + \frac{1}{2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_1}^t dt_2 \hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) \\ &= \frac{1}{2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^t dt_2 (\hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) \mathcal{O}(-) + \hat{H}(t_2) \hat{H}(t_1) \mathcal{O}(-)) \\ &= \frac{1}{2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^t dt_2 \hat{T}(\hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2)). \end{aligned}$$

L'opérateur $\hat{T}$ introduit à la dernière égalité est appelé *t-ordonnée* ou encore *opérateur chronologique*. Pour $n = 2$:

$$\hat{T}(\hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2)) = \begin{cases} \hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) & \text{si } t_1 \geq t_2, \\ \hat{H}(t_2) \hat{H}(t_1) & \text{si } t_2 \geq t_1. \end{cases}$$

De manière générale pour un $n \in \mathbb{N}$ quelconque :

$$\hat{T}(\hat{H}(t_{\sigma(1)}) \cdots \hat{H}(t_{\sigma(n)})) = \hat{H}(t_1) \cdots \hat{H}(t_n) \text{ si } t_1 > \cdots > t_n,$$

où σ désigne une permutation de $\{1, \dots, n\}$. En d'autres termes, l'opérateur $\hat{T}$ remet dans l'ordre chronologique les opérateurs $\hat{H}(t_i)$ sur lesquels il agit. Cela permet de réécrire l'opérateur d'évolution temporelle sous la forme :

$$\hat{U}(t, t_0) = \mathbb{1} + \sum_{i=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \frac{1}{n!} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \cdots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \hat{T}(\hat{H}(t_1) \cdots \hat{H}(t_n)). \quad (6.16)$$

Noter la présence du facteur correctif $\frac{1}{n!}$ dû au fait que l'intégrale sur chacune des $n!$ combinaisons possibles des positions des t_i reste la même, puisque l'opérateur $\hat{T}$ a justement pour effet de toujours réarranger les t_i de manière à ce qu'ils retrouvent leur position initiale. Il est d'usage de condenser l'expression 6.16 sous la forme :

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{T}\left(e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}(t_1)}\right) \quad (6.17)$$

Remarque 6.2.2. 1. Si l'hamiltonien $\hat{H}$ est indépendant du temps alors nécessairement $[\hat{H}(t_i), \hat{H}(t_j)] = 0$ pour tout t_i, t_j , autrement dit l'opérateur $\hat{T}$ agit de manière triviale sur le produit $(\hat{H}(t_{\sigma(1)}) \cdots \hat{H}(t_{\sigma(n)}))$ quelle que soit la permutation σ de n -éléments considérée. En particulier :

$$\begin{aligned} \hat{U}(t, t_0) &= \mathbb{1} + \sum_{i=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \frac{1}{n!} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \cdots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \hat{T}(\hat{H}(t_1) \cdots \hat{H}(t_n)) \\ &= \mathbb{1} + \sum_{i=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \frac{1}{n!} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \cdots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \hat{H}(t_1) \cdots \hat{H}(t_n), \end{aligned}$$

ce qui donne en notation exponentielle $\hat{U}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}(t_1)}$. Par ailleurs, puisque $\hat{H}$ est indépendant du temps, $\int_{t_0}^t dt' \hat{H}(t') = \hat{H}(t - t_0)$, et l'opérateur d'évolution temporelle se réécrit sous la forme $\hat{U}(t, t_0) = \hat{T}\left(e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t-t_0)}\right)$. On retrouve donc bien l'expression 6.14.

2. De manière générale, rien ne garantit que $\hat{T}\left(e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}(t_1)}\right) = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}(t_1)}$. Il faut revenir l'expression non condensée 6.16 de $\hat{U}$ et calculer explicitement chaque terme du développement avant de les sommer. A moins de trouver une relation de récurrence entre

entre tous les termes, ce qui n'a aucune raison d'être, et d'obtenir de surcroît une série convergente, ce type de calcul s'avère complètement infaisable en pratique. On s'intéresse donc à des situations où on peut limiter le développement à quelques termes. Dans notre cas il s'agit de problèmes décrits par un hamiltonien de la forme :

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$$

où la perturbation est supposée faible devant $\hat{H}_0$. Regardons plus en détails ce que cela implique sur les différents termes de la somme 6.16. Par exemple pour $n = 2$, on a :

$$\hat{H}(t_1)\hat{H}(t_2) = (\hat{H}_0 + V)(\hat{H}_0 + V) = H_0^2 + 2\hat{H}_0\hat{V} + \hat{V}^2.$$

Le terme d'ordre $\hat{V}^2$ est donc généré par les termes d'ordre $\hat{V}^0$ et $\hat{V}^1$. Plus généralement, chaque terme d'ordre $\hat{V}^n$ dans le développement 6.16 est déterminé par les termes d'ordre $m < n$ du développement en $\hat{H}(t_i)$. Pour obtenir directement un développement en puissance de $\hat{V}(t)$ on doit changer de représentation, c'est tout l'enjeu du paragraphe suivant.

6.2.1 Point de vue d'interaction

Au cours des chapitres précédents nous avons déjà développé le formalisme de la mécanique quantique suivant les points de vue de Heisenberg et de Schrödinger, dans ce paragraphe nous introduisons une nouvelle représentation, appelée *représentation interaction*.

Commençons par quelques rappels :

1. Dans la représentation de Schrödinger, ce sont les états $|\phi_S(t)\rangle$ qui dépendent explicitement du temps. L'évolution est régie par l'équation suivante :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\phi_S(t)\rangle = \hat{H}(t) |\phi_S(t)\rangle.$$

Les observables sont ici des opérateurs fixés, leur dépendance temporelle, si elle existe, est intrinsèque et n'est pas régie par $\hat{H}$.

2. Si on adopte le point de vue de Heisenberg, la dépendance temporelle est cette fois transférée aux opérateurs. Les vecteurs d'états sont supposés fixés, et leur dépendance temporelle est intrinsèque. L'évolution du système au cours du temps est régie par :

$$\begin{cases} |\phi_H(t)\rangle = |\phi_S(t_0)\rangle, \\ \hat{O}_H(t) = \hat{U}_S^\dagger(t, t_0) \hat{O}_S(t) \hat{U}_S(t, t_0) \end{cases}$$

3. Si on combine ces deux définitions on retrouve $|\phi_H(t)\rangle = \hat{U}_S^\dagger(t, t_0) |\phi_S(t)\rangle$ ce qui conduit à :

$$\begin{aligned} \langle \phi_H(t) | \hat{O}_H(t) | \phi_H(t) \rangle &= \langle \phi_H(t) | \hat{U}_S^\dagger(t, t_0) \hat{O}_S(t) \hat{U}_S(t, t_0) | \phi_H(t) \rangle \\ &= \langle \hat{U}_S^\dagger(t, t_0) \phi_S(t) | \hat{U}_S^\dagger(t, t_0) \hat{O}_S(t) \hat{U}_S(t, t_0) | \hat{U}_S^\dagger(t, t_0) \phi_S(t) \rangle \\ &= \langle \hat{U}_S(t, t_0) \hat{U}_S^\dagger(t, t_0) \phi_S(t) | \hat{O}_S(t) | \hat{U}_S(t, t_0) \hat{U}_S^\dagger(t, t_0) \phi_S(t) \rangle \\ &= \langle \phi_S(t) | \hat{O}_S(t) | \phi_S(t) \rangle. \end{aligned}$$

Autrement dit les espérances sont les mêmes, quelle que soit la représentation adoptée.

La représentation en interaction est une sorte de "mélange" de ces deux points de vue. On part d'un problème décrit par un hamiltonien de la forme :

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t),$$

la dépendance temporelle due à la perturbation $\hat{V}$ est transférée aux états, tandis que la dépendance temporelle due à $\hat{H}_0$ est transférée aux observables. Autrement dit, et en notant que $\hat{H}_0$ est indépendant du temps, l'évolution temporelle du système est régie par les equations suivantes :

$$\begin{cases} \hat{O}_I(t) = e^{i\frac{\hat{H}(t-t_0)}{\hbar}} \hat{O}_S(t) e^{-i\frac{\hat{H}(t-t_0)}{\hbar}}, \\ |\phi_I(t)\rangle = e^{i\frac{\hat{H}_0(t-t_0)}{\hbar}} |\phi_S(t)\rangle. \end{cases} \quad (6.18)$$

Pour que la représentations soit consistante on doit avoir $|\phi_I(t_0)\rangle = |\phi_S(t_0)\rangle = |\phi_H\rangle$. On introduit l'opérateur d'évolution en interaction $\hat{U}_I(t, t_0)$, définit pour chaque t par

$$|\phi_I(t)\rangle = \hat{U}_I(t, t_0) |\phi_I(t_0)\rangle.$$

Ce qui, combiné avec la deuxième équation de 6.18, nous donne une expression explicite de $\hat{U}_I(t, t_0)$:

$$\hat{U}_I(t, t_0) = e^{i\frac{\hat{H}_0(t-t_0)}{\hbar}} \hat{U}_S(t, t_0). \quad (6.19)$$

Il faut encore déterminer comment un tel opérateur évolue. On a :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}_I(t, t_0) &= e^{i\frac{\hat{H}_0(t-t_0)}{\hbar}} \frac{i\hat{H}_0}{\hbar} \hat{U}_S(t, t_0) + e^{i\frac{\hat{H}_0(t-t_0)}{\hbar}} \hat{U}_S(t, t_0) \left(\frac{-i}{\hbar} \right) \hat{H}(t) \hat{U}_S(t, t_0) \\ &= e^{i\frac{\hat{H}_0(t-t_0)}{\hbar}} \left(\frac{-i}{\hbar} \right) (\hat{H}(t) - \hat{H}_0) \hat{U}_S(t, t_0) \\ &= e^{i\frac{\hat{H}_0(t-t_0)}{\hbar}} \left(\frac{-i}{\hbar} \right) (\hat{V}(t)) \hat{U}_S(t, t_0) \\ &= \left(\frac{-i}{\hbar} \right) e^{i\frac{\hat{H}_0(t-t_0)}{\hbar}} (\hat{V}(t)) e^{-i\frac{\hat{H}_0(t-t_0)}{\hbar}} e^{i\frac{\hat{H}_0(t-t_0)}{\hbar}} \hat{U}_S(t, t_0) \\ &= \left(\frac{-i}{\hbar} \right) (\hat{V}_I(t)) \hat{U}_I(t, t_0), \end{aligned}$$

d'où on tire l'équation différentielle :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}_I(t, t_0) = (\hat{V}_I(t)) \hat{U}_I(t, t_0). \quad (6.20)$$

On retrouve une équation identique à celle qui régit l'évolution de l'opérateur $\hat{U}_S(t, t_0)$ en représentation de Schrödinger, sauf que cette fois c'est la perturbation $\hat{V}_I$ exprimé du point de vue de la représentation en interaction qui joue le rôle de $\hat{H}$. Si on pousse l'analogie un peu plus loin, on peut utiliser un raisonnement analogue à celui utilisé pour obtenir l'expression 6.16 afin d'obtenir un développement de $\hat{U}_I(t, t_0)$:

$$\begin{aligned} \hat{U}_I(t, t_0) &= \mathbb{1} + \sum_{i=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^i \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \cdots \int_{t_0}^{t_{i-1}} dt_i (\hat{V}_I(t_1) \cdots \hat{V}_I(t_i)) \\ &= \mathbb{1} + \sum_{i=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^i \frac{1}{i!} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \cdots \int_{t_0}^{t_{i-1}} dt_i \hat{T}(\hat{V}_I(t_1) \cdots \hat{V}_I(t_i)), \end{aligned}$$

qu'on peut mettre sous la forme condensée :

$$\hat{U}_I(t, t_0) = \hat{T} \left(e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \hat{V}_I(t')} \right).$$

En utilisant 6.19, on déduit $\hat{U}_S(t, t_0) = e^{-i \frac{\hat{H}_0(t-t_0)}{\hbar}} \hat{U}_I(t, t_0)$, ce qui nous donne le développement désiré de $\hat{U}_S(t, t_0)$ en puissances de $\hat{V}(t)$. Comme annoncé précédemment, ce genre de développement n'est intéressant que s'il est possible de tronquer la somme à partir d'un certain rang. Cela est possible lorsque $\hat{V}(t)$ est une petite perturbation. On remarque par ailleurs que les perturbations ont toujours été supposées finies dans les raisonnements effectués jusqu'à présent. Nous discutons cette hypothèse dans le paragraphe qui suit.

6.2.2 Probabilités de transition

Considérons un système décrit par un Hamiltonien de la forme

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t),$$

où $\hat{V} = \begin{cases} 0 & \text{si } t \leq t_0 \\ \hat{V}(t) & \text{si } t > t_0. \end{cases}$ et notons $|n\rangle$, E_n respectivement les états et valeurs propres de l'hamiltonien non perturbé. Supposons que le système soit dans l'état initial $|i\rangle$ à $t = t_0$, son évolution temporelle est donc déterminée par :

$$|\phi_S(t)\rangle = U_S(t, t_0) |i\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n(t) |n\rangle,$$

où $\sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 = 1$. Les états $|n\rangle$ étant orthonormés il suffit de projeter l'état $|\phi_S\rangle$ sur l'état $|n\rangle$ pour déterminer le coefficient c_n , et ce pour tout $n \in \mathbb{N}$:

$$\begin{aligned} c_n(t) &= \langle n | \phi_S(t) \rangle = \langle n | \hat{U}_S(t, t_0) | i \rangle \\ &= \langle n | e^{-i \frac{\hat{H}_0(t-t_0)}{\hbar}} \hat{U}_I(t, t_0) | i \rangle \\ &= e^{-i \frac{E_n(t-t_0)}{\hbar}} \langle n | \hat{U}_I(t, t_0) | i \rangle. \end{aligned}$$

Ceci permet d'accéder à la probabilité $P_{i \rightarrow n}$ de transition de l'état initial $|i\rangle$ à un état propre $|n\rangle$ quelconque de $\hat{H}_0$:

$$P_{i \rightarrow n} = |\langle n | \phi_S(t) \rangle|^2 = |c_n(t)|^2 = |\langle n | \hat{U}_I(t, t_0) | i \rangle|^2.$$

Remarquons que par hypothèse $\hat{V}(t) = 0$ pour tout $t \leq t_0$ ainsi $|i\rangle$ n'est pas seulement un état propre de $\hat{H}_0$ mais également de $\hat{H}$. Déterminons l'expression de la probabilité de transition au premier ordre en $\hat{V}$. Notons qu'au premier ordre :

$$\hat{U}_I(t, t_0) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{V}_I(t_1),$$

ainsi :

$$\begin{aligned} \langle n | \hat{U}_I(t, t_0) | i \rangle &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt_1 \langle n | \hat{V}_I(t_1) | i \rangle \\ &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt_1 \langle n | e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0(t_1-t_0)} \hat{V}(t_1) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0(t_1-t_0)} | i \rangle \\ &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt_1 e^{-\frac{i}{\hbar} (E_n - E_i)(t_1-t_0)} \langle n | \hat{V}(t_1) | i \rangle, \end{aligned}$$

et finalement

$$P_{i \rightarrow n} = \left| -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt_1 e^{-\frac{i}{\hbar} (E_n - E_i)(t_1-t_0)} \langle n | \hat{V}(t_1) | i \rangle \right|^2. \quad (6.21)$$

6.2.3 Cas particuliers :

1. Appliquons ce qui précède au cas particulier où le potentiel ne dépend pas du temps. On a donc

$$\hat{V} = \begin{cases} 0 & \text{si } t \leq t_0 \\ \hat{V} & \text{si } t > t_0, \end{cases}$$

et 6.21 devient :

$$\begin{aligned} P_{i \rightarrow n}(t) &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle n | \hat{V} | i \rangle \int_0^t dt_1 e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_i)(t_1 - t_0)} \right|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \frac{\hbar}{i} \langle n | \hat{V} | i \rangle \frac{e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_i)(t - t_0)} - 1}{E_n - E_i} \right|^2 \\ &= |\langle n | \hat{V} | i \rangle|^2 \left| \frac{1 - e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_i)(t - t_0)}}{E_n - E_i} \right|^2 \\ &= |\langle n | \hat{V} | i \rangle|^2 \frac{4}{(E_n - E_i)^2} \sin^2 \left(\frac{(E_n - E_i)(t - t_0)}{2\hbar} \right). \end{aligned}$$

Sans pertes de généralité posons $t_0 = 0$ et réécrivons l'expression précédente de $P_{i \rightarrow n}(t)$ sous la forme

$$P_{i \rightarrow n}(t) = \frac{1}{\hbar^2} |\langle n | \hat{V} | i \rangle|^2 f \left(\frac{E_n - E_i}{\hbar} \right), \quad (6.22)$$

avec $f(\omega) = \frac{4}{\omega^2} \sin^2 \left(\frac{\omega t}{2} \right)$ et $\omega = \frac{E_n - E_i}{\hbar}$. Noter que $\lim_{t \rightarrow 0} f(\omega) = t^2$ et

$$f(\omega) = \begin{cases} 0 & \text{dès lors que } \omega = \frac{2k\pi}{t}, \quad k \in \mathbb{Z}^* \\ \frac{4}{\omega^2} & \text{si } \frac{\omega t}{2} = \frac{\pi}{2} + k\pi, \end{cases}$$

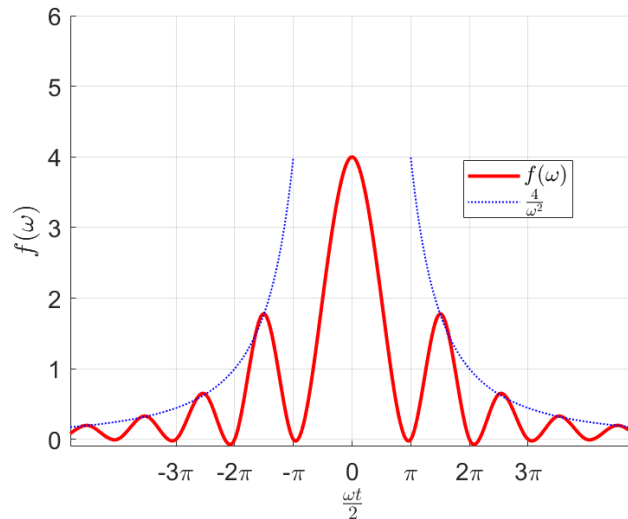


FIGURE 6.2 – $f(\omega)$

A t fixé, les transitions les plus favorisées satisfont $\omega \leq \frac{2\pi}{t}$. Avec quelle précision peut-on déterminer la différence d'énergie entre un état initial et un état final après qu'une

perturbation ait été appliquée au système pendant un temps Δt ? les transitions peuvent se faire vers des états d'énergie $E_n - E_i \leq \frac{2\pi\hbar}{\Delta t}$. En d'autres termes la précision de la mesure est au mieux de l'ordre $\Delta E \simeq \frac{2\pi\hbar}{\Delta t}$. On obtient :

$$\Delta E \Delta t \geq 2\pi\hbar, \quad (6.23)$$

qui rappelle la relation d'incertitude $\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$. Remarquer qu'ici il s'agit d'une ressemblance purement mathématique, puisque l'énergie et le temps ne sont pas des observables. Pour une valeur quelconque de ω , nécessairement $f(\omega) \leq \frac{4}{\omega^2}$. Par ailleurs, notons que $\lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2(\omega)\Delta t}{\omega^2\Delta t} = \pi\delta(\omega)$ où δ est la fonctionnelle de Dirac.

En effet :

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\omega^2} \sin^2(\omega t) \phi(\omega) d\omega &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{t^2}{x^2} \sin^2(x) \phi\left(\frac{x}{t}\right) \frac{dx}{t} \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{x^2} \sin^2(x) \phi\left(\frac{x}{t}\right) dx \\ &= \phi(0) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2(x)}{x^2} dx \\ &= \pi\phi(0). \end{aligned}$$

Ainsi, en remplaçant ω par $E_n - E_i$ et t par $\frac{t}{\hbar}$ on obtient la *Règle d'or de Fermi* :

$$P_{i \rightarrow n}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} \Delta t |\langle n | \hat{V} | i \rangle|^2 \delta(E_n - E_i). \quad (6.24)$$

Il est parfois plus pratique de travailler avec une *probabilité de transition par unité de temps* : $\omega_{i \rightarrow n}(t) = \frac{\partial P_{i \rightarrow n}(t)}{\partial t}$, dans notre exemple

$$\omega_{i \rightarrow n}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n | \hat{V} | i \rangle|^2 \delta(E_n - E_i).$$

2. Si maintenant le potentiel est donné par $\hat{V} = \begin{cases} 0 & \text{si } t \leq t_0 \\ \hat{V}(t)e^{i\omega t} + \hat{V}^\dagger e^{-i\omega t} & \text{si } t > t_0. \end{cases}$

L'équation 6.21 est désormais donnée par :

$$\begin{aligned} P_{i \rightarrow n} &= \left| -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt_1 e^{i(E_n - E_i)\frac{t_1}{\hbar}} (\langle n | \hat{V} | i \rangle e^{i\omega t_1} + \langle n | \hat{V}^\dagger | i \rangle e^{-i\omega t_1}) \right|^2 \\ &= \left| \frac{1 - e^{-i(\frac{E_n - E_i}{\hbar} + \omega)t}}{E_n - E_i + \hbar\omega} \langle n | \hat{V} | i \rangle + \frac{1 - e^{-i(\frac{E_n - E_i}{\hbar} - \omega)t}}{E_n - E_i - \hbar\omega} \langle n | \hat{V}^\dagger | i \rangle \right|^2. \end{aligned}$$

Aux temps longs, les transitions vers les états d'énergie $E_n = E_i \pm \hbar\omega$ sont favorisées et on trouve :

$$\omega_{i \rightarrow n}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n | \hat{V} | i \rangle|^2 \delta(E_n - E_i + \hbar\omega) + \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n | \hat{V}^\dagger | i \rangle|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega).$$

Remarquons que le premier terme de la somme correspond à une perte d'énergie du système alors que le deuxième terme traduit un gain d'énergie du système apportée par la perturbation. On voit que la partie harmonique induit des transitions pour $\Delta E = \pm \hbar\omega$. Plus précisément, le terme $\propto e^{-i\omega t}$ est la partie à énergie positive qui permet de faire une transition vers un état final avec $E_n > E_i$ tandis que $e^{+i\omega t}$ est le terme à énergie négative, qui permet d'aller vers $E_n < E_i$.

Cette règle d'or de Fermi est très importante. Elle montre comment ont lieu les transitions optiques en présence d'un champ électromagnétique externe oscillant, par exemple entre niveaux d'un atome ou d'un solide.

3. Considérons maintenant les effets au deuxième ordre. Nous utiliserons une méthode un peu différente pour obtenir le δ de Dirac de la règle d'or.

$$c_n(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \langle n | \hat{U}_I(t, t_0) | i \rangle$$

où l'on a omis la phase constante $e^{i E_n t_0 / \hbar}$. Au lieu d'enclencher la perturbation à un temps t_0 , nous allons supposer qu'elle s'enclenche très lentement depuis $t = -\infty$.

4. Cas d'une perturbation quasi-constante

$$\hat{V}/(t) = \hat{V} e^{\epsilon t / \hbar} \quad \epsilon > 0 \text{ réel}$$

L'idée est de prendre la limite $\epsilon \rightarrow 0$ à la fin du calcul, pour décrire une perturbation constante. Ecrivons l'expansion perturbative de $\hat{U}_I(t, -\infty)$. Pour des raisons de simplicité de calcul, qui deviendront claires par la suite, nous utiliserons la première forme, celle utilisée avant l'introduction de l'opérateur chronologique :

$$\hat{U}_I(t, -\infty) = \hat{I} - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt_1 \hat{V}_I(t_1) - \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \hat{V}_I(t_1) \hat{V}_I(t_2) + \dots$$

d'où

$$e^{\frac{i}{\hbar} E_n t} c_n(t) = \underbrace{-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt_1 \langle n | \hat{V}_I(t_1) | i \rangle}_{I_1} - \underbrace{\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \langle n | \hat{V}_I(t_1) | i \rangle \langle n | \hat{V}_I(t_2) | i \rangle}_{I_2}$$

Commençons par la première intégrale. Rappelons nous que

$$\begin{aligned} \hat{V}_I(t) &= e^{i \hat{H}_0 t / \hbar} \hat{V}(t) e^{-i \hat{H}_0 t / \hbar} \\ &= e^{i \hat{H}_0 t / \hbar} \hat{V} e^{\epsilon t} e^{-i \hat{H}_0 t / \hbar} \end{aligned}$$

En utilisant la propriété d'état propre :

$$\begin{aligned} I_1 &= \int_{-\infty}^t dt_1 \langle n | \hat{V}_I(t_1) | i \rangle = \langle n | \hat{V} | i \rangle \int_{-\infty}^t dt_1 e^{i[(E_n - E_i)t_1 - i\epsilon t_1] / \hbar} \\ &= \langle n | \hat{V} | i \rangle \frac{\exp\left(\frac{i}{\hbar}((E_n - E_i)t_1 - i\epsilon t_1)\right)}{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_i - i\epsilon)} \Bigg|_{-\infty}^t \end{aligned}$$

Si l'on devait s'arrêter au premier ordre, on retrouverait la règle d'or ainsi :

$$P_{i \rightarrow n} = |c_n(t)|^2 = |\langle n | \hat{V} | i \rangle|^2 \frac{e^{2\epsilon t / \hbar}}{(E_n - E_i)^2 + \epsilon^2}$$

Mais

$$\begin{aligned}
\lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{2\alpha}{x^2 + \alpha^2} &= 2\pi\delta(x), \text{ ici } \alpha = \frac{\epsilon}{\hbar} \\
\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{dP_{i \rightarrow n}}{dt} &= |\langle n|\hat{V}|i \rangle|^2 \\
&\Rightarrow \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{e^{2\epsilon t/\hbar} 2\epsilon/\hbar}{(E_n - E_i)^2 + \epsilon^2} \\
&= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n|\hat{V}|i \rangle|^2 \delta\left(\frac{E_n - E_i}{\hbar}\right) \\
&= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n|\hat{V}|i \rangle|^2 \delta(E_n - E_i) = \omega_{i \rightarrow n} \quad \square
\end{aligned}$$

Nous avons retrouvé le résultat précédent. Calculons maintenant I_2 :

$$I_2 = \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \sum_m \langle n|\hat{V}_I(t_1)|m \rangle \langle m|\hat{V}_I(t_2)|i \rangle$$

où nous avons introduit l'identité $\hat{I}$ comme $\sum_m |m \rangle \langle m|$

$$\begin{aligned}
I_2 &= \sum_m \langle n|\hat{V}|m \rangle \langle m|\hat{V}|i \rangle \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \exp\left(\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m - i\epsilon)t_1\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar}(E_m - E_i - i\epsilon)t_2\right) \\
&= \sum_m \langle n|\hat{V}|m \rangle \langle m|\hat{V}|i \rangle \int_{-\infty}^t dt_1 \exp\left(\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m - i\epsilon)t_1\right) \frac{\exp\left(\frac{i}{\hbar}(E_m - E_i - i\epsilon)t_2\right)}{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_i - i\epsilon)} \Bigg|_{-\infty}^{t_1} \\
&= \sum_m \langle n|\hat{V}|m \rangle \langle m|\hat{V}|i \rangle \int_{-\infty}^t dt_1 \exp\left(\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m - i\epsilon)t_1\right) \frac{\exp\left(\frac{i}{\hbar}(E_m - E_i - i\epsilon)t_1\right)}{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_i - i\epsilon)} \\
&= -\hbar^2 \sum_m \frac{\langle n|\hat{V}|m \rangle \langle m|\hat{V}|i \rangle \exp\left(\frac{i}{\hbar}(E_n - E_i - 2i\epsilon)t\right)}{(E_m - E_i - i\epsilon)(E_n - E_i - 2i\epsilon)}
\end{aligned}$$

Ici le terme $\exp\left(\frac{i}{\hbar}(E_n - E_i - 2i\epsilon)t\right)/(E_n - E_i - 2i\epsilon)$ est le même que dans I_1 (sauf pour $\epsilon \rightarrow 2\epsilon$, ce qui ne change rien dans la limite $\epsilon \rightarrow 0$). Si on part maintenant de

$$\exp\left(\frac{i}{\hbar}E_n t\right) c_n(t) = \hat{I} - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt_1 \hat{V}_I(t_1) - \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \hat{V}_I(t_1) \hat{V}_I(t_2)$$

en remplaçant les deux résultats précédents, on a

$$\begin{aligned}
P_{i \rightarrow n} &= |c_t(t)|^2 = \left| \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt_1 \hat{V}_I(t_1) + \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} \hat{V}_I(t_1) \hat{V}_I(t_2) \right|^2 \\
&= \left| \langle n|\hat{V}|i \rangle + \sum_m \frac{\langle n|\hat{V}|m \rangle \langle m|\hat{V}|i \rangle}{E_m - E_i - i\epsilon} \right|^2 \frac{e^{2\epsilon t/\hbar}}{(E_n - E_i)^2 + \epsilon^2}
\end{aligned}$$

et

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{dP_{i \rightarrow n}}{dt} = \omega_{i \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle n|\hat{V}|i \rangle + \sum_m \frac{\langle n|\hat{V}|m \rangle \langle m|\hat{V}|i \rangle}{E_m - E_i - i0^+} \right|^2 \delta(E_n - E_i)$$

qui est le taux de transition au deuxième ordre pour une perturbation constante dans le temps $\hat{V}$. Remarquez la somme sur les états intermédiaires $|m\rangle$ typiques du deuxième ordre de perturbation. Ici, une image très suggestive c'est que le système fait des transitions "virtuelles" vers des états $|m\rangle$, sans conserver l'énergie puisqu'elles se produisent en un temps arbitrairement court, avant d'aller vers l'état $|n\rangle$.

Le terme $1/(x + i0^+)$ possède une signification bien définie, qui est non triviale dans le cas où les états forment un spectre continu non dénombrable. Ici, il faudra juste faire attention au terme $m = i$. Ce terme présente une singularité. Elle est due simplement à l'hypothèse $\hat{V} = cste$ jusqu'à $t = -\infty$. En effet, dans l'intégrale, on aurait une contribution :

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{t_0}^t dt_2 \exp(\epsilon t_2 / \hbar) = t - t_0 \Rightarrow |c_n(t)| \propto (t - t_0)^2 \Rightarrow \omega_{i \rightarrow n} \propto t - t_0$$

Dans le cas d'une vraie perturbation active de t_0 à t , nous pouvons supposer $t_0 \rightarrow -\infty$ mais garder t_0 fini seulement le cas $m = i$. Alternativement, nous pouvons la projection de $\hat{V}$ sur $|i\rangle$ dans $\hat{H}_0$:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &\rightarrow \hat{H}_0 + \hat{P}_i \hat{V} \hat{P}_i & \hat{P}_i &= |i\rangle \langle i| \\ \hat{V} &\rightarrow \hat{V} - \hat{P}_i \hat{V} \hat{P}_i \end{aligned}$$

Ainsi pour le nouveau $\hat{V}$, $\langle i | \hat{V} | i \rangle = 0$ et on a plus le problème de la singularité.

Dans le cas d'une perturbation harmonique, on peut suivre le même chemin- Par simplicité, supposons n'avoir que le terme à l'énergie positive :

$$\hat{V}(t) = \hat{V} e^{-i\omega t} e^{\epsilon t / \hbar}$$

On aura donc :

$$\begin{aligned} \omega_{i \rightarrow n} &= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle n | \hat{V} | i \rangle \frac{\exp\left(\frac{i}{\hbar}((E_n - E_i - \hbar\omega)t - i\epsilon t)\right)}{E_n - E_i - \hbar\omega - i\epsilon} \right. \\ &\quad \left. + \sum_m \frac{\langle n | \hat{V} | m \rangle \langle m | \hat{V} | i \rangle}{E_m - E_i - \hbar\omega - i\epsilon} \frac{\exp\left(\frac{i}{\hbar}(E_n - E_i - 2\hbar\omega - 2i\epsilon)t\right)}{E_n - E_i - 2\hbar\omega - 2i\epsilon} \right|^2 \end{aligned}$$

Cette fois-ci les deux δ de Dirac auraient des arguments différents à cause du 2ω . La limite $\epsilon \rightarrow 0$ n'est pas simple en général. Supposons le cas où la perturbation est nulle au premier ordre :

$$\omega_{i \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_m \frac{\langle n | \hat{V} | m \rangle \langle m | \hat{V} | i \rangle}{E_m - E_i - \hbar\omega - i0^+} \right| \delta(E_n - E_i - 2\hbar\omega)$$

Encore une fois une forme qui suggère un problème physique : chaque transition virtuelle "absorbe" un quantum d'énergie $\hbar\omega$. Donc la transition réelle aura lieu entre états qui sont séparés par une énergie $2\hbar\omega$, à cause du deuxième ordre de perturbation.

6.2.4 Spectre continu

Des simples considérations nous permettent de généraliser ces résultats au cas avec spectre continu.

cas discret	cas continu
$ \phi_s(t)\rangle = \sum_n c_n(t) n\rangle$	$ \phi_s(t)\rangle = \int dE c_E(t) E\rangle$

Ici les états propres de $\hat{H}_0$. $|E\rangle$ sont normés selon $\langle E|E'\rangle = \delta(E - E')$. Donc l'état $|E\rangle$ n'est plus sans dimensions. Ses dimensions $[|E\rangle] = [1/\sqrt{E}]$.

Si on suppose $|\phi_s(t)\rangle$ normé à 1, on voit de la relation précédente $[c_E(t)] = [1/\sqrt{E}]$. Dans nos expressions perturbatives $|c_E(t)|^2$ intervient toujours qui a une dimension $1/E$. C'est une probabilité de transition par unité d'énergie. Par conséquent, on peut retenir toutes les formules précédentes, en remplaçant les sommes par des intégrales en dE , en posant simplement :

$$\omega_{i \rightarrow n}(\text{cas discret}) \rightarrow \frac{d\omega_{i \rightarrow E}}{dE}(\text{cas continu})$$

Exemple règle d'or de Fermi sous perturbation harmonique :

$$\frac{d\omega_{i \rightarrow E}}{dE} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle E|\hat{V}|i\rangle|^2 \delta(E - E_i - \hbar\omega)$$

Chapitre 7

Systèmes à plusieurs particules

7.1 Postulat de symétrie

Jusqu'à présent nous nous sommes restreints à la description des lois qui régissent l'évolution spatiale et temporelle d'une particule. Comment généraliser l'équation de Schrödinger à une particule :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} \psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (7.1)$$

à des systèmes composés de plusieurs particules ?

Considérons par exemple un système à deux particules notées 1 et 2, et supposons que chaque sous-système à une particule est décrit par les fonctions d'ondes $\phi_i(r_i)$ pour $i \in \{1, 2\}$. La réponse la plus naïve, qui voudrait que le produit des fonctions d'ondes à une particule satisfasse l'équation de Schrödinger est mise en échec dans le cas général. En effet, une telle solution d'une part suppose les probabilités de présence des particules complètement indépendantes (ce qui revient entre autre à négliger toute interaction entre les particules) , d'autre part viole potentiellement la linéarité de l'équation de Schrödinger. Plus généralement, pour un système de deux particules en interaction via un potentiel $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, écrire

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_1^2} - \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_2^2} + \hat{V}(\mathbf{r}_1) + \hat{V}(\mathbf{r}_2) + \hat{U}(r_1, r_2) \right) \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) = E\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2),$$

présuppose que l'équation de Schrödinger à deux particules :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_1^2} - \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_2^2} + \hat{V}(\mathbf{r}_1) + \hat{V}(\mathbf{r}_2) + \hat{U}(r_1, r_2) \right) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (7.2)$$

soit séparable, ce qui n'a aucune raison d'être vérifié. Il faut donc trouver un moyen de décrire le système par une seule fonction d'onde qui dépendrait de toutes les coordonnées.

Supposons les particules indiscernables. Cela implique entre autres que la probabilité $|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2$ de trouver une particule au point $\mathbf{r}_1$ et une autre au point $\mathbf{r}_2$ doit être égale à $|\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)|^2$. Autrement dit on doit nécessairement avoir :

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) &= e^{i\phi} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ \implies \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= e^{i\phi} \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = e^{i2\phi} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ \implies e^{i2\phi} &= 1 \\ \implies e^{i\phi} &= \pm 1. \end{aligned}$$

Soit $\mathbb{P}_{12}$ l'opérateur agissant sur le système en intervertissant les particules 1 et 2, i.e. :

$$\mathbb{P}_{12}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1).$$

Dans le cas d'un système où les particules sont indiscernables cet opérateur a donc pour valeurs propres ± 1 et les fonctions d'onde correspondantes sont soit symétriques (les particules décrites par ces fonctions sont des *bosons*), soit antisymétriques (les particules décrites par ces fonctions sont des *fermions*).

Ce raisonnement se généralise à des systèmes de n particules avec $n \in \mathbb{N}$ quelconque : soit $\psi(r_1, \dots, r_n)$ la fonction d'onde du système. Remarquons tout d'abord qu'échanger la particule j et la particule k pour $j, k \in \{1, \dots, n\}$, revient à échanger la particule k et la particule j autrement dit $\mathbb{P}_{j,k} = \mathbb{P}_{k,j}$. Par ailleurs,

$$\begin{aligned} \mathbb{P}_{j,k}(\mathbb{P}_{j,k}\psi(r_1, \dots, r_j, \dots, r_k, \dots, r_n)) &= \mathbb{P}_{j,k}(\psi(r_1, \dots, r_j, \dots, r_k, \dots, r_n)) \\ &= \psi(r_1, \dots, r_j, \dots, r_k, \dots, r_n) \\ &= \mathbb{1}(\psi(r_1, \dots, r_j, \dots, r_k, \dots, r_n)), \end{aligned}$$

ainsi, $\mathbb{P}_{j,k}\mathbb{P}_{j,k} = \mathbb{1}$, et $\mathbb{P}_{j,k}^{-1} = \mathbb{P}_{j,k} = \mathbb{P}_{k,j}$. Enfin, la signature de l'opérateur $\mathbb{P}_{j,k}$ doit être la même pour tout $j, k \in \{1, \dots, n\}$. En effet :

$$\mathbb{P}_{j,k} = \mathbb{P}_{1,j}\mathbb{P}_{2k}\mathbb{P}_{1,2}\mathbb{P}_{2k}\mathbb{P}_{1j}.$$

Remarquons que ceci a des conséquences importantes dans la description de la physique du système : considérons par exemple une observable quelconque $\hat{O}$ du système. Utilisant ce qui précède sa valeur moyenne doit satisfaire pour tout $j, k \in \mathbb{N}$:

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = \langle \psi | \mathbb{P}_{j,k}^\dagger \hat{O} \mathbb{P}_{j,k} | \psi \rangle,$$

d'où $\hat{O} = \mathbb{P}_{j,k}^\dagger \hat{O} \mathbb{P}_{j,k}$, et l'opérateur $\mathbb{P}_{j,k}$ commute avec tout observable. En particulier si $\hat{H}$ est l'hamiltonien du système, $[P_{jk}, \hat{H}] = [\hat{H}, P_{jk}]$ pour tout $j, k \in \mathbb{N}$. Physiquement on s'attend à ce résultat : puisque les particules sont supposées indiscernables il n'y a aucune raison pour que l'hamiltonien du système soit modifié par l'échange de deux particules.

Un *opérateur de permutation* est un opérateur de la forme $\mathbb{P} = \prod \mathbb{P}_{j,k}$. Puisque d'après ce qui précède tous les $\mathbb{P}_{j,k}$ ont la même signature on peut toujours diagonaliser simultanément $\mathbb{P}$ et $\hat{H}$. En d'autres termes $[\mathbb{P}, \hat{H}] = 0$ pour tout opérateur $\mathbb{P}$.

On a vu que les fonctions d'ondes correspondant aux valeurs propre d'un opérateur de permutation sont soit symétriques, soit antisymétriques. Montrons que ce résultat se généralise à une fonction d'onde quelconque ψ . Considérons le groupe $\mathcal{S}_n$ des permutations sur n objets et définissons les opérateurs $\hat{S} = \sum_{\mathbb{P} \in \mathcal{S}_n} \mathbb{P}$ et $\hat{A} = \sum_{\mathbb{P} \in \mathcal{S}_n} \text{sign}(\mathbb{P})\mathbb{P}$. Appliquons ces opérateurs à la fonction d'onde ψ : $\hat{S}\psi = \psi_S$ et $\hat{A}\psi = \psi_A$ où ψ_S et ψ_A vérifient respectivement $\mathbb{P}_{j,k}\psi_S = \psi_S$ et $\mathbb{P}_{j,k}\psi_A = -\psi_A$. Puisque $\mathbb{P}_{j,k}$ est auto-adjoint, utilisant ce qui précède on a :

$$\langle \psi_S | \psi_A \rangle = \langle \psi_S | \mathbb{P}_{j,k}^\dagger | \psi_A \rangle = \langle \psi_S | \mathbb{P}_{j,k} | \psi_A \rangle = -\langle \psi_S | \mathbb{P}_{j,k} \psi_A \rangle = -\langle \psi_S | \psi_A \rangle,$$

autrement dit $\langle \psi_S | \psi_A \rangle = 0$, et une fonction d'onde est soit totalement symétrique, soit totalement antisymétrique. Il s'agit du *postulat de symétrie* qui peut se reformuler en ces termes :

Postulat 7.1.1 (de symétrie). *L'espace de Hilbert d'un ensemble de n particules identiques est soit pair soit impair par rapport aux transpositions $P_{j,k}$.*

Dans la suite de ce chapitre nous nous attachons à décrire la physique de ces systèmes, dès à présent $\mathcal{H}_1$ désigne l'espace de Hilbert des états à une particule d'un système de n particules, et l'ensemble $\{\phi_{n_i}(x_i)\}_{i=1}^n$ est une base orthonormée de ces espace. Une fonction d'onde *psi* quelconque du système se décompose selon cette base sous la forme :

$$\begin{aligned}\psi(x_1, \dots, x_n) &= \langle x_1 | \otimes \dots \otimes \langle x_n | \psi \rangle \\ &= \langle x_1 | \otimes \dots \otimes \langle x_n | \sum_{n_1, \dots, n_n} c_{n_1, \dots, n_n} |\phi_{n_1}\rangle \dots |\phi_{n_n}\rangle \\ &= \sum_{n_1, \dots, n_n} c_{n_1, \dots, n_n} \langle x_1 | \phi_{n_1} \rangle \dots \langle x_n | \phi_{n_n} \rangle \\ &= \sum_{n_1, \dots, n_n} c_{n_1, \dots, n_n} \phi_{n_1}(x_1) \dots \phi_{n_n}(x_n),\end{aligned}$$

qui n'est ni symétrique ni antisymétrique, ce qui trahit le postulat de symétrie. On peut donc préciser un peu plus la forme de ψ .

7.2 Bosons

Les bosons sont des particules décrites par une fonction d'onde ψ symétrique, ce qui implique qu'on ait le système suivant :

$$\begin{aligned}\psi(x_1, \dots, x_n) &= \hat{S}\psi(x_1, \dots, x_n) = \sum_{\mathbb{P} \in \mathcal{S}_n} \mathbb{P}\psi(x_1, \dots, x_n) \\ &= \sum_{\mathbb{P} \in \mathcal{S}_n} \mathbb{P} \left(\sum_{n_1, \dots, n_n} c_{n_1, \dots, n_n} \phi_{n_1}(x_1) \dots \phi_{n_n}(x_n) \right) \\ &= \sum_{\mathbb{P} \in \mathcal{S}_n} c_{n_1, \dots, n_n} \phi_{n_1}(x_{\mathbb{P}(1)}) \dots \phi_{n_n}(x_{\mathbb{P}(n)}).\end{aligned}$$

La normalisation des états impose $\psi(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!} \sqrt{\prod_k n_k!}} \sum_{\mathbb{P} \in \mathcal{S}_n} \phi_{n_1}(x_{\mathbb{P}(1)}) \dots \phi_{n_n}(x_{\mathbb{P}(n)})$.

7.3 Fermions

Les fermions sont des particules décrites par une fonction d'onde ψ antisymétrique, ce qui implique qu'on ait le système suivant :

$$\begin{aligned}\psi(x_1, \dots, x_n) &= -\hat{A}\psi(x_1, \dots, x_n) = - \sum_{\mathbb{P} \in \mathcal{S}_n} \text{sign}(\mathbb{P}) \mathbb{P}\psi(x_1, \dots, x_n) \\ &= - \sum_{\mathbb{P} \in \mathcal{S}_n} \text{sign}(\mathbb{P}) \mathbb{P} \left(\sum_{n_1, \dots, n_n} c_{n_1, \dots, n_n} \phi_{n_1}(x_1) \dots \phi_{n_n}(x_n) \right) \\ &= - \sum_{\mathbb{P} \in \mathcal{S}_n} \text{sign}(\mathbb{P}) c_{n_1, \dots, n_n} \phi_{n_1}(x_{\mathbb{P}(1)}) \dots \phi_{n_n}(x_{\mathbb{P}(n)}).\end{aligned}$$

On reconnait l'expression d'un déterminant, si on impose en outre la normalisation des états, on obtient :

$$\psi(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_{n_1}(x_1) & \dots & \phi_{n_n}(x_n) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_{n_n}(x_1) & \dots & \phi_{n_n}(x_n) \end{vmatrix}.$$

Des propriétés du déterminant on déduit directement que la fonction d'onde de fermions est identiquement nulle si deux fonctions d'ondes à une particule sont identiques, autrement dit *deux particules ne peuvent être simultanément dans le même état*, c'est le *principe d'exclusion de Pauli*.

7.3.1 Fermions sans interaction :

Dans le cas particulier d'un système de n particules identiques sans interaction, le système est décrit par une somme d'hamiltoniens à n particules : $\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{H}_i$, où $\hat{H}_i$ agit sur la coordonnée i . Soient ϕ_n les fonctions d'ondes correspondant aux états propres de $\hat{H}$ et E_n les énergies correspondantes : $\hat{H}_i \phi_n(x_i) = E_n \phi_n(x_i)$. Puisque les particules sont identiques, nécessairement les $\hat{H}_i$ sont tous identiques :

$$\hat{H} \phi_{n_1}(x_1) \cdots \phi_{n_n}(x_n) = (E_{n_1} + \cdots + E_{n_n}) (\phi_{n_1}(x_1) \cdots \phi_{n_n}(x_n)),$$

et la somme des énergie demeure inchangée sous permutation des cordonnées :

$$\hat{H} \phi_{n_1}(x_{\mathbb{P}(1)}) \cdots \phi_{n_n}(x_{\mathbb{P}(n)}) = (E_{n_1} + \cdots + E_{n_n}) (\phi_{n_1}(x_{\mathbb{P}(1)}) \cdots \phi_{n_n}(x_{\mathbb{P}(n)})).$$

Autrement dit, on a l'égalité suivante :

$$\psi(x_1, \dots, x_n) = \hat{H} \begin{vmatrix} \phi_{n_1}(x_1) & \cdots & \phi_{n_n}(x_n) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_{n_n}(x_1) & \cdots & \phi_{n_n}(x_n) \end{vmatrix} = (E_{n_1} + \cdots + E_{n_n}) \begin{vmatrix} \phi_{n_1}(x_1) & \cdots & \phi_{n_n}(x_n) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_{n_n}(x_1) & \cdots & \phi_{n_n}(x_n) \end{vmatrix}.$$

7.3.2 Termes d'échange :

Considérons un état

$$\psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1(x_1)\phi_2(x_2) - \phi_1(x_2)\phi_2(x_1))$$

à deux fermions, de fonctions d'onde respectives ϕ_1 et ϕ_2 . Une observable quelconque du système aura pour valeur moyenne

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle &= \int dx_1 \int dx_2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1(x_1)\phi_2(x_2) - \phi_1(x_2)\phi_2(x_1)) \right)^* \hat{O}(x_1, x_2) \\ &\quad \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1(x_1)\phi_2(x_2) - \phi_1(x_2)\phi_2(x_1)) \right) \\ &= \frac{1}{2} \int dx_1 \int dx_2 \left(\phi_1^*(x_1)\phi_2^*(x_2)\hat{O}(x_1, x_2)\phi_1(x_1)\phi_2(x_2) \right. \\ &\quad + \phi_1^*(x_2)\phi_2^*(x_1)\hat{O}(x_1, x_2)\phi_1(x_2)\phi_2(x_1) \\ &\quad - \phi_1^*(x_1)\phi_2^*(x_2)\hat{O}(x_1, x_2)\phi_1(x_2)\phi_2(x_1) \\ &\quad \left. - \phi_1^*(x_2)\phi_2^*(x_1)\hat{O}(x_1, x_2)\phi_1(x_1)\phi_2(x_2) \right). \end{aligned}$$

Les deux derniers termes sont des *termes d'échange*.

7.4 Seconde quantification :

La *seconde quantification* est une approche permettant de représenter des système composé de plusieurs particules. On considère une situation où le nombre de particules peut éventuellement changer, remarquons que l'état d'une particule est entièrement déterminé par les fonctions à une particules dans la base de $\mathcal{H}_1$. On construit *l'espace de Fock* où les kets indiquent le nombre de fois qu'une fonction d'onde intervient. Remarquons que si dans le cas des bosons les n_i intervenant dans le $|n_1, n_2, \dots\rangle$ peuvent être quelconques, dans le cas des fermions, il ne peuvent prendre que les valeurs 0 ou 1 du fait du principe d'exclusion de Pauli. On introduit des opérateurs de création et d'annihilation de manière à accroître ou décroître le nombre de particules, on distingue les cas suivant que les particules sont des fermions ou des bosons :

— Cas fermionique :

$$\begin{cases} \hat{c}_i^\dagger |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle = (-1)^{n_1 + \dots + n_{i-1}} (1 - n_i) |n_1, \dots, n_i + 1, \dots\rangle, \\ \hat{c}_i |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle = (-1)^{n_1 + \dots + n_{i-1}} n_i |n_1, \dots, n_i - 1, \dots\rangle, \end{cases}$$

Définissons l'*anticommutateur* de deux opérateurs A et B : $\{A, B\} = AB + BA$. On peut montrer que les opérateurs de création et d'annihilation dans le cas fermionique satisfont :

- $\{c_i, c_j\} = \{c_i^\dagger, c_j^\dagger\} = 0$
- $\{c_i, c_j^\dagger\} = \delta_{ij}$.

— Cas bosonique :

$$\begin{cases} \hat{c}_i^\dagger |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle = \sqrt{n_i + 1} |n_1, \dots, n_i + 1, \dots\rangle, \\ \hat{c}_i |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle = \sqrt{n_i} |n_1, \dots, n_i - 1, \dots\rangle, \end{cases}$$

On peut montrer que les opérateurs de création et d'annihilation dans le cas fermionique satisfont :

- $[c_i, c_j] = [c_i^\dagger, c_j^\dagger] = 0$
- $[c_i, c_j^\dagger] = \delta_{ij}$,

on remarque dans le cas boson que l'analogie avec les résultats obtenues dans le cadre de l'étude de l'oscillateur harmonique.

Chapitre 8

Principe variationnel

8.1 Idée générale :

Considérons un système physique décrit par un hamiltonien $\hat{H}$. Soient $\mathcal{H}$ l'espace de Hilbert associé aux états du système et $\{\phi_n\}$ une base orthonormée de fonctions d'ondes, E_n les énergies associées aux états correspondants. Considérons un état $|\psi\rangle$ quelconque du système, l'inégalité suivante, connue sous le nom de *principe variationnel*, est toujours satisfaite :

$$\frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \geq E_0,$$

où E_0 désigne l'énergie de l'état fondamental du système. Par ailleurs l'égalité a lieu si et seulement si $|\psi\rangle = |\phi_0\rangle$ et ϕ_0 est non dégénéré. On présente une preuve de ce fait dans le cas discret, le cas continu s'en déduit aisément en utilisant les propriétés de l'intégrale. Dans la base des états propres l'hamiltonien du système se réécrit sous la forme $\hat{H} = \sum_{n=0}^{\infty} E_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n|$, ainsi :

$$\begin{aligned} \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} E_n |\langle\psi|\phi_n\rangle|^2 \\ &\geq E_0 \sum_{n=0}^{\infty} |\langle\psi|\phi_n\rangle|^2 \\ &= E_0 \sum_{n=0}^{\infty} \langle\psi|\phi_n\rangle\langle\phi_n|\psi\rangle \\ &= E_0 \langle\psi|\psi\rangle. \end{aligned}$$

Idée : La relation précédente va nous aider à approximer le fondamental. La méthode sera la suivante : on commence par approximer une certaine fonction d'onde correspondant à un état $|\psi\rangle$, puis on utilise le principe variationnel pour trouver les valeurs de paramètres qui minimise ψ .

Cette méthode se généralise aux états excités : pour tout $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ tel que $\langle\phi_0|\psi\rangle = 0$, l'inégalité suivante est toujours vérifiée :

$$\frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \geq E_1.$$

La preuve de ce fait est identique à la preuve du principe variationnel pour l'état fondamental puisque le terme en $|\phi_0\rangle$ tombe par choix de ψ .

Exemple 8.1.1 (Oscillateur harmonique à une dimension). L'hamiltonien du système est donné

par

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}}_{=\hat{T}} + \underbrace{\frac{1}{2} m \omega^2 x^2}_{=\hat{V}}. \quad (8.1)$$

On introduit une fonction d'essai $\psi_a(x) = \frac{1}{x^2+a}$ avec $a > 0$. Remarquons que ce choix n'a absolument aucune validité physique puisque la solution doit décroître exponentiellement à l'infini. Posons $I_n = \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{(x^2+a)^n}$ pour tout $n \in \mathbb{N}$. On calcule :

$$I_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{1}{x^2+a} = \frac{1}{\sqrt{a}} \arctan\left(\frac{x}{\sqrt{a}}\right) \Big|_{-\infty}^{\infty} = \frac{\pi}{\sqrt{a}},$$

$$\frac{dI_n}{da} = -nI_{n+1}.$$

Ainsi $I_2 = \frac{\pi}{2} a^{-\frac{3}{2}}$, $I_3 = \frac{3\pi}{8} a^{-\frac{5}{2}}$ et $I_4 = \frac{5\pi}{16} a^{-\frac{7}{2}}$. Après intégrations par partie successives on trouve :

$$\langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{x^2+a} \frac{d^2}{dx^2} \frac{1}{x^2+a} = \underbrace{\frac{1}{x^2+a} \frac{d}{dx} \frac{1}{x^2+a} \Big|_{-\infty}^{\infty}}_{=0} - \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{d}{dx} - \frac{1}{x^2+a} \right)^2 dx = -4(I_3 - aI_4) \left(-\frac{\hbar}{2m} \right)$$

$$\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x^2}{(x^2+a)^4} = (I_1 - aI_2) \left(\frac{1}{2} m \omega^2 \right) \text{ et } \langle \psi | \psi \rangle = I_2.$$

L'énergie correspondant à un état $|\psi_a\rangle$ est donc donnée par

$$E(a) = \frac{\langle \psi_a | \hat{H} | \psi_a \rangle}{\langle \psi_a | \psi_a \rangle} = \frac{\hbar^2}{4m} \frac{1}{a} + \frac{1}{2} m \omega^2 a,$$

et on cherche a tel que l'énergie soit minimale :

$$\frac{dE(a)}{da} = 0 \implies \frac{1}{2} m \omega^2 a^2 = \frac{\hbar^2}{4m} \implies a = \frac{\hbar}{m \omega \sqrt{2}}.$$

L'énergie de l'état fondamental est donc donnée par $E\left(\frac{\hbar}{m \omega \sqrt{2}}\right) = \frac{\hbar \omega}{\sqrt{2}} \simeq 0,72 \hbar \omega$. Remarquons que la valeur approchée est bien supérieure à la valeur effective (connue dans le cas de l'oscillateur harmonique) du fondamental : $0,72 \hbar \omega > 0,5 \hbar \omega$.

Remarque 8.1.2. Dans notre cas, puisqu'on cherche à approximer des états, il est impossible d'imposer strictement $\langle \phi_0 | \psi \rangle$, si $|\psi_0\rangle$ est l'approximation du fondamental on a au mieux $\langle \psi_0 | \psi \rangle = 0$. Ceci implique l'introduction d'un erreur additionnelle.

Exemple 8.1.3 (Oscillateur harmonique à une dimension :). On veut maintenant déterminer le premier état excité de l'oscillateur harmonique. L'hamiltonien est toujours donné par l'équation 8.1. Posons $\psi_a(x) = \frac{x}{(x^2+a)^2}$ avec $a > 0$. Cette fonction est impaire sous l'inversion $x \rightarrow -x$. Elle sera donc orthogonale à l'état fondamental $\psi_0(x)$ qui est pair.

Remarque 8.1.4. Nous avons choisi de diviser par $(x^2+a)^2$ et non pas (x^2+a) . Ceci est dû au fait que même si $x/(x^2+a)$ est à carré sommable, le terme potentiel finirait par diverger.

Pour le calcul, il nous faut calculer les intégrales suivantes :

$$\begin{aligned}
 I_4 &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{(x^2 + a)^4} = \frac{5\pi}{16} a^{-7/2} & I_5 &= \frac{35\pi}{128} a^{-9/2} \\
 J_4 &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^2}{(x^2 + a)^4} = \frac{\pi}{16} a^{-5/2} & I_6 &= \frac{63\pi}{256} a^{-11/2} \\
 k_4 &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x^4}{(x^2 + a)^4} = \frac{\pi}{16} a^{-3/2}
 \end{aligned}$$

Terme cinétique :

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_a | \hat{T} | \phi_a \rangle &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x^2}{(x^2 + a)^2} \frac{d^2}{dx^2} \frac{x^2}{(x^2 + a)^2} = \dots \\
 &= \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} dx \left(\frac{d}{dx} \frac{x}{(x^2 + a)^2} \right)^2 \\
 &= \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} dx \left(-\frac{1}{(x^2 + a)^2} - \frac{4x^2}{(x^2 + a)^3} \right)^2 \\
 &= \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} dx \left(-\frac{3}{(x^2 + a)^2} + \frac{4a}{(x^2 + a)^3} \right)^2 \\
 &= \frac{\hbar^2}{2m} (9I_4 - 24aI_5 + 16a^2I_6) \\
 &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{45\pi}{16} - \frac{105\pi}{16} + \frac{63\pi}{16} \right) a^{-7/2} \\
 &= \frac{3}{16} \pi \frac{\hbar^2}{2m} a^{-7/2}
 \end{aligned}$$

Terme potentiel

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_a | \hat{V} | \phi_a \rangle &= \frac{1}{2} m \omega^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x^4}{(x^2 + a)^4} \\
 &= \frac{1}{2} m \omega^2 k_4 \\
 &= \frac{\pi}{32} m \omega^2 a^{-3/2}
 \end{aligned}$$

Pour finir, la norme vaut

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_a | \phi_a \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x^2}{(x^2 + a)^2} = J_4 = \frac{\pi}{16} a^{-5/2} \\
 E(a) &= \frac{1}{2} \left(\frac{3\hbar^2}{m} a^{-7/2} + m\omega^2 a^{-3/2} \right) \cdot \left(a^{-5/2} \right)^{-1} \\
 &= 3 \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{a} + \frac{1}{2} m\omega^2 a \\
 \frac{dE(a)}{da} &= -3 \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{a^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 \\
 \frac{dE(a)}{da} &= 0 \Rightarrow \frac{3\hbar^2}{2m} \frac{1}{a^2} = \frac{1}{2} m\omega^2 \\
 \Rightarrow a^2 &= \frac{3\hbar^2}{m^2 \omega^2} \\
 a &= \sqrt{3} \frac{\hbar}{m\omega} \\
 E_1(a) &= \frac{3\hbar^2}{2m} \frac{m\omega}{\hbar\sqrt{3}} + \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar\omega
 \end{aligned}$$

On trouve $E(a) = \frac{3\hbar^2}{2ma} + \frac{1}{2} m\omega^2 a$ et la minimisation de l'énergie donne $a = \sqrt{3} \frac{\hbar}{m\omega}$ ce qui permet d'approximer l'énergie du premier état excité :

$$E_1(a) = \sqrt{3} \hbar\omega \simeq 1,732 \hbar\omega,$$

qui est bien supérieure à la valeur effective connue de l'énergie du premier états excité de l'oscillateur hamonique, à savoir $E_1^{\text{eff}} = 1,5 \hbar\omega$.

Plus généralement, si on ne peut pas utiliser un argument de symétrie, on peut toujours chercher un état $|\phi\rangle$ qui minimise l'espérance de l'énergie, $E = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle / \langle \phi | \phi \rangle$ avec la contrainte $\langle \phi | \psi \rangle = 0$ où $|\psi\rangle$ est la solution variationnelle trouvée pour l'état fondamental. Si $|\psi\rangle$ est une bonne approximation, alors sa composante orthogonale à $|0\rangle$ sera minime. Dans ce cas, on aura une forte probabilité que la solution variationnelle $|\phi\rangle$ soit presque orthogonale à $|0\rangle$ et en outre approxime relativement bien $|1\rangle$.

Remarque 8.1.5. Notons que l'approche variationnelle rend extrêmement compliquée les calculs d'erreur : trouver une borne inférieure pour l'énergie cherchée suppose que l'on connaisse une meilleure approximation de l'état, ce qui rend absurde tout calcul d'erreur pour la première approximation. Par ailleurs pour une fonction d'onde ψ quelconque, minimiser l'erreur conduit en fait à rétablir l'équation de Schrödinger.

On peut essayer de trouver la solution exacte du problème par l'approche variationnelle. Considérons un hamiltonien $\hat{H}$ et un état arbitraire $\psi(x)$. L'espérance de l'énergie est donnée par

$$E[\psi, \psi^*] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \int dx \psi^* \hat{H} \psi$$

Puis que ψ est une fonction à valeurs complexes, on considère E comme étant une fonction de ψ et ψ^* (i.e. de $\Re(\psi)$ et $\Im(\psi)$)

Introduisons une variation infinitésimale $\delta\psi^*(x)$ de $\psi^*(x)$, avec $\delta\psi^*(x) \rightarrow 0$. Nous sommes en train de considérer ψ et ψ^* comme deux variables indépendantes, et ainsi

$$E[\psi, \psi^* + \delta\psi^*] = \int dx \psi^* \hat{H} \psi + \int dx \delta\psi^* \hat{H} \psi$$

et

$$\delta E = E[\psi, \psi^* + \delta\psi^*] - E[\psi, \psi^*] = \int dx \delta\psi^* \hat{H}\psi$$

Il est alors nécessaire d'introduire le concept de dérivée fonctionnelle à ce point. Alternativement, nous pouvons imaginer une fonction ψ “discrétisée” sur une grille x_j , $j = -\infty, \dots, 1, 2, \dots$. On peut, dans ce cas, interpréter ce problème dans un contexte variationnel avec un nombre infini de paramètres $\delta\psi_j^* = \delta^*(x_j)$. De cette manière on retrouve le concept de dérivée traditionnelle.

Pour minimiser E , il faut que $\delta E = 0$. Or

$$\delta E = \int dx \delta\psi^* \hat{H}\psi$$

Dans la version “discrétisée”

$$\delta E = \sum_j \delta\psi_j^* \hat{H}\psi_j$$

et a (vraie) dérivée de E par rapport ψ_j^* est

$$\frac{\partial E}{\partial \psi_j^*} = \hat{H}\psi_j$$

La condition de minimisation est alors

$$\frac{\partial E}{\partial \psi_j^*} = 0 \quad \forall j \Rightarrow \hat{H}\psi_j = 0 \quad \forall j \Rightarrow \psi_j = 0$$

et de même pour ψ_j^* .

C'est un résultat pathologique, qui s'explique par notre omission de la contrainte sur la norme : on veut $\langle \psi | \psi \rangle = 1$

Pour trouver un minimum conditionnel, utilisons les multiplicateurs de Lagrange. On veut minimiser $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ avec la contrainte $\langle \psi | \psi \rangle = 1$. On introduit la fonctionnelle

$$E[\psi, \psi^*, \lambda] = \int dx \psi^* \hat{H}\psi - \lambda \left(\int dx \psi^* \psi - 1 \right)$$

Comme avant :

$$\delta E = \int dx \delta\psi^* \hat{H}\psi - \lambda \int dx \delta\psi^* \psi$$

La condition $\delta E = 0$ pour une variation $\delta\psi^*(x)$ arbitraire impose l'égalité des intégrandes :

$$\hat{H}\psi = \lambda\psi$$

C'est l'équation de Schrödinger ! Le principe variationnel, sans conditions supplémentaires doit amener à la solution exacte du problème.

Rappel 8.1.6. (Oscillateur harmonique) On a

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}^2$$

avec $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$. Introduisons

$$\begin{aligned}\hat{a}^\dagger &\equiv \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x} + i\frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\hat{p} \\ \hat{a} &\equiv \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x} - i\frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\hat{p} \\ \hat{x} &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger) \\ \hat{p} &= i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}(\hat{a} - \hat{a}^\dagger)\end{aligned}$$

On note

$$[\hat{a}^\dagger, \hat{a}] = \hat{a}^\dagger \hat{a} - \hat{a} \hat{a}^\dagger = 1$$

Pourquoi ce commutateur est-il si important ? Essayons de définir $\hat{a}^\dagger \rightarrow 2\hat{a}^\dagger$ et $\hat{a} \rightarrow 2\hat{a}$.

Remarque 8.1.7. Si $|\phi\rangle$ tel que $\hat{a}\hat{a}^\dagger|\phi\rangle = \lambda|\phi\rangle$ alors

$$\hat{a}\hat{a}^\dagger(\hat{a}^\dagger|\phi\rangle) = (\lambda - 1)(\hat{a}^\dagger|\phi\rangle)$$

le choix de $\hat{a}^\dagger$ et $\hat{a}$ fait en sorte que $\hat{a}\hat{a}^\dagger$ soit l'opérateur $\hat{N}$, et non $\alpha\hat{N}$.

Il y a un état fondamental $|\phi_0\rangle$ tel que

$$\hat{a}^\dagger|\phi_0\rangle = 0$$

Preuve.

$$\begin{aligned}\hat{a}\hat{a}^\dagger(\hat{a}^\dagger|\phi_n\rangle) &= (n - n)\hat{a}^\dagger|\phi_n\rangle = 0 \\ \underbrace{\hat{a}\hat{a}^\dagger}_{|\phi_0\rangle}(\hat{a}^\dagger|\phi_n\rangle) &= (n - n)\hat{a}^\dagger|\phi_n\rangle = 0 \\ \|\hat{a}^{n+1}|\phi_n\rangle\|^2 &= 0 \\ \Rightarrow \hat{a}^{n+1}|\phi_n\rangle &\propto \hat{a}^\dagger|\phi_0\rangle = 0\end{aligned}$$

□

Le spectre est

$$\hat{H}|\phi_n\rangle = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})|\phi_n\rangle$$

Les normes sont

$$\begin{aligned}\hat{a}|\phi_n\rangle &= \sqrt{n+1}|\phi_{n+1}\rangle \\ \hat{a}^\dagger|\phi_n\rangle &= \sqrt{n}|\phi_{n-1}\rangle \\ |\phi_n\rangle &= \frac{(\hat{a})^n}{\sqrt{n!}}|\phi_0\rangle\end{aligned}$$

Les $\{|\phi_n\rangle\}$ sont non-dégénérés, et on a donc $\langle\phi_i|\phi_j\rangle = \delta_{ij}$.

Remarque 8.1.8.

$$\langle\phi_n|\hat{x}|\phi_n\rangle = \langle\phi_n|\hat{p}|\phi_n\rangle = 0$$

et

$$\begin{aligned}\langle\phi_n|\hat{x}^2|\phi_n\rangle &= \dots = \frac{\hbar}{2m\omega}(2n+1) \\ \langle\phi_n|\hat{p}^2|\phi_n\rangle &= \dots = \frac{m\hbar\omega}{2}(2n+1)\end{aligned}$$

pour $n = 0$ on a $\Delta\hat{x}\Delta\hat{p} = \frac{\hbar}{2}$

Pour un oscillateur hamornique en 3D isotrope, on a

$$\hat{H} = \frac{|\hat{\mathbf{p}}|^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2|\hat{\mathbf{r}}|^2$$

Remarque 8.1.9.

$$\begin{aligned} |\hat{\mathbf{p}}|^2 &= \hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2 \\ |\hat{\mathbf{x}}|^2 &= \hat{x}^2 + \hat{y}^2 + \hat{z}^2 \end{aligned}$$

donc

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z \\ \hat{H} &= \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 \\ \hat{H} &= \frac{\hat{p}_y^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{y}^2 \\ \hat{H} &= \frac{\hat{p}_z^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{z}^2 \end{aligned}$$

Hamiltonien séparable :

$$\psi(x, y, z) = \psi_n(x)\phi_m(y)\xi_l(z)$$

où $\hat{H}_x\psi_n(x) = E_n\psi(x)$, avec $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$, de même pour $\hat{y}$ et $\hat{z}$. Donc $\hat{H}\psi = E_{nml}\psi$, avec $E_{nml} = \hbar\omega(n + m + l + \frac{3}{2})$ Pourquoi l'oscillateur harmonique est-il si important ?

1. Sauf pour les cas pathologiques, tous les systèmes admettent une approximation harmonique.

Exemple 8.1.10. Potentiel central On a

$$V = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{L^2}{2mr^2} - \frac{\alpha}{r}$$

On pourrait imaginer partir de la solution du problème harmonique et calculer les solutions plus exactes par théorie des perturbations.

2. Théorie quantique des champs pour systèmes à plusieurs corps. L'état de la particule libre dont l'impulsion $\hbar k$ correspond à un quantum d'énergie peut être écrit comme $|1\rangle$. Ainsi, deux particules dans le même état auront deux fois l'énergie et on peut le comprendre comme l'état $|2\rangle$ de l'oscillateur harmonique, et ainsi de suite. Les état de N particules libres sont donc décrits comme un ensemble infini d'oscillateurs harmoniques, un pour chaque $\hbar \mathbf{k}$.

Plus formellement, on retrouve ce résultat à partir de la considération que la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ peut être considéré comme une variable dynamique, et donc comme un opérateur en plus que $\hat{\psi}$ et $\hat{\psi}^\dagger$. C'est une procédure appelée deuxième quantification.

8.2 Théorie de Hartree-Fock

On considère un système de N fermions sans spins. Comme au chapitre précédent on se place dans l'espace de Hilbert $\mathcal{H}_1$ des états à une particule, l'ensemble $\{\phi_{n_i}\}_{i=1}^N$ désigne une base orthonormée des fonctions d'ondes à une particule. Sous ces considérations, une fonction d'onde quelconque à N particules ψ peut s'écrire :

$$\psi(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \phi_{n_1}(x_1) & \cdots & \phi_{n_N}(x_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_{n_1}(x_N) & \cdots & \phi_{n_N}(x_N) \end{vmatrix},$$

à la lumière de ce qui précède on peut considérer les ϕ_{n_i} comme des paramètres variationnels. L'approximation de Hartree-Fock consiste à écrire le fondamental comme un seul déterminant de Slater, il faut donc choisir les ϕ_{n_i} qui donnent la meilleure approximation.

L'hamiltonien du système est donné par $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ où

- L'opérateur $\hat{T}$ est l'énergie cinétique totale du système, c'est donc la somme des énergies cinétiques des N particules :

$$\hat{T} = \sum_{j=1}^N \hat{t}_j = \sum_{j=1}^N -\frac{\hbar}{2m} \nabla_j^2$$

- L'opérateur $\hat{V}$ désigne l'énergie potentielle des N particules, il est donné par la somme des énergies potentielles de chaque particule :

$$\hat{V} = \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \hat{V}_{i,j},$$

où $\hat{V}_{i,j} = \hat{V}(x_i, x_j)$.

On se place dans l'espace de Fock. On a :

$$\langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle = \sum_{j=1}^N \langle \phi_{n_j} | \hat{T} | \phi_{n_j} \rangle = \sum_{j=1}^N \int dx \phi_{n_j}^*(x) T(x) \phi_{n_j}(x), \quad (8.2)$$

et

$$\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (\langle \phi_{n_i} \phi_{n_j} | \hat{V} | \phi_{n_i} \phi_{n_j} \rangle - \langle \phi_{n_i} \phi_{n_j} | \hat{V} | \phi_{n_j} \phi_{n_i} \rangle) \quad (8.3)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int dx_1 dx_2 \left(\phi_{n_i}^*(x_1) \phi_{n_j}^*(x_2) \hat{V}(x_1, x_2) \phi_{n_i}(x_1) \phi_{n_j}(x_2) \right. \quad (8.4)$$

$$\left. - \phi_{n_j}^*(x_1) \phi_{n_i}^*(x_2) \hat{V}(x_1, x_2) \phi_{n_i}(x_1) \phi_{n_j}(x_2) \right). \quad (8.5)$$

Le premier terme dans l'expression de $\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$ est appelé *terme direct* alors que le deuxième est le *terme d'échange*.

L'objectif est de minimiser $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$ sous les n^2 contraintes : $\langle \phi_{n_i} | \phi_{n_j} \rangle = \delta_{i,j}$. On utilise le théorème des extremums liés :

Théorème 8.2.1 (des extremums liés). *Chercher les extremums d'une fonction $F(x, y)$ sous la contrainte $f(x, y) = 0$ est équivalent à chercher ceux de la fonction :*

$$H(x, y, \lambda) = F(x, y) - \lambda f(x, y).$$

On devrait donc a priori introduire n^2 multiplicateurs de Lagrange, en fait on peut montrer que $\lambda_{i,j} = \lambda_{i,j}^*$.

On considère ϕ et ϕ^* comme des variables indépendantes. A titre d'exemple, les variations par rapport aux $\phi_{n_i}^*$ donnent :

$$\begin{aligned}\delta\hat{T} &= \delta \left(\sum_j \int dx \phi_{n_j}^*(x) \hat{t} \phi_{n_j}(x) \right) \\ &= \sum_j \int dx \delta \phi_{n_j}^*(x) \hat{t} \phi_{n_j}(x),\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\delta\hat{V} &= \sum_{j \neq i} \int dx_1 \int dx_2 \left(\delta \phi_{n_i}^*(x_1) \phi_{n_j}^*(x_2) \hat{V} \phi_{n_i}(x_1) \phi_{n_j}(x_2) \right. \\ &\quad \left. - \delta \phi_{n_i}^*(x_2) \phi_{n_j}^*(x_1) \hat{V} \phi_{n_i}(x_1) \phi_{n_j}(x_2) \right).\end{aligned}$$

et

$$\delta \sum_{i,j} \lambda_{i,j} (\langle \phi_{n_i} | \phi_{n_j} \rangle - 1) = \sum_{i,j} \lambda_{i,j} \int dx \delta \phi_i^*(x) \phi_j(x).$$

On veut minimiser $F = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle - \sum_{i,j} \lambda_{i,j} (\langle \phi_{n_i} | \phi_{n_j} \rangle - 1)$ par rapport aux ϕ_{n_i} . On impose donc $\frac{\delta F}{\delta \phi_{n_i}^*} = 0$ pour tout i ce qui conduit à l'équation :

$$\hat{t} \phi_{n_i}(x) + \sum_{j=1}^N \int dx_2 \left(\phi_{n_j}^*(x_2) \hat{V} \phi_{n_i}(x) \phi_{n_j}(x_2) - \phi_{n_j}^*(x) \hat{V} \phi_{n_i}(x) \phi_{n_j}(x_2) \right) = \sum_{j=1}^N \lambda_{i,j} \phi_{n_j}(x). \quad (8.6)$$

Sans perte de généralités on impose $\lambda_{i,j} = \epsilon_i \delta_{i,j}$, ce faisant on aboutit à l'équation de Hartree-Fock :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_{n_i}(x) + \sum_{j=1}^N \int dx_2 \left(\phi_{n_j}^*(x_2) \hat{V} \phi_{n_i}(x) \phi_{n_j}(x_2) - \phi_{n_j}^*(x) \hat{V} \phi_{n_i}(x) \phi_{n_j}(x_2) \right) = \epsilon_i \phi_{n_i}(x). \quad (8.7)$$

8.3 Equation de Hartree

Le terme direct du potentiel 8.5 conduit au terme de Hartree dans l'équation 8.7 :

$$\hat{V}_H(x) \phi_{n_i}(x) := \sum_{j=1}^N \int dx_2 \phi_{n_j}^*(x_2) \hat{V}(x, x_2) \phi_{n_j}(x_2) \phi_{n_i}(x).$$

Dans l'équation de Hartree-Fock le terme $\hat{V}_H(x)$ est interprétable comme un terme de champ moyen, i.e. un potentiel de la forme $\hat{v}(x_1, x_2) = \frac{e^2}{|x_1 - x_2|}$. Ainsi, on peut réécrire le terme de Hartree sous la forme :

$$\begin{aligned}\hat{V}_H(x) &= \sum_{j=1}^N \int dx_2 e^2 \frac{|\phi_{n_j}(x_2)|^2}{|x - x_2|} \\ &= \int dx_2 e^2 \frac{\sum_{j=1}^N |\phi_{n_j}(x)|^2}{|x - x_2|} \\ &= \int dx_2 e^2 \frac{\rho(x_2)}{|x - x_2|},\end{aligned}$$

on en déduit l'Equation de Hartree :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi_{n_i}(x) + \hat{V}_H(x)\phi_{n_i}(x) = \epsilon_i\phi_{n_i}(x). \quad (8.8)$$

Notons que le potentiel diffère pour chaque ϕ_i . L'énergie de Hartree est donnée par :

$$E = \sum_{i=1}^N \langle \phi_{n_i} | \hat{t} | \phi_{n_i} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle \phi_{n_i} \phi_{n_j} | \hat{v} | \phi_{n_i} \phi_{n_j} \rangle \quad (8.9)$$

$$= \sum_{i=1}^N \langle \phi_{n_i} | \hat{t} | \phi_{n_i} \rangle + \frac{1}{2} \int dx_1 \int dx_2 e^2 \frac{\rho(x_1)\rho(x_2)}{|x_1 - x_2|}. \quad (8.10)$$

On remarque que *l'énergie potentielle de Hartree est une fonctionnelle de la densité $\rho(x)$* , puisque ρ est une fonction d'une seule variable, si le terme d'échange est négligeable le problème initial à N corps se ramène à un problème à un corps.

8.4 Approximation de Thomas Fermi :

On veut approximer l'énergie cinétique totale du système par une fonctionnelle "bien choisie" de la densité. On pose

$$T^{TF}(\rho(x)) = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int d^3x \rho(x)^{\frac{5}{3}}$$

On veut minimiser $E(\rho(x))$ sous la contrainte $\int d^3x \rho(x) = N$, ce qui conduit à l'équation :

$$\delta \left(E(\rho) - \lambda \left(\int d^3x \rho(x) - N \right) \right) = 0,$$

d'où on déduit *l'équation de Thomas-Fermi* :

$$\frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int d^3x \rho(x)^{\frac{5}{3}} + V(x) + e^2 \int dx_2 \frac{\rho(x)}{|x - x_2|} - \mu = 0, \quad (8.11)$$

où $V(x)$ est un potentiel externe.

8.5 Théorie de la fonctionnelle densité :

Le théorème de Hohenberg-Kohn généralise l'idée des paragraphes précédents :

Théorème 8.5.1 (premier théorème de Hohenberg-Kohn). *L'énergie E de l'état fondamental d'un système à N particules défini par $\hat{H}$ est une fonctionnelle inconnue de la densité $\rho(x)$.*

Le théorème de Kohn-Sham[6] formulé peu après permet de reformuler le problème sous forme d'une équation différentielle à développement de Fermi-Thomas. Pour des états à une particule $\phi_i(x)$:

$$(t(x) + V(x)) \phi_i(x) + V_{CE}(x) \phi_i(x) = \epsilon_i \phi_i(x),$$

où V_{CE} est le potentiel de corrélation et d'échange, qui est inconnu.

Chapitre 9

Opérateur densité et systèmes quantiques ouverts

9.1 Opérateur densité :

Considérons un système composé de deux sous-systèmes A et B . Soient $\{|i\rangle, i \in \mathbb{N}\}$ une base des états de A et $\{|\mu\rangle, \mu \in \mathbb{N}\}$ une base des états de B . Un état ψ de ce système se décompose dans la base des états propres des sous-systèmes sous la forme :

$$|\psi\rangle = \sum_{i,\mu} \alpha_{i,\mu} |i\rangle \otimes |\mu\rangle.$$

Si $\hat{O}$ est une observable du système A , $\hat{O} \otimes \mathbb{1}_B$ est une observable du système total, et la valeur moyenne de $\hat{O}$ dans l'espace total est donné par :

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle &= \langle \hat{O} \otimes \mathbb{1}_B \rangle = \langle \psi | \hat{O} \otimes \mathbb{1}_B | \psi \rangle \\ &= \sum_{j,\nu} \sum_{i,\mu} \alpha_{j,\nu}^* \alpha_{i,\mu} (\langle j | \otimes \langle \nu |) (\hat{O} | i \rangle) \otimes (\mathbb{1}_B | \mu \rangle) \\ &= \sum_{j,\nu} \sum_{i,\mu} \alpha_{j,\nu}^* \alpha_{i,\mu} \langle j | \hat{O} | i \rangle \delta_{\mu\nu} \\ &= \sum_{i,j} \sum_{\mu} \underbrace{\alpha_{j,\mu}^* \alpha_{i,\mu}}_{\rho_{ij}} \langle j | \hat{O} | i \rangle \\ &= \sum_{i,j} \rho_{ij} \langle j | \hat{O} | i \rangle \\ &= \sum_{i,j} \rho_{ij} \hat{O}_{ji} \\ &= \text{Tr}(\rho_A \hat{O}), \end{aligned}$$

où la dernière égalité est obtenue en définissant un opérateur ρ_A agissant sur le sous-système A et tel que la matrice de cet opérateur pour le choix de la base $\{|i\rangle, i \in \mathbb{N}\}$, soit donnée par les coefficients

$$\rho_{ij} = \sum_{\mu} \alpha_{j,\mu}^* \alpha_{i,\mu} = \sum_{\mu} \langle i | \mu \rangle \langle \mu | j \rangle.$$

Autrement dit ρ_A est de la forme :

$$\rho_A = \sum_{i',j'} \sum_{\mu} |i'\rangle \langle i'| \otimes \langle \mu | \left(|\psi\rangle \langle \psi| \right) |j'\rangle \otimes |\mu\rangle \langle j'|.$$

Cet opérateur est appelé *opérateur densité*, formellement on peut le voir comme l'équivalent en physique quantique de la densité dans l'espace des phases. Notons que puisque la trace d'un opérateur est invariante par changement de base, le recours à un opérateur densité pour calculer la valeur moyenne de $\hat{O}$ ne dépend aucunement du choix de la base utilisée pour définir cet opérateur. Remarquons par ailleurs qu'on a les propriétés suivantes :

- Propriétés 9.1.1.** 1. *L'opérateur densité est auto-adjoint, autrement dit, $\rho_A^\dagger = \rho_A$,*
 2. $\text{Tr}(\rho_A) = \sum_i \rho_{ii} = \sum_{i,\mu} |\alpha_{i,\mu}|^2 = \|\psi\|^2 = 1$,
 3. *L'opérateur densité est semi-défini positif, i.e. $\langle \phi | \rho_A | \phi \rangle \geq 0$ pour tout $|\phi\rangle \in A$.*

Preuve. 1. On a :

$$\begin{aligned}\rho_{ij} &= \sum_{\mu} \alpha_{i,\mu}^* \alpha_{j,\mu} \\ \rho_{ji} &= \sum_{\mu} \alpha_{j,\mu}^* \alpha_{i,\mu}\end{aligned}$$

il est aisé de voir que

$$\rho_{ij} = \overline{\rho_{ji}}$$

2. On calcule :

$$\begin{aligned}\sum_i \rho_{ii} &= \sum_i \sum_{\mu} \alpha_{i,\mu}^* \alpha_{i,\mu} = \sum_i \sum_{\mu} \langle i\mu | \psi \rangle \langle \psi | i\mu \rangle \\ &= \sum_{i,\mu} |\langle i\mu | \psi \rangle|^2\end{aligned}$$

Or les $|i\rangle$ et $|\mu\rangle$ forment une base de A et B , respectivement. Ainsi, la somme sur i et μ donne la norme de $|\psi\rangle$, qui est, par définition, normalisé à 1.

3. On calcule :

$$\begin{aligned}\langle \phi | \rho_A | \phi \rangle &= \sum_{i,j} \sum_{\mu} \langle \phi | i \rangle \langle j | \phi \rangle \langle i\mu | \psi \rangle \langle \psi | j\mu \rangle \\ &= \sum_{\mu} \beta_{\mu} \beta_{\mu}^* \\ &= \|\beta\|^2 \geq 0,\end{aligned}$$

où $\beta_{\mu} = \langle \phi | i \rangle \langle i\mu | \psi \rangle$

□

Remarquons que ces propriétés impliquent en particulier :

- Qu'il existe une base dans laquelle ρ_A est diagonale (par le point 1)),
- Par ailleurs, les points 2) et 3) impose une forme particulière à l'écriture diagonale de l'opérateur ρ_A :

$$\rho_A = \sum_j p_j |j\rangle \langle j|,$$

avec $p_j \geq 0$ et $\sum p_j = 1$. Ainsi

$$\langle \hat{O} \rangle = \text{Tr}(\rho_A \hat{O}) = \sum_j p_j \langle j | \hat{O} | j \rangle = \sum_j p_j \langle \hat{O} \rangle_{|j\rangle},$$

où $\langle \hat{O} \rangle_{|j\rangle}$ désigne la valeur moyenne de $\hat{O}$ sur le sous-système constitué de l'état $|j\rangle$.

Jusqu'à présent nous avons décrit l'état d'un système par un élément $|\psi\rangle$ de l'espace de Hilbert. Notons qu'il est également possible de décrire cet état à l'aide de l'opérateur densité $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$. Un opérateur densité de cette forme est appelé *état propre* du système, dans le cas contraire on parle d'*état mixte* ou encore de *mélange statistique*.

Dans le cas d'un état pur la valeur moyenne d'une observable $\hat{O}$ est donnée par :

$$\begin{aligned}\langle\hat{O}\rangle &= \text{Tr}(|\psi\rangle\langle\psi|\hat{O}) \\ &= \sum_{i,\mu} \langle i, \mu | \psi \rangle \langle \psi | \hat{O} | i, \mu \rangle \\ &= \langle \psi | \hat{O} | \sum_{i,\mu} | i, \mu \rangle \langle i, \mu | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle.\end{aligned}$$

Par ailleurs si un opérateur densité décrit un état pur alors c'est un projecteur, i.e. $\rho^2 = \rho$. En effet on a :

$$\rho^2 = |\psi\rangle\langle\psi|\psi\rangle\langle\psi| = |\psi\rangle\langle\psi| = \rho.$$

En fait les deux propriétés sont équivalentes : si $\rho^2 = \rho$ nécessairement les valeurs propres de l'opérateur sont 0 ou 1. Mais puisque la somme des valeur propre d'un opérateur densité doit être égale à 1 nécessairement il existe une seule valeur propre de l'opérateur densité qui vaille 1 et elle est unique. Soit $|\psi_n\rangle$ l'état propre associé. On a $\rho = |\psi_n\rangle\langle\psi_n|$.

Dans le développement de ce chapitre nous avons introduit deux opérateurs densité à savoir $\rho_A : \mathcal{H}_A \rightarrow \mathcal{H}_A$ et $\rho : \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B \rightarrow \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$, quel lien existe-t-il entre eux ? On montre qu'en fait $\rho_A = \text{Tr}_B(\rho)$.

Preuve. On a

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi| = \sum_{i\mu, j\nu} \alpha_{i\mu} \alpha_{j\nu}^* |i\mu\rangle\langle j\nu|$$

Or $\rho_{i\mu, j\nu} = \alpha_{i\mu} \alpha_{j\nu}^*$. Mais par définition

$$\rho_A = \sum_{\mu} \alpha_{i\mu} \alpha_{j\nu}^*$$

donc, en définissant

$$\text{Tr}_B(\rho) = \sum_{\mu'} \langle \mu' | \rho | \mu' \rangle$$

On a

$$\begin{aligned}\sum_{ij} \sum_{\mu} \alpha_{i\mu} \alpha_{j\nu}^* |i\rangle\langle j| &= \sum_{\mu'} \sum_{i\mu, j\nu} \alpha_{i\mu} \alpha_{j\nu}^* \delta_{\mu\mu'} \delta_{\nu\nu'} |i\rangle\langle j| \\ &= \sum_{\mu'} \sum_{i\mu, j\nu} \alpha_{i\mu} \alpha_{j\nu}^* \langle \mu' | (|i\rangle \otimes |\mu\rangle) (\langle j| \otimes \langle \nu|) | \mu' \rangle \\ &= \sum_{\mu'} \langle \mu' | \rho | \mu' \rangle = \text{Tr}_B(\rho) = \rho_A\end{aligned}$$

□

Exemple 9.1.2. On considère un état $|\psi\rangle = \alpha|00\rangle + \beta|01\rangle + \gamma|10\rangle + \delta|11\rangle$. On a :

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi| = \begin{pmatrix} |\alpha|^2 & \alpha^*\beta & \alpha^*\gamma & \alpha^*\delta \\ \beta^*\alpha & |\beta|^2 & \beta^*\gamma & \beta^*\delta \\ \gamma^*\alpha & \gamma^*\beta & |\gamma|^2 & \gamma^*\delta \\ \delta^*\alpha & \delta^*\beta & \delta^*\gamma & |\delta|^2 \end{pmatrix},$$

et

$$\rho_A = \text{Tr}_B(\rho) = \sum_{x=0,1} \langle x|\psi\rangle\langle\psi|x\rangle = \begin{pmatrix} |\alpha|^2 + |\beta|^2 & \alpha^*\gamma + \beta^*\delta \\ \beta^*\alpha + \gamma^*\beta & |\gamma|^2 + |\delta|^2 \end{pmatrix}.$$

9.2 Evolution temporelle :

Considérons un opérateur densité sous forme diagonale à $t = 0$:

$$\rho(t=0) = \sum_j \alpha_j |\psi_j(0)\rangle\langle\psi_j(0)|$$

on s'intéresse à déterminer les lois qui régissent son évolution temporelle. On fait l'hypothèse que le mélange statistique ne varie pas au cours du temps, autrement dit α_i ne dépend pas de t et

$$\rho(t) = \sum_j \alpha_j |\psi_j(t)\rangle\langle\psi_j(t)|.$$

L'évolution temporelle d'un état a déjà été caractérisée, on a :

$$|\psi_j(t)\rangle = e^{-i\frac{\hat{H}t}{\hbar}} |\psi_j(0)\rangle$$

En utilisant ces deux équations, on obtient

$$\rho(t) = \sum_j \alpha_j e^{-i\frac{\hat{H}t}{\hbar}} |\psi_j(0)\rangle\langle\psi_j(0)| e^{-i\frac{\hat{H}t}{\hbar}}$$

On dérive

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \sum_j \alpha_j \left(-i\frac{\hat{H}}{\hbar} \right) e^{-i\frac{\hat{H}t}{\hbar}} |\psi_j(0)\rangle\langle\psi_j(0)| e^{-i\frac{\hat{H}t}{\hbar}} \\ &\quad + \sum_j \alpha_j e^{-i\frac{\hat{H}t}{\hbar}} |\psi_j(0)\rangle\langle\psi_j(0)| \left(i\frac{\hat{H}}{\hbar} \right) e^{-i\frac{\hat{H}t}{\hbar}} \\ &= \left(-i\frac{\hat{H}}{\hbar} \right) \rho + \rho \left(i\frac{\hat{H}}{\hbar} \right) \end{aligned}$$

ce qui conduit à l'équation :

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = -[\hat{H}, \rho], \quad (9.1)$$

qui décrit l'évolution temporelle de l'opérateur densité. Noter que ρ ne définit pas une quantité physique observable !

Exemples 9.2.1. 1. Considérons l'espace de Hilbert des états $\{|-\rangle, |+\rangle\}$, l'opérateur $\hat{S}_z$ agit sur cette base via $\hat{S}_z |+\rangle = \frac{\hbar}{2} |+\rangle$, et $\hat{S}_z |-\rangle = -\frac{\hbar}{2} |-\rangle$. L'état $|\psi\rangle = |+\rangle$ est un état pur du système, l'opérateur densité correspondant ρ s'écrit :

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi| = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

2. Si maintenant on considère l'espace de Hilbert composé des états propre de la composante x du spin : $\{|+\rangle_x, |-\rangle_x\}$. On a $\hat{S}_x |+\rangle_x = \frac{\hbar}{2} |+\rangle_x$ et $\hat{S}_x |-\rangle_x = -\frac{\hbar}{2} |-\rangle_x$. Par ailleurs :

$$|+\rangle_x = \frac{|+\rangle + |-\rangle}{\sqrt{2}}, \text{ et } |-\rangle_x = \frac{|+\rangle - |-\rangle}{\sqrt{2}}.$$

Les états $|\psi\rangle = |\pm\rangle_x$ ont des états purs, l'opérateur densité correspondant est donné par

$$\rho = |\pm\rangle_x \langle \pm|_x = \frac{1}{2} (|+\rangle_x \pm |-\rangle_x) (\langle +|_x \pm \langle -|_x).$$

Dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$, l'opérateur ρ s'écrit :

$$\rho = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \pm \frac{1}{2} \\ \pm \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}.$$

3. Quel serait l'opérateur densité associé à un mélange statistique composé de 50% de $|+\rangle$ et 50% de $|-\rangle$? On a $\rho = \frac{1}{2} |+\rangle \langle +| + \frac{1}{2} |-\rangle \langle -| = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$.

4. Etats de Bell : $\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (|01\rangle - |10\rangle)$. Dans la base des états $\{|00\rangle, |01\rangle, |10\rangle, |11\rangle\}$, l'opérateur densité $\rho = |\psi\rangle \langle \psi|$ s'écrit :

$$\rho = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Par ailleurs

$$\rho_A = \text{Tr}_B(\rho) = \sum_{j=0}^1 {}_B \langle j | \rho | j \rangle_B = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

et

$$\rho_B = \text{Tr}_A(\rho) = \sum_{j=0}^1 {}_A \langle j | \rho | j \rangle_A = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Quelle serait la matrice densité d'une union de deux systèmes? Naïvement on voudrait écrire $\rho = \rho_A \otimes \rho_B$. Après calculs on obtient

$$\text{Tr}_B \rho_A \otimes \rho_B = \rho_A$$

et

$$\text{Tr}_A \rho_A \otimes \rho_B = \rho_B.$$

Dans le cas d'un état pur $|\psi\rangle = |\psi_A\rangle \otimes |\psi_B\rangle$, on peut écrire $\rho_A = |\psi_A\rangle \langle \psi_A|$ et $\rho_B = |\psi_B\rangle \langle \psi_B|$. On a bien $\rho = |\psi\rangle \langle \psi| = \rho_A \otimes \rho_B$. En effet,

$$\rho = |\psi\rangle \langle \psi| = (|\psi_A\rangle \otimes |\psi_B\rangle)(\langle \psi_A| \otimes \langle \psi_B|) = |\psi_A\rangle \langle \psi_A| \otimes |\psi_B\rangle \langle \psi_B| = \rho_A \otimes \rho_B$$

étant donné les propriétés du produit tensoriel.

Mais dès qu'il y a intrication, les choses se compliquent : reprenons l'exemple de l'état de Bell et considérons l'état $\psi = \frac{|01\rangle - |10\rangle}{\sqrt{2}}$. Si effectivement on avait $\rho = \rho_A \otimes \rho_B$ alors l'opérateur densité devrait être de la forme

$$\rho = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

ce qui est en contradiction avec les résultats obtenus dans l'exemple ci-dessus. En fait, étant donnés les matrices densité de deux systèmes une fois mises en contact, il est a priori impossible d'accéder à l'opérateur densité du système total.

Exemples 9.2.2 (Quantum bits). 1. Systèmes à un quantum bit : On considère un état $|\psi\rangle = \lambda|0\rangle + \mu|1\rangle$ où $|\lambda|^2 + |\mu|^2 = 1$. Comme vu précédemment la matrice densité du système est donnée par :

$$\rho_A = |\psi\rangle\langle\psi| = \begin{pmatrix} |\lambda|^2 & \mu^*\lambda \\ \lambda^*\mu & |\mu|^2 \end{pmatrix},$$

on remarque que dans le cas d'un état pur, la matrice densité fournit le maximum d'information sur le système.

2. Systèmes à deux quantum bits : On considère un système composé de deux sous-systèmes à un quantum-bit A et B .

— On s'intéresse à la matrice densité associée à l'état $|\psi\rangle = |\phi_A\rangle \otimes |\phi_B\rangle$ où $|\psi_A\rangle = \lambda|0_A\rangle + \mu|1_A\rangle$ et $|\psi_B\rangle = \chi|0_B\rangle + \beta|1_B\rangle$. La matrice ρ_A a été déterminée au point précédent :

$$\rho_A = |\psi\rangle\langle\psi| = \begin{pmatrix} |\lambda|^2 & \mu^*\lambda \\ \lambda^*\mu & |\mu|^2 \end{pmatrix},$$

et $\rho_A \otimes \rho_B$ est une matrice 4×4 constituée des blocs :

$$\rho_A \otimes \rho_B = |\psi\rangle\langle\psi| = \begin{pmatrix} |\lambda|^2 \rho_B & \mu^* \lambda \rho_B \\ \lambda^* \mu \rho_B & |\mu|^2 \rho_B \end{pmatrix},$$

— Si maintenant on considère l'état $|\psi\rangle = \lambda|00\rangle + \mu|11\rangle$. La matrice densité est donnée par

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi| = \begin{pmatrix} |\lambda|^2 & 0 & 0 & \mu^*\lambda \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \lambda^*\mu & 0 & 0 & |\mu|^2 \end{pmatrix},$$

et $\rho_A = \text{Tr}_B(\rho) = \begin{pmatrix} |\lambda|^2 & 0 \\ 0 & |\mu|^2 \end{pmatrix}$. Ainsi, la valeur moyenne de toute observable du système vérifie :

$$\langle \hat{O} \rangle = |\lambda|^2 \langle \hat{O} \rangle_0 + |\mu|^2 \langle \hat{O} \rangle_1.$$

On s'intéresse à l'évolution temporelle d'un système composé de deux sous-systèmes A et B décrits par des hamiltoniens $\hat{H}_A$ et $\hat{H}_B$ tels que $\hat{H} = \hat{H}_A \otimes \mathbb{1}_B + \mathbb{1}_A \otimes \hat{H}_B = \hat{H}_A \oplus \hat{H}_B$, autrement dit les deux sous-systèmes n'interagissent pas entre eux. L'opérateur d'évolution temporelle est donné par :

$$\hat{U}(t, t') = e^{i \frac{(\hat{H}_A \oplus \hat{H}_B)(t-t')}{\hbar}} = \hat{U}_A \otimes \hat{U}_B, \quad (9.2)$$

ainsi un état quelconque du système, donné par $|\psi(t)\rangle = |\psi_A(t)\rangle \otimes |\psi_B(t)\rangle$ évoluera selon l'équation :

$$|\psi(t)\rangle = |\psi_A(t)\rangle \otimes |\psi_B(t)\rangle = (\hat{U}_A \otimes \hat{U}_B) (|\psi_A(t)\rangle \otimes |\psi_B(t)\rangle).$$

Exemple 9.2.3 (Décohérence et états pointeurs). On considère un système S en interaction avec un environnement E . On appelle *décohérence* la manifestation de cette interaction. Cette interaction privilégie certains états, les *états pointeurs*, qui ne sont pas affectés par la décohérence, quel que soit l'état initial du système. En effet, l'équation 9.2 laisse entendre que l'interaction va privilégier les états propres du système, puisque ces états restent factorisés au cours

du temps, l'environnement n'agissant pas sur le système. Par contre, l'état de l'environnement évolue puisque le système agit sur l'environnement. Par exemple si un système composé d'un quantum-bit agit sur l'environnement. Soient $\{|0\rangle, |1\rangle\}$ les états pointeurs du système, et $|0_E\rangle$ l'état initial de l'environnement. Supposons que l'évolution temporelle soit donnée par :

$$|0\rangle \otimes |0_E\rangle \rightarrow |0\rangle \otimes |1_E\rangle,$$

$$|1\rangle \otimes |0_E\rangle \rightarrow |0\rangle \otimes |2_E\rangle.$$

Supposons qu'après Δt une transition ait lieu avec probabilité p , autrement dit après un intervalle de temps Δt ,

$$|00_E\rangle \rightarrow \sqrt{1-p}|00_E\rangle + \sqrt{p}|01_E\rangle,$$

$$|10_E\rangle \rightarrow \sqrt{1-p}|10_E\rangle + \sqrt{p}|12_E\rangle.$$

Si à $t = 0$ le système est dans l'état $|\psi\rangle = \lambda|0\rangle + \mu|1\rangle$, après un temps Δt il sera dans l'état :

$$|\psi\rangle = \lambda\sqrt{1-p}|00_E\rangle + \lambda\sqrt{p}|01_E\rangle + \mu\sqrt{1-p}|10_E\rangle + \mu\sqrt{p}|12_E\rangle.$$

La matrice densité au pas Δt est donnée par :

$$\rho_S = \text{Tr}_E(\rho) = \begin{pmatrix} |\lambda|^2 & \mu^* \lambda (1-p) \\ \lambda^* \mu (1-p) & |\mu|^2 \end{pmatrix}.$$

Après n pas de temps Δt :

$$\rho_S = \text{Tr}_E(\rho) = \begin{pmatrix} |\lambda|^2 & \mu^* \lambda (1-p)^n \\ \lambda^* \mu (1-p)^n & |\mu|^2 \end{pmatrix},$$

si bien que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \rho_S = \begin{pmatrix} |\lambda|^2 & \mu^* \lambda e^{-\Gamma t} \\ \lambda^* \mu e^{-\Gamma t} & |\mu|^2 \end{pmatrix},$$

où $\Gamma = np$.

Chapitre 10

Eléments d'information quantique

Les ordinateurs sont fondamentalement des machines basées sur des processus physiques. La physique de ces systèmes est régie par les lois de la mécanique quantique. On peut ainsi considérer chaque ordinateur comme étant “quantique”. En réalité ça n’est pas le cas : leurs opérations peuvent être idéalement décrites par des éléments de physique classique. Alan Turing, par exemple, construit un ordinateur élémentaire, la machine de Turing, à partir de composantes mécaniques (et suivant des considérations purement classiques)

Un ordinateur réellement quantique utilise pleinement des phénomènes spécifiquement quantiques (comme l’intrication), qui n’ont pas d’équivalent classique.

Durant les années 1970, le problème de la réversibilité est abordé : une opération logique (telle que le XOR) est irréversible.

p	q	XOR
0	0	0
0	1	1
1	0	1
1	1	1

TABLE 10.1 – Table de vérité de l’opération XOR

En effet, il est impossible de savoir à partir d’une sortie $XOR(p, q) = 1$, si $(p, q) = (0, 1)$, ou $(p, q) = (1, 0)$. Ainsi, cette opération dissipe de l’énergie. En effet, il existe 4 possibilités d’entrée, pour 2 possibilités de sortie. L’entropie quantifiant l’information inconnue sur l’état du système, est donné, pour N combinaisons possibles, par :

$$S = k_B \ln N$$

Prenons par exemple un système S composé d’une boîte enfermant un gaz constitué d’une seule particule.



FIGURE 10.1 – Système composé d'une boîte enfermant un gaz (a) lorsque celui peut se déplacer dans la boîte entière, (b) lorsque la boîte est séparée en deux parties et le gaz confiné dans la moitié du volume.

Si l'on considère que ce système est isolé, alors de (a) à (b) le gaz a perdu la moitié de ses configurations, i.e. la particule n'a plus que la moitié de positions disponibles. On a, en supposant le processus isotherme

$$\delta S = -k_B \ln 2$$

$$\delta F = \delta U - \delta S T \text{ isotherme} \Rightarrow \delta U = 0$$

$$\delta U \Rightarrow \text{même vitesse}$$

Or l'entropie d'un système isolé ne peut pas diminuer. Si pour un *XOR* on a $\delta S = -k_B \ln 2$ c'est car il n'est pas isolé : il dissipe la chaleur dans un bain thermique, de manière à ce que l'entropie du bain thermique augmente de $\delta S = k_B \ln 2$ (toujours en supposant le processus isotherme). On a donc

$$\Delta U_{\text{dissipé}} \geq k_B T \ln 2$$

En pratique, nous sommes encore loin de cette limite. Cependant, il est possible de complètement s'affranchir de celle-ci en utilisant des portes logiques réversibles : c'est pourquoi on considère ici la mécanique quantique. Dans un système isolé, les opérations sont données par l'évolution temporelle unitaire

$$\hat{U}(t, t') = e^{-\frac{i\hat{H}(t-t')}{\hbar}}$$

qui est unitaire et donc réversible.

Feynman s'est intéressé à ce problème au début des années 1980 (voir livre *Lectures on Computation*). Il s'est immédiatement rendu compte de l'existence d'une opportunité en mécanique quantique.

Considérons N particules classiques, avec les positions $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$. Les équations du mouvement sont données par $\ddot{r}_j = F_j(r_1, \dots, r_N)$ ou

$$\begin{cases} \dot{r}_j = v_j \\ \dot{v}_j = F_j(r_1, \dots, r_N) \end{cases}$$

soit $6N$ équations différentielles couplées. La simulation de ce système s'effectue en discrétisant : $dt \rightarrow \Delta t$ et $\Delta x_j = \Delta t F_j(r_1, \dots, r_n)$. Typiquement, $F_j(r_1, \dots, r_N) = \sum_{k \neq j} F(x_j, x_k)$. L'algorithme nécessite donc deux boucles, une sur l'indice j et une sur l'indice k , soit un nombre d'opérations en $\mathcal{O}(N^2)$ par Δt .

Considérons maintenant un système quantique de N particules, caractérisé par la fonction d'onde $\Psi(r_1, \dots, r_N, t)$, et l'équation d'évolution

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H \Psi$$

Pour la simulation numérique de ce système, il est nécessaire de discrétiser le temps mais aussi l'espace. supposons un quadrillage de l'espace de M cellules. Pour $3N$ coordonnées, on a donc $(M)^{3N}$ éléments. La matrice $\hat{H}$ a donc une taille $(M)^{3N} \times (M)^{3N}$. La multiplication d'une matrice et d'un vecteur se faisant en $\mathcal{O}(N^2)$, on a donc un nombre d'opérations en $\mathcal{O}((M)^{6N})$, soit une complexité exponentielle !

On passe donc d'un algorithme traitable (N^2), à non traitable ($cste^N$).

Feynman voit cette limitation comme une opportunité, à travers la réflexion suivante : un ordinateur classique prend un temps $T = \mathcal{O}(\Delta t \cdot cste^N)$ pour simuler ce système, là où la nature prend un temps $T = \mathcal{O}(\Delta t)$! La nature sait résoudre en complexité nulle un problème intraitable pour les ordinateurs classiques.

Si on pouvait redéfinir tous les problèmes numériques en termes de $e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}}$, on aurait alors accès à un ordinateur universel très puissant (quitte à construire un système qui se comporte selon le $\hat{H}$ souhaité). Actuellement (en 2020), cela n'a pas encore été entièrement réalisé, mais certains algorithmes spécifiques ont été découverts. (Deutsch, Shor, Grover, etc.)

10.1 Formulation mathématique du Qubit

Un quantum bit ou “qubit” est un système quantique “à deux niveaux”. Cela veut simplement dire que les états sont définis dans un espace de Hilbert de dimension 2.

On choisit une base canonique, qu'on nomme “base computationnelle”, indiquée par $\{|0\rangle, |1\rangle\} \equiv \mathcal{H}_1$.

Remarquons l'analogie entre le bit de l'informatique classique et le qubit. Ce dernier possède toutefois une différence fondamentale. Là où le bit classique peut prendre les valeurs 0 ou 1, le qubit peut prendre les valeurs

$$|\Psi\rangle = \alpha |0\rangle + \beta |1\rangle, \quad \alpha, \beta \in \mathbb{C}$$

avec $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ On peut alors construire des états à plusieurs qubits. Pour N qubits, l'espace est alors donné par

$$\mathcal{H}_N = \underbrace{\mathcal{H}_1 \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}_1}_{N \text{ fois}}$$

Pour deux qubits, par exemple, l'espace est alors

$$\mathcal{H}_2 = \{|0\rangle \otimes |0\rangle, |0\rangle \otimes |1\rangle, |1\rangle \otimes |0\rangle, |1\rangle \otimes |1\rangle\} = \{|00\rangle, |01\rangle, |10\rangle, |11\rangle\}$$

et l'état de ces deux qubits est donné par

$$|\Psi\rangle = \alpha |00\rangle + \beta |01\rangle + \gamma |10\rangle + \delta |11\rangle$$

avec $|\alpha|^2 + |\beta|^2 + |\gamma|^2 + |\delta|^2 = 1$

En pratique, pour réaliser un qubit, on cherche un système physique qui est complètement caractérisé par deux états (ou par un système possédant deux états d'énergie suffisamment éloignés de tous les autres, de manière à ce que l'influence de ces derniers soit négligeable, influence calculée selon la théorie des perturbations). Les deux principaux candidats pour cette réalisation pratique du qubit sont actuellement le spin de l'électron et la polarisation du photon. On peut aussi considérer une paire de niveaux atomiques, l'état collectif d'un supercourant dans un supraconducteur.

10.2 Opération quantique

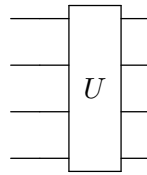
Dans le domaine de l'information quantique, les systèmes sont idéalisés : on suppose que la seule évolution est unitaire, dictée par l'hamiltonien

$$|\Psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t') |\Psi(t')\rangle$$

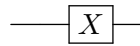
$$\hat{U}(t, t') = e^{-i\frac{\hat{H}(t-t')}{\hbar}}$$

On néglige donc certains phénomènes : l'interaction avec l'environnement et la décohérence, par exemple.

Pour un système de N qubits, une opération quantique peut être illustrée par un circuit quantique :



Chaque ligne est l'état d'un qubit. Cette représentation est due au fait qu'une opération U est définie complètement (par linéarité) par son action sur les éléments de la base de $\mathcal{H}_N$. Il suffit de savoir comment U agit sur $|\alpha_1, \dots, \alpha_N\rangle$, $\alpha_i = 0, 1$, pour définir U entièrement. Prenons par exemple la porte *NOT* :



qu'on peut réécrire vectoriellement, avec $|0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, et $|1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$:

$$X = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

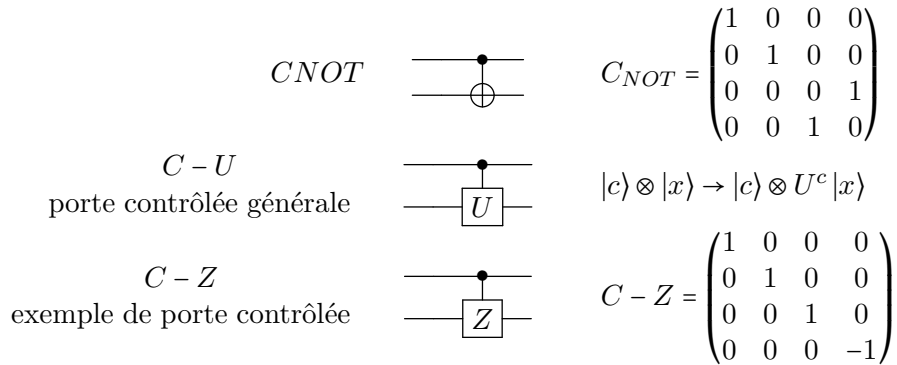
(qui est par ailleurs la matrice de Pauli σ_x). Cette porte envoie $|0\rangle$ ($|1\rangle$) sur $|1\rangle$ ($|0\rangle$). L'action de cette porte sur un état arbitraire $|\Psi\rangle$ suit par linéarité.

10.3 Portes quantiques utiles

10.3.1 Un qubit

X		$X = \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$
Y		$Y = \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$
Z		$Z = \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$
<i>Hadamard</i>		$H = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$
<i>Phase</i>		$S = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix}$
$\frac{\pi}{8}$		$T = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\pi/4} \end{pmatrix} = e^{i\pi/8} \begin{pmatrix} e^{-i\pi/8} & 0 \\ 0 & e^{i\pi/8} \end{pmatrix}$

10.3.2 Deux qubits

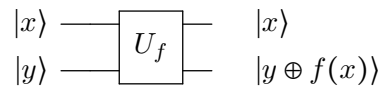


Tous les circuits quantiques peuvent être construits par des séquences de H, S, T , et C_{NOT} , cependant en un temps exponentiel. Par contre, certains algorithmes ne nécessitent pas une architecture complexe et sont donc très efficaces.

Toutefois, il n'existe toujours pas de machine de Turing quantique : il est donc actuellement impossible d'exprimer systématiquement chaque algorithme en termes quantiques pour obtenir des gains d'efficacité.

10.4 Algorithme de Deutsch

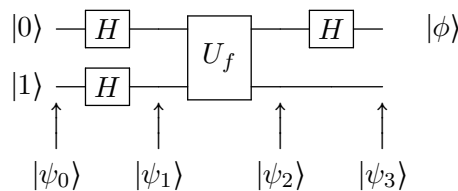
Considérons une porte quantique U_f



où $|x\rangle$ et $|y\rangle$ représentent un qubit chacun, $f(x)$ une fonction booléenne, et $\oplus$ désigne la somme modulo 2.

On cherche à savoir si $f(x)$ est constante ou équilibrée, c'est-à-dire si soit $f(1) = f(0)$ ou $f(1) \neq f(0)$, respectivement. Classiquement, il est nécessaire d'évaluer deux fois la fonction pour savoir cela. L'algorithme de Deutsch permet de connaître cette caractéristique en une seule évaluation.

Considérons le circuit



où H est la porte de Hadamard, qui envoie $|0\rangle \rightarrow \frac{|0\rangle + |1\rangle}{\sqrt{2}}$, et $|1\rangle \rightarrow \frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}}$, $|\psi_0\rangle$ l'état initial, les $|\psi_1\rangle$, $|\psi_2\rangle$, $|\psi_3\rangle$ les états intermédiaires du système, et $|\phi\rangle$ l'état final du premier registre. L'état final du second registre n'est pas représenté : il n'est pas pertinent dans cet algorithme. Détaillons les états intermédiaires. Tout d'abord

$$|\psi_0\rangle = |0\rangle \otimes |1\rangle = |0, 1\rangle,$$

et

$$\begin{aligned}
 |\psi_1\rangle &= (H \otimes H) |\psi_0\rangle = (H \otimes H) |0\rangle \otimes |1\rangle \\
 &= (H |0\rangle) \otimes (H |1\rangle) \\
 &= \left(\frac{|0\rangle + |1\rangle}{\sqrt{2}} \right) \otimes \left(\frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right),
 \end{aligned}$$

Avant de calculer $|\psi_2\rangle = |\psi_1\rangle$, il faut remarquer que

$$\begin{aligned}
 |x\rangle \otimes \left(\frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right) &= |x\rangle \otimes \left(\frac{|f(x)\rangle - |1 \oplus f(x)\rangle}{\sqrt{2}} \right) \\
 &= \begin{cases} |x\rangle \otimes \left(\frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right) & \text{if } f(x) = 0 \\ |x\rangle \otimes \left(\frac{|1\rangle - |0\rangle}{\sqrt{2}} \right) & \text{if } f(x) = 1 \end{cases} \\
 &= |x\rangle \otimes (-1)^{f(x)} \left(\frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right) \\
 &= (-1)^{f(x)} |x\rangle \otimes \left(\frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right),
 \end{aligned}$$

où le dernier passage suit de la linéarité du produit tensoriel, et montre que l'action de l'opérateur sur les deux qubits est essentielle pour le fonctionnement de l'algorithme.

D'après cette relation,

$$\begin{aligned}
 |\psi_2\rangle &= |\psi_1\rangle = \left(\frac{|0\rangle + |1\rangle}{\sqrt{2}} \right) \otimes \left(\frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right) \\
 &= \left(\frac{(-1)^{f(0)} |0\rangle + (-1)^{f(1)} |1\rangle}{\sqrt{2}} \right) \otimes \left(\frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right) \\
 &= \begin{cases} (-1)^{f(0)} \left(\frac{|0\rangle + |1\rangle}{\sqrt{2}} \right) \otimes \left(\frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right) & \text{if } f(0) = f(1) \\ (-1)^{f(0)} \left(\frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right) \otimes \left(\frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right) & \text{if } f(0) \neq f(1). \end{cases}
 \end{aligned}$$

Qui nous mène finalement à

$$\begin{aligned}
 |\psi_3\rangle &= (H \otimes \mathbf{1}) |\psi_2\rangle \\
 &= \begin{cases} (-1)^{f(0)} |0\rangle \otimes \left(\frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right) & \text{if } f(0) = f(1) \\ (-1)^{f(0)} |1\rangle \otimes \left(\frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right) & \text{if } f(0) \neq f(1) \end{cases} \\
 &= (-1)^{f(0)} |f(0) \oplus f(1)\rangle \otimes \left(\frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right).
 \end{aligned}$$

Il suffit alors d'effectuer une mesure sur le premier qubit d'une observable qui soit diagonale dans la base computationnelle $\{|0\rangle, |1\rangle\}$. Le résultat d'une telle mesure nous dira avec certitude si la fonction $f(x)$ est constante ou balancée.

Chapitre 11

Paradoxe EPR, théorème de Bell, et interprétation de l'état quantique

L'absence de déterminisme dans le processus de mesure en physique quantique a posé un problème d'interprétation majeur dans les décennies qui ont suivi la naissance de la théorie.

Selon une idée classique, le processus de mesure ne ferait que dévoiler une valeur pré-existante d'une quantité physique. Le médecin qui mesure la tension artérielle ne fait que découvrir la valeur, qui existait indépendamment et qui était à l'origine du malaise du patient.

Sans entrer dans les détails techniques du processus de mesure (qui, en principe, devrait être conçu dans la limite d'une interaction négligeable avec le système pour ne pas l'influencer), il serait envisageable d'établir le principe que la valeur d'une quantité physique représente un "élément de réalité objective" si elle peut être mesurée avec probabilité 1 par un processus de mesure. Cette valeur devrait donc être pré-existante et indépendante du processus de mesure. Une théorie quantique complète devrait alors, dans la description de ce phénomène, prédire cette valeur avec probabilité 1.

Hélas, la physique quantique, dans sa forme orthodoxe telle qu'elle est enseignée, ne remplit pas ces simples critères. En particulier, étant donné un observable $\hat{A}$, un opérateur auto-adjoint dans l'espace $\mathcal{H}$, avec les valeurs propres $\{a_n\}$, et les états propres $|a_n\rangle$, le résultat d'une mesure de $\hat{A}$ ne remplit les critères susmentionnés que pour un système déjà dans un état $|a_n\rangle$, avec valeur propre a_n . Pour un état $|\Psi\rangle$ quelconque, par contre, la valeur issue de la mesure de $\hat{A}$ n'est pas pré-existante et ne peut pas être prévue avec certitude par la théorie. Dans un tel état quantique, la valeur de $\hat{A}$ n'est pas un "élément de réalité objective". Il serait possible d'essayer de contourner le problème avec une restriction aux états $|a_n\rangle$ seuls. Mais cette solution n'en est pas une : en effet, si deux observables $\hat{A}$ et $\hat{B}$ sont telles que $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$, alors un système dans un état propre de $\hat{A}$ est indéterminé lorsque mesuré par $\hat{B}$. Si $\hat{A}$ est donc un "élément de réalité objective" alors $\hat{B}$ n'en est pas un.

Il serait possible d'objecter que le processus de mesure en physique quantique a en général une influence négligeable sur le système, et que donc il ne peut jamais être reconduit à l'idée classique de mesure.

C'est pour répondre à cette question qu'Albert Einstein, Boris Podolsky, et Nathan Rosen publient, en 1935, leur célèbre article intitulé *Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality Be Considered Complete ?*. Il s'agit de l'article le plus cité d'Einstein avec plus de 12'000 citations sur *Google Scholar*. L'argument EPR vise à montrer que — sous certaines hypothèses — la mécanique quantique orthodoxe doit être incomplète et, en particulier, les résultats des mesures doivent pré-exister, contrairement aux principes de la mécanique quantique orthodoxe. Les hypothèses du paradoxe EPR jouent un rôle très important. Elles sont :

1. Corrélations exactes entre les mesures de deux sous-systèmes dans un état spécifique (qu'on

désignera par la suite comme un état intriqué)

2. Impossibilité par une mesure effectuée sur un sous-système, d'influencer l'état d'un autre sous-système suffisamment distant (hypothèse de localité).

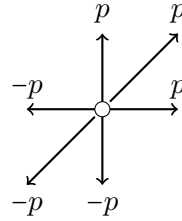
Pour illustrer le paradoxe EPR, il faut introduire un exemple d'état intriqué, correspondant à la première hypothèse. Historiquement, le papier EPR introduit un état décrivant deux particules, donné par la fonction d'onde

$$\Psi(x_1, x_2) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{2\pi i}{\hbar}(x_1 - x_2 + x_0)p} dp = \hbar \delta(x_2 - x_1 + x_0)$$

C'est un état pour lequel la distance entre les deux particules est certaine et donnée par x_0 . L'idée est de choisir x_0 suffisamment grand pour que deux mesures effectuées sur les deux particules à une intervalle de temps suffisamment courte ne puissent pas s'influencer mutuellement par une interaction. Cet état peut aussi s'exprimer comme

$$|\Psi(x_1, x_2)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{\frac{2\pi i}{\hbar}x_1 p} e^{-\frac{2\pi i}{\hbar}(x_2 - x_0)p} = \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{\frac{2\pi i}{\hbar}x_0 p} |p\rangle_1 \otimes |-p\rangle_2$$

Cette expression peut être interprétée comme un recouvrement linéaire (avec probabilité constante) d'états où les deux particules se propagent avec des impulsions égales et opposées.



Il existe une version de cet exemple due à Bohr, simple et plus moderne, utilisant l'état de spin de deux particules de spin $\frac{1}{2}$.

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle \otimes |\downarrow\rangle + |\downarrow\rangle \otimes |\uparrow\rangle)$$

où $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$ sont, par exemple, les états propres de $\hat{S}_z$. Il s'agit de l'état de singulet, c'est-à-dire l'état propre de $\hat{S}^2$ ($\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2$), avec valeur propre $S = 0$. Remarquons l'analogie avec l'état EPR original : les deux sont un recouvrement d'états produits avec leurs valeurs propres opposées. L'état $|\Psi\rangle$ possède une autre caractéristique importante. Appliquons un changement de base dans l'espace de $\mathcal{H}$ de chaque spin, par le biais d'une matrice unitaire

$$\hat{O} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{pmatrix} \quad \begin{aligned} |\uparrow\rangle &= \alpha |\uparrow'\rangle + \beta |\downarrow'\rangle \\ |\downarrow\rangle &= \gamma |\uparrow'\rangle + \delta |\downarrow'\rangle \end{aligned}$$

Ce changement correspond à passer de la base des états propres de $\hat{S}_z$ à celle des états propres de $\hat{n} \cdot \hat{\mathbf{S}}$, avec $\hat{n}$ quelconque. En remplaçant ces expressions dans $|\Psi\rangle$, après de simples calculs algébriques, on trouve (avec un facteur de phase globale négligable) :

$$|\Psi\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow'\rangle \otimes |\downarrow'\rangle - |\downarrow'\rangle \otimes |\uparrow'\rangle)$$

où nous avons utilisé la propriété de la matrice unitaire

$$|\det U| = |\alpha\delta - \gamma\beta| = 1$$

L'état a donc exactement la même forme, indépendamment de la base choisie. Cette propriété n'est pas nécessaire pour l'argument EPR, mais elle simplifie la tâche.

Soit $|\Psi\rangle$ un état non séparable, c'est-à-dire qu'il n'est pas possible d'écrire $|\Psi\rangle$ comme produit tensoriel de deux états définis sur les espaces de Hilbert respectifs des deux particules isolées :

$$|\Psi\rangle \neq |\Psi_1\rangle \otimes |\Psi_2\rangle$$

La condition de non-séparabilité est essentiellement à la base de l'idée d'intrication quantique.

L'autre caractéristique important est la corrélation entre les mesures effectuées sur les deux sous-systèmes. Supposons les deux particules distantes. Deux observateurs, Alice et Bob, manipulent chacun un dispositif de Stern-Gerlach, qui consiste en un aimant générant un champ magnétique non homogène, capable de dévier les particules de spin opposé dans deux directions opposées, et dans lequel l'orientation du champ B définit l'orientation du spin de l'observable. Cet appareil permet à Alice et Bob de mesurer le spin $\hat{S}_z$ de leur particule.

Alice mesure en premier. Si elle obtient $S_z = +\frac{\hbar}{2}$, alors, selon la mécanique quantique orthodoxe, elle aura projeté le système selon le projecteur

$$|\uparrow\rangle\langle\uparrow| \otimes I$$

L'état va donc être projeté selon

$$|\Psi\rangle \rightarrow |\uparrow\rangle \otimes |\downarrow\rangle$$

Dans cet état, une mesure $\hat{S}_z$ de effectuée par Bob sur l'autre particule donnera avec certitude $S_z = -\frac{\hbar}{2}$. Au contraire, si Alice mesure $S_z = -\frac{\hbar}{2}$, Bob mesurera $S_z = +\frac{\hbar}{2}$ avec certitude.

Imaginons que l'expérience est répétée plusieurs fois sur le même état $|\Psi\rangle$. Les résultats d'Alice et Bob seront strictement aléatoires, mais toujours complètement corrélés. Cette corrélation existe indépendamment de l'axe par rapport auquel Alice et Bob effectuent leur mesure. En effet, on a vu que $|\Psi\rangle$ prend exactement la même forme lorsqu'il est écrit sur la base des états propres de $\hat{n} \cdot \hat{S}$ avec $|n\rangle$ arbitraire.

La corrélation EPR est expliquée par la mécanique quantique orthodoxe mais aussi par une hypothèse purement "réaliste" qui suppose que les valeurs de S_{z_1} et S_{z_2} étaient pré-existantes à la mesure.

Imaginons un troisième acteur, Charlie, qui prépare des paires de billes — une blanche et une noire — puis place chacune dans une boîte, avant d'envoyer, au hasard, une boîte à Bob et l'autre à Alice. Ceux-ci, en ouvrant leur boîte, trouveront une bille blanche ou noire de manière aléatoire, mais toujours de couleur opposée à celle de l'autre.

L'argument EPR soutient qu'après la mesure d'Alice, la seconde hypothèse du papier EPR ainsi que la grande distance de Bob assurent l'impossibilité d'une influence quelconque de la mesure d'Alice sur la particule de Bob. La seule explication possible des corrélations, selon EPR, est donc que le résultat de Bob était pré-existant. Le même argument appliqué à une mesure sur un axe arbitraire $\hat{n} \cdot \hat{S}$ permet de conclure que les valeurs du spin de la particule de Bob sur les trois axes $\hat{x}$, $\hat{y}$, et $\hat{z}$, sont pré-existantes simultanément, ce qui est interdit par la mécanique quantique orthodoxe, puisque $[\hat{S}_j, \hat{S}_k] = i\hbar\epsilon_{jkl}\hat{S}_l$.

La conclusion d'EPR est donc que la mécanique quantique orthodoxe est une théorie incomplète et que le résultat d'une mesure — qui selon cette théorie est aléatoire — est en réalité pré-existant, ou, autrement dit, un "élément de réalité objective". Avec une seule réalisation de l'expérience, il est évidemment impossible de savoir si le résultat était pré-existant ou s'il fut créé à l'acte de la mesure, selon l'idée de la mécanique quantique orthodoxe. EPR proposent donc qu'à chaque répétition de l'expérience, avec idéalement le même état $|\Psi\rangle$, que le vrai état comprenant les "éléments de réalité objective", c'est-à-dire les valeurs pré-existantes des spins,

n'est pas le même, mais plutôt caractérisé par une composante aléatoire dans ces valeurs pré-existantes, ce qui justifie le résultat aléatoire de la suite des mesures d'Alice et de Bob. Ces variables additionnelles sont couramment appelées “variables cachées”.

La conclusion EPR est renforcée par un autre argument. Supposons qu'Alice et Bob choisissent de mesurer selon deux axes différents. Si Alice mesure $\hat{S}_z$ et obtien $+\frac{\hbar}{2}$, l'état de la particule de Bob sera $|\downarrow\rangle_z$. Si par contre, Alice mesure selon $\hat{S}_x$ et obtient $+\frac{\hbar}{2}$, alors l'état de Bob sera $|\downarrow\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle_z - |\downarrow\rangle_z)$.

Or, puisque Bob se trouve à une grande distance d'Alice, il est raisonnable de supposer que la mesure d'Alice n'ait pas influencé l'état de la particule de Bob. Les deux états $|\downarrow\rangle_x$ et $|\downarrow\rangle_z$ doivent donc représenter le même état physique. Mais cette conclusion est interdite par l'interprétation orthodoxe de la mécanique quantique, puisque dans le premier cas, la valeur de $\hat{S}_z$ n'est pas un “élément de réalité objective”, alors que dans le deuxième cas elle l'est. Il faut donc supposer qu'il existe une variable cachée qui déterminera le résultat de la mesure de $\hat{S}_z$ effectuée par Bob dans les deux cas.

Les trois décennies qui ont suivi le papier EPR ont vu passer plusieurs tentatives vers une démonstration que l'idée des variables cachées est incompatible avec les prévisions de la mécanique quantique. Presque 30 ans plus tard, John Bell entreprit la plus réussie de ces tentatives.

Les travaux précédant celui de Bell avaient produit des *no-hidden-variables theorems* basés sur des hypothèses injustifiées ou incorrectes. Bell fut inspiré par les recherches entreprises par Bohm aux alentours de 1952. Bohm avait développé une théorie qui élargissait la mécanique quantique par l'introduction d'une *pilot wave* — une forme de variables cachées.

La théorie de Bohm est parfaitement en mesure de reproduire toutes les prévisions de la mécanique quantique orthodoxe, tout en étant une théorie complètement “réaliste”. Elle apparaît donc comme un contre-exemple à tous les (faux) théorèmes des années précédentes. Seulement, le prix de ce succès est l'abandon de la localité dans la théorie de Bohm. John Bell commente ainsi l'oeuvre de Bohm :

In this theory, an explicit causal mechanism exists whereby the disposition of one piece of apparatus affects the results obtained with a distant piece. In fact, the EPR paradox is resolved in the way which Einstein would have liked least.

en français :

Dans cette théorie, il existe un mécanisme de causalité par lequel la configuration d'un dispositif peut influencer les résultats obtenues par un dispositif éloigné. En réalité, le paradoxe est résolu de la manière qu'Einstein aurait aimé le moins.

Alors qu'EPR étaient convaincus qu'une théorie complète (utilisant le concept des variables cachées) émergerait. Selon eux :

While we have thus shown that the wave function does not provide a complete description of the physical reality, we left open the question of whether or not such a description exists. We believe, however, that such a theory is possible.

en français :

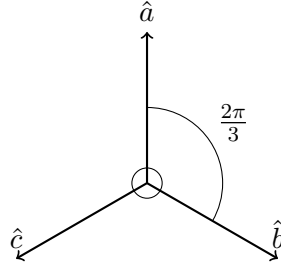
Bien que nous ayons montré ici que la fonction d'onde ne fournit pas une description complète la réalité physique, nous nous abstenons de chercher une réponse à la question de savoir si une telle description existe. Nous croyons, cependant, qu'une telle théorie existe.

Bohm montre alors qu'ils possible de réaliser cette thorie en introduisant un mécanisme causal instantané, renonçant ainsi à la localité chère à Einstein. Bell, dans son article de 1966 (écrit avant celui paru en 1965), se pose la question de savoir si renoncer à la localité est une condition nécessaire à la réalisation d'une théorie utilisant des variables cachées et compatible avec la

mécanique quantique orthodoxe (et construire ainsi une théorie qui ne contient que des “éléments de réalité objective”).

Supposons par contre que les résultats des mesures soient pré-existants. On appelle $Z_{\hat{n}}^i = \pm \frac{\hbar}{2}$ la valeur de la composition de spin selon l'axe $\hat{n}$ pour la particule i , ($i = 1, 2$). Ces valeurs vont changer d'une répétition de l'expérience à l'autre. On peut donc les traiter comme des variables aléatoires.

Considérons trois axes $\hat{a}$, $\hat{b}$, et $\hat{c}$, définis sur un même plans et à un angle $2\pi/3$ l'un par rapport à l'autre.



Dans ce cas, pour chaque paire d'axes

$$P_{\pm} = \frac{1 + \cos(2\pi/3)}{2} = -\frac{1}{4}$$

Pour que cette théorie réaliste reproduise ce résultat, il faut donc que

$$P(Z_{\alpha}^1 \neq Z_{\beta}^2) = \frac{1}{4}$$

si $\alpha \neq \beta$ et $\alpha, \beta = \hat{a}, \hat{b}, \hat{c}$ et que

$$Z_{\alpha}^1 = -Z_{\alpha}^2$$

(corrélation EPR)

Théorème 11.0.1. *Si les hypothèses ci-dessus sont remplies, alors*

$$P(Z_a^1 \neq Z_b^2) + P(Z_b^1 \neq Z_c^2) + P(Z_c^1 \neq Z_a^2) \geq 1$$

Preuve. Z_a^1, Z_b^1, Z_c^1 ne peuvent pas tous être différents, car ils ne peuvent prendre que deux valeurs distinctes.

Dans son article phare de 1965, Bell réussit la démonstration de ce théorème. Ce dernier affirme qu'une théorie basée sur les hypothèses de localité et de “réalisme” implique nécessairement des contraintes quantitatives exprimées sous forme d'inégalité pour les résultats des mesures. La mécanique quantique orthodoxe viole ces inégalités !

On donne ici une preuve élémentaire du théorème qui fait appel au résultat EPR. On donnera après une preuve plus générale et autonome.

Partons de l'état de singulet

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$

Supposons qu'Alice et Bob mesurent les composantes $\hat{n} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ et $\hat{m} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ respectivement. Soit θ l'angle entre les axes $\hat{n}$ et $\hat{m}$. On remarque (sans preuve : exercice à faire à la maison) que la probabilité qu'Alice et Bob mesurent deux valeurs opposées (c'est-à-dire $+\frac{\hbar}{2}$ et $-\frac{\hbar}{2}$ ou vice-versa) est selon la mécanique quantique orthodoxe

$$P_{\pm} = \frac{1 + \cos \theta}{2} \quad \theta \in [0, \pi]$$

Dans chaque configuration de l'ensemble des valeurs possibles pour ces trois variables, au moins deux des trois seront égales. L'union des ensembles de configurations dans lesquelles au moins deux des trois variables sont égales est donc l'ensemble de toutes les configurations possibles.

$$\{Z_a^1 = Z_b^1\} \cup \{Z_b^1 = Z_c^1\} \cup \{Z_c^1 = Z_a^1\} = \{Z_a^1, Z_b^1, Z_c^1\}$$

La somme des trois probabilités vaut donc

$$P(Z_a^1 = Z_b^1) + P(Z_b^1 = Z_c^1) + P(Z_c^1 = Z_a^1) \geq 1$$

Or puisque $Z_\alpha^1 = -Z_\alpha^2$, $\alpha = \hat{a}, \hat{b}, \hat{c}$, on a $P(Z_\alpha^1 = Z_\beta^1) = P(Z_\alpha^1 \neq Z_\beta^2)$ d'où

$$P(Z_a^1 \neq Z_b^2) + P(Z_b^1 \neq Z_c^2) + P(Z_c^1 \neq Z_a^2) \geq 1$$

□

D'après l'expression pour $P_\pm = 1/4$, la valeur prévue par la mécanique quantique orthodoxe pour la même somme est

$$P_+ + P_+ + P_+ = 3/4 < 1$$

Ce qui est incompatible avec le résultat précédent. Cette inégalité est un exemple de ce qu'on appelle "inégalités de Bell".

Les arguments EPR et Bell peuvent être donc résumés ainsi.

EPR : Si (1) on admet un principe de localité, et (2) on accepte les corrélations entre les mesures sur l'état $|\Psi\rangle$, on est obligé d'admettre que les résultats des mesures sont pré-existants, c'est-à-dire qu'ils sont des "éléments de réalité objective".

Bell : Si on admet que les valeurs des mesures sur $|\Psi\rangle$ (sur différents axes) sont tous pré-existants, alors on obtient une inégalité incompatible avec les prévisions de la mécanique quantique orthodoxe.

La conjonction de ces deux arguments implique donc que le principe de localité est incompatible avec les prévisions de la mécanique quantique orthodoxe. Il faut admettre qu'une mesure produit un effet instantané à distance.

11.1 Inégalités de Bell : formulation générale

L'argument utilisé précédemment pour déduire le théorème de Bell est basé sur deux hypothèses fondamentales.

1. L'argument EPR : la localité et les corrélations prévues par la mécanique quantique orthodoxe impliquent l'existence de variables cachées. Autrement dit, d'"éléments de réalité objective" associés aux quantités mesurées.
2. La validité des corrélations parfaites prévues par la mécanique quantique orthodoxe pour les mesures sur l'état de singulet de spin

Le théorème de Bell a produit des intenses discussions dans les années qui l'ont suivi, en particulier sur la nature restrictive de ces deux hypothèses.

Ainsi, le théorème de Bell peut être amélioré dans ces deux aspects : tout d'abord, qu'il ne s'appuie pas sur l'argument EPR, ni sur les corrélations parfaites de l'état de singulet de spin, car celles-ci pourraient ne pas être réalisées en pratiques, les ces déviations minimales résultantes permettant de ramener la mécanique quantique orthodoxe dans les limites imposées par Bell.

Pour répondre à ces objections, Bell développa une version généralisée de son thhéorème qui (1) part d'hypothèses autonomes, sans utiliser EPR, et qui (2) établit des inégalités qui dépendent de la valeur de certaines corrélations entre observables de manière continue. Ainsi, il

est possible de montrer que, pour reconduire la mécanique quantique orthodoxe dans les limites imposées par le théorème, les valeurs mesurées des corrélations devraient différer considérablement de valeurs prévues par la mécanique quantique orthodoxe — des différences qui seraient expérimentalement mesurables.

Cette nouvelle version du théorème de Bell mène aux célèbres inégalités CHSH, testées par certaines des premières expériences.

Supposons que nous effectuons une mesure sur un système composé de deux sous-systèmes ayant interagi dans le passé (ce qui a produit des corrélations), et qui sont maintenant très distants. L'état EPR est peut être pris comme exemple.

α_1 et α_2 sont les paramètres de contrôle qui déterminent le type de mesure effectuée sur le sous-système 1 et 2, respectivement. Par exemple, α_1 et α_2 sont pour l'état EPR les deux axes selon lesquels Alice et Bob, respectivement, choisissent de faire leur mesure.

Supposons que α_1 et α_2 soient choisis par Alice et Bob librement et au hasard, ceci immédiatement avant la mesure, de manière à ce qu'il n'y ait aucun moyen à ce que le choix de α_1 fait par Alice influence le choix de α_2 fait par Bob.

Une fois α_1 et α_2 choisis, les mesures sont effectuées et donnent les valeurs A_1 et A_2 , respectivement. Selon la mécanique quantique orthodoxe, A_1 et A_2 varient avec un caractère aléatoire d'une mesure à l'autre, c'est-à-dire à travers plusieurs répétitions de l'expérience dans des conditions identiques (choix constant des valeurs de α_1 , α_2). Supposons que, pour chaque paire de valeurs α_1 et α_2 choisie, les valeurs A_1 et A_2 suivent la distribution de probabilités

$$P_{\alpha_1, \alpha_2}(A_1, A_2)$$

qui en général dépend de α_1 et α_2 . Remarquons à ce point que l'hypothèse des valeurs pré-existantes n'a pas encore été introduite : rien n'est supposé quant à l'origine de la nature aléatoire des résultats A_1 et A_2 . Ces valeurs peuvent être en partie pré-existantes et en partie issues du processus de mesure.

En cela, cette hypothèse de départ est très différente de l'hypothèse de la version simple du théorème de Bell, dans laquelle des valeurs pré-existantes sont supposées dès le départ.

Il faut alors exprimer de manière rigoureuse la localité. Il est impossible de simplement factoriser la distribution de probabilité selon

$$P_{\alpha_1, \alpha_2}(A_1, A_2) = P_{\alpha_1, \alpha_2}(A_1)P_{\alpha_1, \alpha_2}(A_2)$$

En effet, les deux sous-systèmes peuvent avoir interagi auparavant, et donc contenir des corrélations dues à la préparation initiale.

La localité doit cependant impliquer une décorrélation de tout comportement aléatoire dans le résultat des mesures de A_1 et de A_2 , une fois les “éléments de réalité objective” (et donc les valeurs des variables cachées) fixés. Plus précisément, supposons que λ représente l'ensemble des variables (cachées) qui déterminent les “éléments de réalité objective” dans les mesures de A_1 et de A_2 . La valeur de λ change de répétition en répétition de l'expérience, et suit la distribution de probabilités $P(\lambda)$. Une éventuelle corrélation entre les valeurs de A_1 et A_2 ne doit être attribuée qu'à leur dépendance en λ . Autrement dit,

$$P_{\alpha_1, \alpha_2}(A_1, A_2) = \int d\lambda P_{\alpha_1, \alpha_2}(A_1, A_2|\lambda)P(\lambda)$$

où $P_{\alpha_1, \alpha_2}(A_1, A_2|\lambda)$ est la distribution de probabilités conditionnelle à une valeur donnée de λ .

Selon notre définition de localité, tout caractère aléatoire résiduel décrit par $P_{\alpha_1, \alpha_2}(A_1, A_2|\lambda)$ doit être décorrélié. La localité implique donc

$$P_{\alpha_1, \alpha_2}(A_1, A_2|\lambda) = P_{\alpha_1}(A_1|\lambda)P_{\alpha_2}(A_2|\lambda)$$

où la supposition supplémentaire que les mesures dépendent localement de α_1 et de α_2 . $P_{\alpha_1}(A_1|\lambda)$ ne peut dépendre de α_2 , par exemple.

Puisque α_1 et α_2 sont choisis arbitrairement par Alice et Bob, notre analyse doit aussi contenir l'hypothèse que $P(\lambda)$ ne dépend pas de α_1 et α_2 . C'est une hypothèse en plus par rapport à celle de localité : elle exprime le libre arbitre d'Alice et de Bob. Ce type d'hypothèse est dit de "non-conspiration". En effet, puisque λ est choisi par la Nature, la possibilité que ce choix soit déterminé par Alice et par Bob doit être considéré comme un complot incroyable de la part de la Nature, qui essaierait d'empêcher toute analyse rationnelle.

Définissons maintenant la fonction de corrélation $C(\alpha_1, \alpha_2)$ des observables α_1 et α_2 .

$$C(\alpha_1, \alpha_2) = E_{\alpha_1, \alpha_2}(A_1 \cdot A_2) = \int d\lambda E_{\alpha_1, \alpha_2}(A_1 \cdot A_2|\lambda)P(\lambda)$$

où $E_{\alpha_1, \alpha_2}(A_1 \cdot A_2)$ est l'espérance du produit $A_1 \cdot A_2$ pour un choix donné de α_1 et α_2 . $E_{\alpha_1, \alpha_2}(A_1 \cdot A_2|\lambda)$ représente la même quantité, conditionnée par λ .

$$E_{\alpha_1, \alpha_2}(A_1 \cdot A_2) = \sum_{A_1, A_2} A_1 A_2 P_{\alpha_1, \alpha_2}(A_1, A_2)$$

$$E_{\alpha_1, \alpha_2}(A_1 \cdot A_2|\lambda) = \sum_{A_1, A_2} A_1 A_2 P_{\alpha_1, \alpha_2}(A_1, A_2|\lambda)$$

A partir de ces expressions, il est possible de démontrer l'inégalité CHSH-Bell.

Théorème 11.1.1. *Supposons que ± 1 sont les seules valeurs admises pour les quantités A_1 et A_2 . Les hypothèses ci-dessus impliquent*

$$|C(a, b) - C(a, c)| + |C(a, b) + C(a', c)| \leq 2$$

pour chaque choix des paramètres a, b, c, a' .

Preuve. On a

$$E_{\alpha_1, \alpha_2}(A_1, A_2|\lambda) = E_{\alpha_1}(A_1|\lambda)E_{\alpha_2}(A_2|\lambda) \quad \forall \lambda, \alpha_1, \alpha_2$$

d'où

$$\begin{aligned} & |C(a, b) - C(a, c)| + |C(a, b) + C(a', c)| \\ & \leq \int [|E_a(A_1|\lambda)| \cdot |E_b(A_2|\lambda) - E_c(A_2|\lambda)| + |E_{a'}(A_1|\lambda)| \cdot |E_b(A_2|\lambda) + E_c(A_2|\lambda)|] P(\lambda) d\lambda \\ & \leq \int [|A_b(A_2|\lambda) - E_c(A_2|\lambda)| + |E_b(A_2|\lambda) + E_c(A_2|\lambda)|] P(\lambda) d\lambda \end{aligned}$$

où la première inégalité est tirée de

$$|\int f(x)dx| \leq \int |f(x)| dx$$

et la deuxième du fait

$$|E_a(A_1|\lambda)| \leq 1$$

La preuve du théorème suit directement du lemme

Lemme 11.1.2. *Pour $x, y \in \mathbb{R}$ et $x, y \in [-1, 1]$ on a $|x - y| + |x + y| \leq 2$*

Preuve.

$$\begin{aligned} (|x - y| + |x + y|)^2 &= 2x^2 + 2y^2 + 2|x^2 - y^2| \\ &= \begin{cases} 4x^2 & x^2 > y^2 \\ 4y^2 & x^2 < y^2 \end{cases} \\ &\leq 4 \end{aligned}$$

□

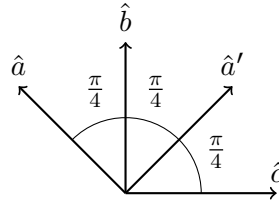
L'inégalité CHSH-Bell est donc prouvée. Que prévoit la mécanique quantique orthodoxe pour $C(\alpha, \beta)$? Si on considère l'état de Bell

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle \otimes |\downarrow\rangle - |\downarrow\rangle \otimes |\uparrow\rangle)$$

où $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$ sont les états propres d'une quelconque composante de spin $\hat{u} \cdot \hat{\mathbf{S}}$, on peut montrer (exercice à faire à la maison) que la mécanique quantique orthodoxe prévoit

$$C(\hat{a}, \hat{b}) = -\hat{a} \cdot \hat{b}$$

où $\hat{a}$ et $\hat{b}$ sont les vecteurs unitaires par rapport auxquels les spins sont mesurés, et “ $\cdot$ ” est le produit scalaire euclidien. Si on choisit



on obtient alors la violation maximale de l'inégalité

$$\begin{aligned} &|C(\hat{a}, \hat{b}) - C(\hat{a}, \hat{c})| + |C(\hat{a}', \hat{b}) + C(\hat{a}', \hat{c})| \\ &= \left| -\cos\left(\frac{\pi}{4}\right) + \cos\left(\frac{3\pi}{4}\right) \right| + \left| -\cos\left(\frac{\pi}{4}\right) - \cos\left(\frac{\pi}{4}\right) \right| \\ &= \left| -\frac{\sqrt{2}}{2} - \frac{\sqrt{2}}{2} \right| + \left| -\frac{\sqrt{2}}{2} - \frac{\sqrt{2}}{2} \right| = 2\sqrt{2} > 2 \end{aligned}$$

Cette nouvelle version du théorème de Bell, issue de la seule hypothèse de localité (et de non-conspiration) est aussi incompatible avec les prévisions de la mécanique quantique orthodoxe.

Depuis la publication de la preuve originale, des dizaines d'expérience ont été réalisées, démontrant avec grande précision la violation systématique des inégalités de Bell selon les prévisions de la mécanique quantique orthodoxe.

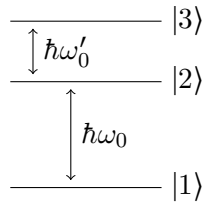
Annexe A

Exercices

A.1 Examen 2014

Exercice 1 : Transition à deux photons (1,5 points)

Un atome est modélisé par le système à trois niveaux représenté ci-dessous, avec $\omega_0 \neq \omega'_0$:



A partir de $t = 0$, ce système est soumis à une perturbation $\hat{V}(t) = e^{i\omega t}\hat{v} + e^{-i\omega t}\hat{v}^\dagger$ où

$$\hat{v} = \hbar\Omega |1\rangle\langle 2| + \hbar\Omega' |2\rangle\langle 3|, \quad (\text{A.1})$$

et $\Omega, \Omega' \in \mathbb{R}$ sont des pulsations introduites ici pour simplifier l'écriture des amplitudes de couplage. Cette perturbation $\hat{V}(t)$ représente l'action d'un champ de photons d'énergie $\hbar\omega$.

1. Calculer la probabilité $P_{12}^{(1)}(\omega, t)$ de transition du niveau $|1\rangle$ vers le niveau $|2\rangle$, au premier ordre de perturbation.
2. En examinant le rapport $P_{12}^{(1)}(\omega, t)/P_{12}^{(1)}(\omega_0, t)$, montrer qu'aux temps longs la dépendance de $P_{12}^{(1)}(\omega, t)$ en ω est très piquée autour de ω_0 (résonance).
3. Calculer $P_{13}^{(1)}(\omega, t)$, la probabilité de transition de $|1\rangle$ vers $|3\rangle$ au premier ordre.
4. Montrer que la probabilité de transition entre $|1\rangle$ et $|3\rangle$, au deuxième ordre de perturbation, est $P_{13}^{(2)}(\omega, t) = |a_{13}^{(2)}(\omega, t)|^2$, avec

$$a_{13}^{(2)}(\omega, t) = \frac{\Omega\Omega'}{\omega_0 - \omega} \left(\frac{e^{i(\omega_0 + \omega'_0 - 2\omega)t} - 1}{\omega_0 + \omega'_0 - 2\omega} - \frac{e^{i(\omega'_0 - \omega)t} - 1}{\omega'_0 - \omega} \right). \quad (\text{A.2})$$

On montre (calcul non demandé) que cette probabilité s'écrit sous la forme

$$P_{13}^{(2)}(\omega, t) = \frac{4\Omega^2\Omega'^2}{\delta^2\delta'\Delta} \sin^2\left(\frac{\delta t}{2}\right) + \frac{4\Omega^2\Omega'^2}{\delta(\delta')^2\Delta} \sin^2\left(\frac{\delta' t}{2}\right) - \frac{4\Omega^2\Omega'^2}{\delta\delta'\Delta^2} \sin^2\left(\frac{\Delta t}{2}\right), \quad (\text{A.3})$$

où $\delta = \omega_0 - \omega$, $\delta' = \omega'_0 - \omega$ et $\Delta = \omega_0 + \omega'_0 - 2\omega$. Dessiner qualitativement l'allure de $P_{13}^{(2)}(\omega, t)$ en fonction de ω aux temps longs. Qu'en est-il de $P_{12}^{(2)}(\omega, t)$?

5. Dédurre des questions précédentes l'allure schématique du spectre d'absorption (en fonction de ω , et en tenant compte des processus au 1er et au 2e ordre) quand l'atome est initialement dans l'état fondamental $|1\rangle$. On prendra la limite des temps longs. Indiquer pour chaque raie d'absorption le processus $|1\rangle \rightarrow |f\rangle$ en jeu, ainsi que l'ordre de perturbation correspondant.
6. Comment interprétez-vous le dernier des trois termes de l'équation (A.3)? Quel est le détail du processus physique en jeu? Implique-t-il une conservation de l'énergie?

Exercice 2 : Structure fine d'un atome (2,0 points)

On s'intéresse à l'effet du couplage spin-orbite sur les premiers niveaux de l'atome d'hydrogène. En présence d'un tel couplage, le hamiltonien est $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{LS}$ où (avec $g_e \simeq 2$)

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + V(r), \quad V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad \hat{V}_{LS} = A(r)\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}}, \quad A(r) = \frac{g_e}{4m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr}. \quad (\text{A.4})$$

1. On définit le moment cinétique total $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ et l'on note $j(j+1)\hbar^2$, $l(l+1)\hbar^2$, $s(s+1)\hbar^2$, $m_j\hbar$, $m_l\hbar$ et $m_s\hbar$ les valeurs propres de $\hat{\mathbf{J}}^2$, $\hat{\mathbf{L}}^2$, $\hat{\mathbf{S}}^2$, $\hat{J}_z$, $\hat{L}_z$ et $\hat{S}_z$, respectivement (rappel : l'électron a pour spin $s = 1/2$). Quelles sont les valeurs possibles de j en fonction de l ? Quelles sont les valeurs correspondantes de m_j ?
2. On rappelle que $\hat{\mathbf{L}}^2$, $\hat{L}_z$, $\hat{\mathbf{S}}^2$, et $\hat{S}_z$ commutent avec $\hat{H}_0$. Exprimer $\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}}$ en fonction de $\hat{\mathbf{J}}^2$, $\hat{\mathbf{L}}^2$ et $\hat{\mathbf{S}}^2$. Calculer les commutateurs de $\hat{\mathbf{J}}^2$, $\hat{\mathbf{L}}^2$, $\hat{\mathbf{S}}^2$, $\hat{J}_z$, $\hat{L}_z$ et $\hat{S}_z$ avec $\hat{H}$.
3. On ne s'intéresse qu'aux états liés de l'hydrogène. Les états propres simultanés de $\hat{H}_0$, $\hat{\mathbf{J}}^2$ et $\hat{J}_z$, notés $\{|nlsjm_j\rangle\}$, sont issus de la composition du moment cinétique orbital et du spin. Les états $\{|nlsjm_j\rangle\}$ sont-ils états propres de $\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}}$? Sont-ils états propres de $\hat{V}_{LS}$? Justifier.
4. On considère $\hat{V}_{LS}$ comme une perturbation de $\hat{H}_0$. Calculer la variation d'énergie ΔE_{nlj} des états $\{|nlsjm_j\rangle\}$, au premier ordre de perturbation et en fonction des valeurs moyennes $\langle R_{nl}|A(r)|R_{nl}\rangle$, où les R_{nl} sont les fonctions d'onde radiales des états liés. Que vaut cette correction pour les états s ($l = 0$)? Dans le cas $l \geq 1$, simplifier l'expression de ΔE_{nlj} en utilisant le résultat de la question 1. Expliquer en quoi l'interaction spin-orbite fait apparaître la structure dite "fine" de l'atome d'hydrogène.
5. Dans le cadre de notre modèle, on s'intéresse au niveau 2P ($n = 2$, $l = 1$) : quelles sont les valeurs possibles de j ? On note $2P_j$ les niveaux associés de la structure fine. Calculer leurs déplacements en énergie sous l'effet de $\hat{V}_{LS}$, sachant que $\langle R_{21}|A(r)|R_{21}\rangle = \alpha^4 m_e c^2 / (48\hbar^2)$, avec $\alpha = e^2 / (4\pi\epsilon_0 \hbar c)$ la constante de structure fine. Application numérique : à un niveau d'approximation qui ne nécessite pas de calculatrice, estimer les déplacements et l'amplitude de la levée de dégénérescence des $2P_j$ en eV et en MHz (rappel : $\hbar = 1.05 \times 10^{-34}$ J.s, $m_e = 9.11 \times 10^{-31}$ kg, $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F.m⁻¹).
6. Quelle est la dégénérescence des niveaux $2P_j$?

Exercice 3 : Evolution temporelle d'une matrice densité (1,5 points)

On considère un système composé de deux spins $\frac{1}{2}$, dont les états sont définis dans un espace de Hilbert de dimension 4 ayant comme base $\mathcal{B}$ les vecteurs $|S_1^z\rangle \otimes |S_2^z\rangle = |S_1^z S_2^z\rangle$. Ici les $|S_j^z\rangle$ sont les états propres de $\hat{S}_j^z$ ($j = 1, 2$) avec valeurs propres $\pm \frac{\hbar}{2}$. Par souci de simplicité, on notera

$|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\downarrow\rangle$ ces mêmes états. On suppose que l'évolution temporelle est régie par le hamiltonien

$$\hat{H} = g(\hat{S}_1^+ \otimes \hat{S}_2^- + \hat{S}_1^- \otimes \hat{S}_2^+), \quad (\text{A.5})$$

où $\hat{S}_j^\pm = \hat{S}_j^x \pm i\hat{S}_j^y$.

1. Contruire la matrice représentative de $\hat{H}$ dans la base $\mathcal{B}$.
2. Trouver les valeurs propres et les vecteurs propres de $\hat{H}$.
3. A $t = 0$, le système se trouve dans l'état $|\Psi(0)\rangle = |\downarrow\uparrow\rangle$. Calculer l'état $|\Psi(t)\rangle$ à un temps t quelconque. *Suggestion : utiliser les états propres calculés à la question précédente.*
4. Ecrire la matrice densité $\rho(t)$ correspondant à l'état $|\Psi(t)\rangle$, dans la base $\{|\downarrow\downarrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\uparrow\uparrow\rangle\}$.
5. Calculer la matrice densité réduite $\rho_1(t)$ du premier spin, en effectuant la trace partielle sur les états du second spin.
6. Considérer $\rho_1(t)$ d'une part à $t = 0$, et d'autre part à $g\hbar t = \frac{\pi}{4}$. Discuter ces deux matrices en soulignant la nature des états (pur ou mixte) auxquels elles correspondent et discuter le lien avec l'intrication quantique entre les deux spins.

A.2 Examen 2015

Exercice 4 : Oscillateur harmonique soudainement déplacé (2 points)

Considérer un oscillateur harmonique en 1-D, caractérisé par le potentiel $\hat{V} = m\omega^2\hat{x}^2/2$ et donc par le Hamiltonien $\hat{H}_0 = \hbar\omega(\hat{a}^\dagger\hat{a} + 1/2)$ (où m est la masse et ω la fréquence angulaire). Un expérimentateur prépare le système dans le premier état excité $|1\rangle = \hat{a}^\dagger|0\rangle$, où $|0\rangle$ est l'état fondamental de $\hat{H}_0$. A $t = 0$ l'expérimentateur heurte accidentellement la table et le centre de l'oscillateur se déplace instantanément vers une nouvelle position $x = b$.

1. Exprimer en fonction de $\hat{a}$ et $\hat{a}^\dagger$ l'opérateur $\hat{V}(t)$ associé à la perturbation, c.-à-d. tel que $\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$.
2. Supposer que l'expérimentateur ne s'aperçoit pas du déplacement, et un temps très long s'écoule. Calculer dans cette limite, et au plus bas ordre de perturbation en b , la probabilité par unité de temps $W_{1 \rightarrow n}$ que le système fasse une transition vers un état propre $|n\rangle$ de $\hat{H}_0$ avec $n \neq 1$.
3. Supposer par contre qu'après un temps $T > 0$ l'expérimentateur s'aperçoit du déplacement et remet instantanément l'oscillateur à sa position initiale. Calculer, au plus bas ordre en b , la probabilité $P_{1 \rightarrow n}$ que le système se trouve dans un état $|n\rangle$, avec $n \neq 1$, pour $t > T$.

Suggestion : dans ce deuxième point, si on ne se souvient pas de l'expression pour la probabilité de transition, il pourrait être utile d'appliquer directement l'opérateur d'évolution temporelle $\hat{U}_S(t, 0)$ (point de vue de Schrödinger). On rappelle dans ce cas que $\hat{U}_S(t, 0) = e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{U}_I(t, 0)$, où $\hat{U}_I(t, 0)$ est l'opérateur dans le point de vue d'interaction, donné par $\hat{U}_I(t, 0) = \text{Exp}\left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \hat{V}_I(t') dt'\right]$, et $\hat{V}_I(t) = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{V} e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar}$

Exercice 5 : Principe variationnel pour un potentiel anharmonique (1 point)

Considérons une particule de masse m en une dimension, soumise à un potentiel $V(x) = \alpha x^4$.

1. A un facteur sans dimensions près, on peut exprimer l'énergie de l'état fondamental comme produit de puissances des constantes qui définissent le problème, c.-à-d. $E_0 \propto \hbar^a m^b \alpha^c$. Trouver les valeurs de a , b , et c à l'aide de la seule analyse dimensionnelle.
2. A l'aide du principe variationnel, déterminer une borne supérieure à l'énergie E_0 de l'état fondamental. Utiliser comme fonction d'essai une gaussienne : $\psi(x) = \exp(-\frac{x^2}{2\sigma^2})$. On rappelle que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} dy = \sqrt{\pi}, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} y^2 e^{-y^2} dy = \frac{\sqrt{\pi}}{2}, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} y^4 e^{-y^2} dy = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}.$$

Exercice 6 : Critère d'intrication (2 points)

Un système quantique est composé de deux sous-systèmes, et il est défini dans l'espace de Hilbert $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$, où $\mathcal{H}_1$ et $\mathcal{H}_2$ sont les espaces de définition des deux sous-systèmes. L'état d'un tel système est dit séparable si on peut exprimer sa matrice densité comme

$$\rho_s = \sum_k p_k \rho_k^{(1)} \otimes \rho_k^{(2)}, \quad (\text{A.6})$$

avec $\sum_k p_k = 1$, $p_k \geq 0$, et $\rho_k^{(1)}$ et $\rho_k^{(2)}$ étant des matrices densité dans les espaces $\mathcal{H}_1$ et $\mathcal{H}_2$ respectivement. Un système qui ne peut pas être décrit par une matrice du type (A.6), est un système avec intrication quantique.

On rappelle qu'une matrice densité doit remplir les propriétés suivantes : (i) $\text{Tr}(\rho) = 1$; (ii) $\rho = \rho^\dagger$; (iii) la matrice est semi-définie positive, c.-à-d. $\langle \psi | \rho | \psi \rangle \geq 0$ pour chaque vecteur $|\psi\rangle$ dans l'espace de définition de la matrice.

1. Montrer que, pour un tel état séparable, la valeur moyenne d'une quantité observable A_1 arbitraire du sous-système 1, ne dépend pas du sous-système 2, c.-à-d. ne dépend pas des $\rho_k^{(2)}$.
2. Trois acteurs, appelés A, B et C (ou Alice, Bob et Charlie) possèdent chacun un quantum bit (un système quantique défini sur un espace de Hilbert de dimension 2, ayant comme base $\{|0\rangle, |1\rangle\}$). Le système des trois quantum bits se trouve dans l'état $|\psi_{GHZ}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|000\rangle + |111\rangle)$ (ici et dans la suite, dans la notation $|ijk\dots\rangle$, l'index i indique l'état du qu-bit de Alice, l'index j celui du qubit de Bob, etc.). Alice vit dans une autre galaxie, et Bob et Charlie n'ont aucune connaissance de l'état total des trois quantum bits. Calculer la matrice densité associée à l'état mixte qui décrit le sous-système formé par les quantum bits de Bob et Charlie (dans la base $\{|00\rangle, |01\rangle, |10\rangle, |11\rangle\}$). Montrer que cette matrice est du type séparable.

On considère maintenant l'opération de transposition partielle (à ne pas confondre avec la trace partielle). Considérons une matrice densité ρ qui décrit l'état d'un système formé de deux sous-systèmes. Indiquons avec $\{|i\rangle, |j\rangle, \dots\}$ les états de la base du premier sous-système ; avec $\{|\mu\rangle, |\nu\rangle, \dots\}$ ceux de la base du deuxième sous-système ; et avec $\{|i\mu\rangle, |i\nu\rangle, |j\mu\rangle, |j\nu\rangle, \dots\}$ ceux de la base du système total. Si la matrice ρ a comme éléments de matrice $\rho_{i\mu, j\nu} = \langle i\mu | \rho | j\nu \rangle$, alors les éléments de la matrice densité ρ^{TP} , obtenue en effectuant la transposition partielle par rapport au deuxième sous-système, sont définis par $(\rho^{TP})_{i\mu, j\nu} = \langle i\nu | \rho | j\mu \rangle$. (La transposition partielle par rapport au premier sous-système est définie de façon analogue).

3. Montrer que, pour un état séparable de deux sous-systèmes, du type (A.6), la transposée partielle ρ_s^{TP} par rapport à un des deux sous-systèmes est encore une matrice densité valable – c.-à-d. elle remplit encore les trois propriétés (i), (ii), et (iii) ci-dessus.

Remarque : nous aurons ainsi démontré une condition nécessaire pour qu'une matrice densité soit séparable. Automatiquement, nous aurons ainsi une condition suffisante pour qu'une matrice densité soit non-séparable, c.-à-d. intriquée.

4. Quatre acteurs, appelés A, B, C et D (ou Alice, Bob, Charlie et David) possèdent chacun un quantum bit. Le système des quatre quantum bits se trouve dans l'état $|\psi_S\rangle = \frac{1}{2}(|0000\rangle + |0011\rangle + |1100\rangle - |1111\rangle)$. Comme avant, Alice vit dans une autre galaxie. Calculer la matrice densité associée à l'état mixte qui décrit le sous-système formé par les quantum bits de Bob, Charlie et David (dans la base $\{|000\rangle, |001\rangle, |010\rangle, \dots, |111\rangle\}$). Démontrer que l'état mixte partagé par Bob, Charlie et David est un état intriqué. A ce propos, on utilisera le critère qu'on vient de définir.

Suggestion : étudier les valeurs propres de la transposée partielle. Attention : il y a plusieurs façons de diviser un système de trois qubits en deux sous-systèmes. Remarque : si on ne fait pas d'erreurs, on ne devra effectuer des diagonalisations que dans des sous-espaces de dimension 2.

A.3 Examen 2016

Exercice 7 : Trois oscillateurs harmoniques couplés (3 points)

Considérer le système de trois oscillateurs harmoniques couplés, décrit par le Hamiltonien

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^3 \hbar\omega_j \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j - \sum_{j < k} J(\hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k + \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_j), \quad (\text{A.7})$$

où la deuxième somme est effectuée sur les paires de valeurs (j, k) distinctes, c.-à-d. $(1, 2)$, $(1, 3)$ et $(2, 3)$. On suppose que les trois oscillateurs sont placés aux vertex d'un triangle équilatéral. Le système est donc invariant sous les opérations du groupe de symétrie C_{3v} . En particulier, chaque opération de C_{3v} réalise une permutation des trois oscillateurs. La table des caractères de C_{3v} est donnée ci-dessous. On indiquera par $|n_1, n_2, n_3\rangle$ les états ayant un nombre $n_j \geq 0$ de quanta sur chaque oscillateur. Ces états forment une base orthonormée.

1. Montrer que le Hamiltonien commute avec l'opérateur nombre, c.-à-d. $[\hat{H}, \hat{N}] = 0$, où $\hat{N} = \sum_{j=1}^3 \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j$. Dire ce que cela implique pour les états propres de $\hat{H}$.
2. Considérer maintenant les trois états $|100\rangle$, $|010\rangle$ et $|001\rangle$. A l'aide de la théorie des représentations des groupes et de simples considérations de symétrie, trouver les valeurs propres et les vecteurs propres de $\hat{H}$ dans le sous-espace généré par ces trois vecteurs. Dire en particulier quelles sont les dégénérescences imposées par la symétrie.
3. Considérer maintenant le sous-espace de dimension 6 généré par les états $|n_1, n_2, n_3\rangle$ avec $n_1 + n_2 + n_3 = 2$. Sans calculer explicitement les valeurs et vecteurs propres de $\hat{H}$, mais seulement à l'aide de la théorie des représentations, déduire le nombre de niveaux d'énergie distincts et leurs dégénérescences, caractérisant les états propres de $\hat{H}$ dans ce sous-espace.

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma^{(1)}$	1	1	1
$\Gamma^{(2)}$	1	1	-1
$\Gamma^{(3)}$	2	-1	0

TABLE A.1 – Tables des caractères du groupe C_{3v}

Suggestion. Pour calculer les caractères associés aux opérations de C_{3v} , on rappelle qu'il ne faut connaître que les éléments diagonaux des matrices correspondantes, et qu'il suffit de faire ce calcul une seule fois pour chaque classe d'équivalence du groupe. On remarque aussi que, pour résoudre ce problème, l'utilisation des "projecteurs"

sur les représentations irréductibles du groupe n'est pas indispensable.

Exercice 8 : Entropie d'intrication (2 points)

Considérer un système quantique dans un espace de Hilbert $\mathcal{H}_1$ de dimension 2, décrit par la matrice densité suivante

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} x & 0 \\ 0 & 1-x \end{pmatrix} \quad 0 \leq x \leq 1 \quad (\text{A.8})$$

1. Calculer l'entropie de von Neumann de $\hat{\rho}$, définie par $S(\hat{\rho}) = -\text{Tr}(\hat{\rho} \ln(\hat{\rho})) = S(x)$. Etudier l'allure de $S(x)$ dans son intervalle de définition. Combien vaut S dans le cas où $\hat{\rho}$ est un état pur ? Pour quelle valeur de x , $S(x)$ atteint-il un maximum, et à quel type d'état cela correspond ?

Considérons maintenant un système composé de deux sous-systèmes A et B , du type vu dans le point précédent. Les états de ce système sont donc définis dans l'espace de Hilbert $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_1$. Nous allons maintenant utiliser la notion de *décomposition de Schmidt* : on peut montrer qu'il est toujours possible de trouver deux bases orthonormées $\{|a_1\rangle, |a_2\rangle\}$ et $\{|b_1\rangle, |b_2\rangle\}$ de l'espace de Hilbert $\mathcal{H}_1$, qui permettent d'écrire un état pur arbitraire $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ sous la forme

$$|\psi\rangle = \sum_{j=1,2} \lambda_j |a_j\rangle \otimes |b_j\rangle, \quad \text{avec } \lambda_j \in \mathbb{R}, \quad 0 \leq \lambda_j \leq 1, \quad \text{et } \sum_{j=1,2} \lambda_j^2 = 1. \quad (\text{A.9})$$

2. A partir de la décomposition de Schmidt, calculer les matrices densité réduites $\hat{\rho}_A = \text{Tr}_B(|\psi\rangle\langle\psi|)$, et $\hat{\rho}_B = \text{Tr}_A(|\psi\rangle\langle\psi|)$.
3. Calculer $S(\hat{\rho}_A)$ et $S(\hat{\rho}_B)$. Quelle est la relation entre ces deux valeurs ? Combien vaut $S(\hat{\rho}_A)$ si $|\psi\rangle$ est un état séparable (c.-à-d. non intriqué) ? Et si $|\psi\rangle$ est un état avec intrication maximale entre les deux sous-systèmes ?
4. Expliquer qualitativement (et brièvement) pourquoi $S(\hat{\rho}_A)$ est appelée "entropie d'intrication".

Exercice 9 : Atome de hydrogène dans un potentiel cubique (1 point)

Un atome de hydrogène est soumis à une perturbation indépendante du temps, décrite par le potentiel

$$V(\mathbf{r}) = \frac{V_0}{a_B^3} xyz, \quad \text{où } V_0 > 0 \quad \text{et } a_B = \text{rayon de Bohr}. \quad (\text{A.10})$$

1. $V(\mathbf{r})$ peut-il produire, au premier ordre de perturbation, une correction finie à l'énergie propre du niveau $1s$ de l'atome, c.-à-d. celui avec nombre quantique principal $n = 1$?
2. $V(\mathbf{r})$ peut-il produire, au premier ordre de perturbation, une correction finie à l'énergie propre des quatre niveaux ($2s, 2p$) de l'atome, c.-à-d. ceux avec $n = 2$?

Suggestion. Ecrire $V(\mathbf{r})$ en coordonnées sphériques. Utiliser l'opérateur $\hat{L}_z = -i\hbar \partial/\partial\phi$ pour écrire $V(\mathbf{r})$ sous forme d'une combinaison linéaire de tenseurs sphériques.

A.4 Examen 2017

Exercice 10 : Oscillateurs harmoniques 2-D perturbé (2 points)

Un oscillateur harmonique en deux dimensions est décrit par le Hamiltonien $\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 + \frac{\hat{p}_y^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{y}^2 = \hat{H}_x + \hat{H}_y$. S'agissant d'un Hamiltonien séparable, les états propres sont des produits tensoriels d'états propres des deux oscillateurs harmoniques selon x et y : $|n, m\rangle = |n\rangle \otimes |m\rangle = \frac{(\hat{a}_x^\dagger)^n}{\sqrt{n!}}|0\rangle \otimes \frac{(\hat{a}_y^\dagger)^m}{\sqrt{m!}}|0\rangle$, où $\hat{a}_x = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x} + i\frac{\hat{p}_x}{\sqrt{2m\hbar\omega}}$ et $\hat{a}_y = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{y} + i\frac{\hat{p}_y}{\sqrt{2m\hbar\omega}}$. Les valeurs propres de $\hat{H}_0$ correspondantes sont données, à une constante additive près, par $\hat{H}_0|n, m\rangle = \hbar\omega(n+m)|n, m\rangle$.

L'oscillateur est soumis à un potentiel externe $V(\hat{x}, \hat{y})$ qui est invariant sous le groupe D_4 des transformations de symétrie du carré. Les éléments du groupe sont deux rotations C_4 autour de l'axe $\hat{z}$ (qui est l'axe orthogonal au carré), une rotation C_2 autour de l'axe $\hat{z}$, deux rotations C'_2 respectivement autour des axes $\hat{x}$ et $\hat{y}$, et deux rotations C''_2 respectivement autour des deux diagonales du carré. Le Hamiltonien total est $\hat{H} = \hat{H}_0 + V(\hat{x}, \hat{y})$.

On remarque que les opérateurs $\hat{a}_x$ et $\hat{a}_y$, sous les transformations de D_4 , se transforment comme les coordonnées x et y respectivement.

1. Dire si la dégénérescence des états $|1, 0\rangle$ et $|0, 1\rangle$ peut être levée par la perturbation $V(\hat{x}, \hat{y})$.
2. Dire si la dégénérescence des états $|2, 0\rangle$, $|1, 1\rangle$ et $|0, 2\rangle$ peut être levée par la perturbation $V(\hat{x}, \hat{y})$. Si oui, dire quelle sera la dégénérescence résiduelle. *Suggestion* : Un de ces trois états génère, à lui tout seul, un sous-espace invariant sous les opérations de D_4 .
3. Dire si la dégénérescence des états $|3, 0\rangle$, $|2, 1\rangle$, $|1, 2\rangle$ et $|0, 3\rangle$ peut être levée par la perturbation $V(\hat{x}, \hat{y})$. Si oui, dire quelle sera la dégénérescence résiduelle.

D_4	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$
$\Gamma^{(1)}$	1	1	1	1	1
$\Gamma^{(2)}$	1	1	1	-1	-1
$\Gamma^{(3)}$	1	-1	1	1	-1
$\Gamma^{(4)}$	1	-1	1	-1	1
$\Gamma^{(5)}$	2	0	-2	0	0

TABLE A.2 – Tables des caractères du groupe D_4

Suggestion : Déterminer d'abord les lois de transformation explicites des opérateurs $\hat{a}_x$ et $\hat{a}_y$ sous les opérations de D_4 . Ceci va donner directement les lois de transformation des états, et donc les représentations du groupe D_4 qui leurs sont associées. On remarque aussi que, pour résoudre ce problème, l'utilisation des "projecteurs" sur les représentations irréductibles du groupe n'est pas indispensable.

Exercice 11 : Purification de la matrice densité (2 points)

Considérer un spin 1/2 qui, dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ des états propres de $\hat{S}_z$, se trouve dans un état mixte décrit par la matrice densité

$$\rho_A = \frac{1}{8} \begin{pmatrix} 5 & \sqrt{3} \\ \sqrt{3} & 3 \end{pmatrix} \quad (\text{A.11})$$

1. Vérifier que cette matrice satisfait les trois propriétés des matrices densité. *Suggestion* : il sera utile de trouver les valeurs propres de la matrice (1).
2. On considère maintenant un deuxième spin 1/2. On a donc un système composé de deux sous-systèmes A et B, donnés respectivement par le premier et par le deuxième spin. Trouver une expression explicite d'un état pur $|\psi\rangle = \sum_{j,k=\pm} \alpha_{jk} |j, k\rangle$ tel que $\rho_A = \text{Tr}_B(|\psi\rangle\langle\psi|)$. *Suggestion* : Il sera utile de trouver d'abord les vecteurs propres de la matrice densité (1).
3. L'état $|\psi\rangle$ ainsi trouvé est-il unique ? Si cela n'était pas le cas, trouver un deuxième état $|\psi'\rangle = \sum_{j,k=\pm} \beta_{jk} |j, k\rangle$ tel que $\rho_A = \text{Tr}_B(|\psi'\rangle\langle\psi'|)$.

Exercice 12 : Oscillateur harmonique perturbé (2 points)

Un oscillateur harmonique est décrit (à une constante additive près) par le Hamiltonien $\hat{H}_0 = \hbar\omega\hat{a}^\dagger\hat{a}$. On indique les états propres de $\hat{H}_0$ avec $|n\rangle$, où $n = 0, 1, 2, \dots$ et $\hat{H}_0|n\rangle = n\hbar\omega|n\rangle$. Au temps $t = 0$ on enclenche une perturbation :

$$\hat{V}(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ \hat{V} & t \geq 0 \end{cases}$$

où $\hat{V} = \hbar\gamma(\hat{a}^2 + \hat{a}^{\dagger 2})$, $\gamma \in \mathbb{R}$ et $\gamma > 0$. On suppose que, à $t < 0$, l'oscillateur se trouve dans son état fondamental $|0\rangle$.

1. Exprimer, au premier ordre de la théorie des perturbations dépendant du temps, la probabilité $P_{0 \rightarrow n}(t)$ que l'oscillateur, à $t > 0$, se trouve dans l'état $|n\rangle$, avec $n > 0$. Pour quels états $|n\rangle$, la probabilité $P_{0 \rightarrow n}(t)$ prend-elle une valeur finie ? Quelle est la limite de $P_{0 \rightarrow n}(t)$ pour $t \rightarrow +\infty$?

Nous allons maintenant considérer le système décrit par le Hamiltonien $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ et nous allons étudier son état stationnaire fondamental, à l'aide du principe variationnel.

2. Utiliser l'hypothèse variationnelle $|0'\rangle = |0\rangle + \alpha|2\rangle$, où $\alpha \in \mathbb{R}$ est le paramètre à faire varier (attention, l'état $|0'\rangle$ ainsi exprimé n'est pas normé). Dans l'hypothèse que $\gamma \ll \omega$, calculer l'état $|0'\rangle$ qui minimise la valeur moyenne de l'énergie et exprimer cette valeur moyenne à l'ordre le plus bas en γ/ω .
3. Discuter la différence entre le résultat trouvé au point 2 et celui obtenu au point 1 dans la limite $t \rightarrow +\infty$.

Suggestion : dans la limite $\gamma \ll \omega$, on s'attend à ce que la différence entre les états $|0\rangle$ et $|0'\rangle$ soit petite, et donc que la solution du problème variationnel vérifie la condition $\alpha \ll 1$.

A.5 Examen 2018*Exercice 13 : Modèle de Ising à 2 sites avec champ transverse (2 points)*

Considérons un modèle de deux spins en interaction et soumis à un champ magnétique transverse. Le Hamiltonien du système est donné par

$$\hat{H} = -J\hat{\sigma}_1^{(z)} \otimes \hat{\sigma}_2^{(z)} - h\hat{\sigma}_1^{(x)} \otimes \hat{I}_2 - h\hat{I}_1 \otimes \hat{\sigma}_2^{(x)}, \quad (\text{A.12})$$

où $\hat{\sigma}_j^{(z)}$ et $\hat{\sigma}_j^{(x)}$ sont les matrices de Pauli, $j = 1, 2$ respectivement pour le premier et le deuxième spin, $J > 0$ et $h > 0$. On indique ici avec $\hat{I}_1$ et $\hat{I}_2$ l'opérateur identité dans l'espace du premier et du deuxième spin respectivement. Nous allons considérer la base $\{|--\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |++\rangle\}$ des états propres de $\hat{\sigma}_1^{(z)}$ et $\hat{\sigma}_2^{(z)}$.

1. Ecrire explicitement la matrice associée à $\hat{H}$ dans cette base.
2. On considère l'hypothèse variationnelle suivante pour l'état fondamental du système

$$|\psi_0(\alpha)\rangle = |--\rangle + \alpha|+-\rangle + \alpha|-+\rangle + |++\rangle, \quad (\text{A.13})$$

avec $\alpha \in \mathbb{R}$. Attention : l'état $|\psi_0(\alpha)\rangle$ ainsi exprimé n'est pas normé. En utilisant le principe variationnel, montrer que la valeur de α qui minimise la valeur moyenne de l'énergie est

$$\alpha_m = -\frac{J}{2h} + \sqrt{\frac{J^2}{(2h)^2} + 1}. \quad (\text{A.14})$$

3. Calculer la valeur moyenne E_0 de l'énergie sur l'état $|\psi_0(\alpha)\rangle$ pour $\alpha = \alpha_m$.
4. Montrer que l'état qu'on vient de trouver par le principe variationnel est en effet l'état fondamental exact du problème. Pourquoi l'état fondamental exact peut-il être décrit par l'hypothèse $|\psi_0(\alpha)\rangle$, qui contient un seul paramètre variationnel ?

Exercice 14 : Entropie d'intrication dans le modèle de Ising transverse (2 points)

Considérer l'état de deux spins

$$|\psi_0(\alpha_m)\rangle = \frac{|--\rangle + \alpha_m |+-\rangle + \alpha_m |-+\rangle + |++\rangle}{\sqrt{2(\alpha_m^2 + 1)}}, \quad (\text{A.15})$$

avec α_m donné précédemment. On va appliquer la notion d'entropie d'intrication, qui donne une mesure de l'intrication entre les deux spins. L'entropie d'intrication est définie comme $S = -\text{Tr}[\hat{\rho}_1 \ln(\hat{\rho}_1)]$, où $\hat{\rho}_1 = \text{Tr}_2[\hat{\rho}]$ est l'opérateur densité réduit du premier spin, obtenu à l'aide de la trace partielle de l'opérateur densité $\hat{\rho}$ associé à l'état du système des deux spins.

1. Ecrire explicitement la matrice associée à l'opérateur densité $\hat{\rho}$, dans la base $\{|--\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |++\rangle\}$.
2. Calculer la matrice associée à $\hat{\rho}_1$.
3. Calculer S .
4. Combien vaut S dans la limite $J/h \rightarrow \infty$? Et dans la limite $J/h \rightarrow 0$? Quelles conclusions peut-on tirer sur l'intrication entre les deux spins dans ces deux limites ?

Exercice 15 : Modes de vibration d'une molécule triangulaire (2 points)

Une molécule est composée de trois atomes identiques, disposés sur les vertex d'un triangle équilatéral. On s'intéresse aux modes propres de vibration mécanique de la molécule, autour de la position d'équilibre des trois atomes. Le groupe de symétrie d'un triangle équilatéral en $\mathbb{R}^3$ est D_{3h} , dont la table des caractères est donnée ci-dessous. On considère l'axe $\hat{z}$ orienté selon la direction orthogonale au plan du triangle. Les opérations de D_{3h} sont l'identité, les deux rotations C_3 autour de l'axe $\hat{z}$, les trois rotations C_2 autour des trois axes qui relient chaque vertex au point moyen du côté opposé, le miroir σ_h parallèle au plan du triangle, les deux rotations impropres S_3 qui sont données par les rotations C_3 suivies par le σ_h , et les trois miroirs σ_v sur des plans orthogonaux au plan du triangle.

Chaque atome peut se déplacer en $\mathbb{R}^3$. Le système a donc 9 degrés de liberté indépendants, qui génèrent une représentation Γ de dimension 9 du groupe D_{3h} .

1. Calculer les caractères de la représentation Γ .
2. Déterminer la décomposition de Γ en somme directe de représentations irréductibles de D_{3h} , $\Gamma = b_1\Gamma^{(1)} + \dots + b_6\Gamma^{(6)}$.

3. Dans cette décomposition, quelles sont les représentations irréductibles associées aux translations du centre de masse ?
4. Et quelles sont les représentations irréductibles associées aux rotations rigides de la molécule.
5. Quelles sont les représentations irréductibles associées aux modes de vibration propres de la molécule (c.-à-d. autres que la translation du CdM et les rotations) ? Quelle est la dégénérescence des fréquences de vibration propres correspondantes ?

Suggestion : La représentation Γ peut être déterminée par le produit tensoriel entre la représentation générée par un vecteur de déplacement et la représentation associée aux permutations des trois vertex générées par les opérations du groupe.

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
$\Gamma^{(1)}$	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$\Gamma^{(2)}$	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
$\Gamma^{(3)}$	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	$(x^2 - y^2, xy)$
$\Gamma^{(4)}$	1	1	1	-1	-1	-1		
$\Gamma^{(5)}$	1	1	-1	-1	-1	1	z	
$\Gamma^{(6)}$	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

TABLE A.3 – Tables des caractères du groupe D_{3h}

A.6 Examen 2019

Exercice 16 : Oscillateur harmonique dans un champ externe (15/50 points)

Considérer un oscillateur harmonique isotrope en 2-D. L'oscillateur est soumis à un potentiel externe $V(x, y)$ qui est invariant sous les transformations de symétrie d'un pentagone (groupe D_5 , table des caractères ci-dessous). Le Hamiltonien est donc $H = H_0 + V(x, y)$, où

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + \frac{1}{2} m \omega^2 (x^2 + y^2). \quad (\text{A.16})$$

Les états propres de H_0 seront indiqués par $|n_x, n_y\rangle$, où n_x et n_y sont les nombres de quanta dans chaque direction des oscillations. Les énergies propres correspondantes sont $E_N = N\hbar\omega$, avec $N = n_x + n_y$.

On considère $V(x, y)$ comme une perturbation indépendante du temps.

1. Déterminer, à l'aide de la théorie des représentations des groupes, si la dégénérescence en énergie des états avec $N = 1$ est levée par $V(x, y)$ au premier ordre de perturbation. Si oui, comment est-elle levée ?
2. Même question, pour les états avec $N = 2$.
3. Même question, pour les états avec $N = 3$.

On rappelle que les états propres de l'oscillateur harmonique en 2-D peuvent être construits à partir de ceux de l'oscillateur harmonique en 1-D qui sont

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}} H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

En particulier on a $H_1(x) = 2x$, $H_2(x) = 4x^2 - 2$, et $H_3(x) = 8x^3 - 12x$.

D_5	E	$2C_5$	$2(C_5)^2$	$5C_2'$			
A_1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$	
A_2	1	1	1	-1	z, R_z		$z^3, z(x^2 + y^2)$
E_1	2	$2 \cos\left(\frac{2\pi}{5}\right)$	$2 \cos\left(\frac{4\pi}{5}\right)$	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	(xz, yz)	$(xz^2, yz^2) [x(x^2 + y^2), y(x^2 + y^2)]$
E_2	2	$2 \cos\left(\frac{4\pi}{5}\right)$	$2 \cos\left(\frac{2\pi}{5}\right)$	0		$(x^2 - y^2, xy)$	$[xyz, z(x^2 - y^2)] [y(3x^2 - y^2), x(x^2 - 3y^2)]$

TABLE A.4 – Tables des caractères du groupe D_5

Exercice 17 : Entropie d'un système quantique (15/50 points)

L'état d'un système quantique est décrit par un opérateur densité $\hat{\rho}$. On définit l'entropie de Von Neumann comme $S = -\text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho})$ (attention, il s'agit du logarithme d'un opérateur!). L'entropie mesure ici à quel point l'état est un mélange statistique.

1. Combien vaut S pour un état pur $\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$?
2. Montrer que, si l'opérateur densité évolue dans le temps selon l'équation de Von Neumann

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = -i[\hat{H}, \hat{\rho}],$$

l'entropie $S(t)$ ne varie pas dans le temps.

3. Considérer maintenant un système d'un spin 1/2. On admet que le couplage avec l'environnement donne lieu à une évolution temporelle régie par l'équation

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = -i[\hat{H}, \hat{\rho}] - \frac{\gamma}{2} (\hat{n}^2 \hat{\rho} + \hat{\rho} \hat{n}^2 - 2\hat{n} \hat{\rho} \hat{n}),$$

où $\hat{n} = (\mathbb{I} + \hat{\sigma}_z)/2$ et $\hat{H} = \omega \hat{\sigma}_z$. Si à $t = 0$, dans la base $\{|\sigma_z = +1\rangle, |\sigma_z = -1\rangle\}$ des états propres de $\hat{\sigma}_z$,

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{12}^* & \rho_{22} \end{pmatrix}$$

calculer la matrice $\rho(t)$ au temps t .

4. Pour le même spin 1/2, on admet maintenant qu'à $t = 0$ le système se trouve dans l'état pur $|\psi\rangle = (|+1\rangle + |-1\rangle)/\sqrt{2}$. Calculer l'entropie $S(t)$ en fonction du temps. Quelle est la valeur de $S(t)$ dans la limite $t \rightarrow \infty$?

Exercice 18 : Oscillateur harmonique perturbé (20/50 points)

Le mouvement d'une particule de masse m en une dimension est régi par le Hamiltonien

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 e^{\lambda x^2},$$

avec $\lambda > 0$. On peut considérer ce problème comme une perturbation de l'oscillateur harmonique, en posant $H = H_0 + V$ avec

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$$

$$V(x) = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 (e^{\lambda x^2} - 1).$$

On rappelle que la fonction d'onde de l'état fondamental de l'oscillateur harmonique est $\psi_0(x) = \left(\frac{\beta_0}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{\beta_0 x^2}{2}}$, avec $\beta_0 = \frac{m\omega}{\hbar}$. Pour la solution des deux points de ce problème, on va supposer $\lambda \ll \beta, \beta_0$. On rappelle ainsi que pour les intégrales gaussiennes on a $\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\beta x^2} = \sqrt{\pi/\beta}$ et $\int_{-\infty}^{+\infty} dx x^2 e^{-\beta x^2} = (1/2)\sqrt{\pi/\beta^3}$

1. Calculer l'énergie de l'état fondamental au premier ordre dans la perturbation $V(x)$.
2. Calculer l'énergie de l'état fondamental, cette fois-ci à l'aide du principe variationnel, en utilisant comme hypothèse variationnelle pour l'état fondamental la fonction d'onde normée

$$\psi(x) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{\beta x^2}{2}},$$

avec $\beta > 0$.

A.7 Partiel 2015

Exercice 19 : Effet Stark quantique confiné (2.5 points) On considère un électron de masse m dans un puit de potentiel unidimensionnel de largeur L , dont les barrières infinies sont situées à $x = \pm L/2$ et décrit par l'Hamiltonien $\hat{H}_0$. On applique au système un champ électrique d'intensité E constante, qui soumet l'électron à la force de Coulomb $F = -eE$ et résulte en une perturbation $\hat{V} = F\hat{x}$.

1. Représentez schématiquement le potentiel total ressenti par l'électron pour $F > 0$.
2. Donnez l'hamiltonien $\hat{H}_0$. Rappelez les énergies propres E_n et fonctions d'onde $\varphi_n(x)$ ($n = 1, 2, \dots$) de l'électron non-perturbé, c'est-à-dire quand $F = 0$, en distinguant les cas n pair et n impair.
3. Dans le cas où $F \neq 0$, calculer la correction d'énergie $E_1^{(1)}$ à l'ordre 1 de l'état fondamental. Que remarques t-on ?
4. En déduire les corrections d'énergie des états excités $E_n^{(1)}$ avec $n > 1$.
5. Calculez maintenant la correction d'énergie $E_1^{(2)}$ de l'état fondamental à l'ordre 2 (exploiter la parité des fonctions d'onde). Pour les sommes sur les états intermédiaires, on se restreindra aux seuls états $\varphi_1(x)$ et $\varphi_2(x)$, et on indiquera avec V_{21} l'élément de matrice de la perturbation, calculé entre ces deux états.
6. Représentez intuitivement et qualitativement l'allure de la fonction d'onde de l'état fondamental dans le potentiel total.

Exercice 20 : Particules en interaction dans un puit de potentiel (2.5 points) On considère 2 particules indiscernables (sans spin) de masse m confinées dans un puit de potentiel unidimensionnel carré $V(x)$. On suppose que la hauteur des barrières est telle que seuls états, associés aux fonctions d'ondes $\varphi_1(x)$ et $\varphi_2(x)$, sont confinés dans le puit. L'hamiltonien du système est donné par

$$\hat{H}^{(0)} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2, \quad (\text{A.17})$$

avec

$$\hat{H}_1 = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + V(\hat{x}_1), \quad \hat{H}_2 = \frac{\hat{p}_2^2}{2m} + V(\hat{x}_2). \quad (\text{A.18})$$

1. Supposer que les états à deux particules soient paires sous permutations. Déterminez une base d'états à deux particules, à 2 particules à partir de φ_1 et φ_2 .
2. On suppose maintenant que les particules peuvent interagir lorsqu'elles se trouvent précisément au même endroit (interaction de contact), ce qui se traduit par la perturbation $\hat{V}_{\text{int}} = V_0 \delta(\hat{x}_1 - \hat{x}_2)$, où $\delta(\hat{x}_1 - \hat{x}_2)$ est la fonction delta de Dirac. Calculer la correction d'énergie à l'ordre 1 pour chacun des états à deux particules précédemment établis. Discutez les valeurs relatives et le signes de ces corrections.
3. Répéter les calculs précédents dans le cas où les états à 2 particules sont impaires sous permutations. Comparer les résultats obtenus avec le cas symétrique et conclure.

Exercice 21 : Information quantique (1 point)

Alice envoie à Bob un grand nombre de qu-bits. Ces qu-bits sont préparés comme suit :

- Alice jette une pièce de monnaie.
- Elle utilise un “mode d'emploi” (le même pour tous les qu-bits) qui dit que, si on obtient “pile”, Alice envoie un qu-bit dans l'état $|\psi_p\rangle$, et si on obtient “face”, elle envoie un qu-bit dans l'état $|\psi_f\rangle$.

Bob doit comprendre quel mode d'emploi Alice utilise. Au début du processus, Alice choisit l'un des trois modes d'emploi A , B , C :

$$\begin{aligned} A &: |\psi_p\rangle = |0\rangle & |\psi_f\rangle = |1\rangle \\ B &: |\psi_p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle) & |\psi_f\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle - |1\rangle) \\ C &: |\psi_p\rangle = |0\rangle & |\psi_f\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + i|1\rangle) \end{aligned}$$

Est-il possible pour Bob de deviner quel mode d'emploi Alice utilise ? Pourquoi ?

Suggestion : Pour chaque mode d'emploi, Alice est en train de produire un mélange statistique d'états. Etablir pour chaque mode d'emploi la matrice densité correspondant.

A.8 Partiel 2016

Exercice 22 : Impureté dans un champ cristallin (3 points)

Considérer un atome ayant un électron dans un état de l'orbitale $3d$ (c.-à-d. avec moment cinétique $L = 2$, l'orbitale est donc 5 fois dégénérée). Nous allons négliger le spin de l'électron. L'atome est placé comme impureté dans un cristal invariant sous les opérations du groupe de symétrie T_d (les symétries d'un tétraèdre). On peut approximer le reste des électrons de l'atome et son noyau comme s'ils formaient un simple noyau de charge positive. On associe donc à l'électron dans l'orbitale $3d$ une des fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène avec $n = 3$ et $L = 2$. L'électron subit l'influence du champ électrostatique produit par le cristal qui l'entoure. Le Hamiltonien du système est donc $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$, où $\hat{H}_0$ est le Hamiltonien donnant lieu aux niveaux $3d$ de l'atome en l'absence du champ cristallin. $\hat{V}$ est l'effet du champ cristallin.

1. A l'aide de la théorie des représentations des groupes et de la théorie des perturbations indépendantes du temps (cas dégénéré), déterminer comment la dégénérescence des 5 états $3d$ est levée. Plus précisément, déterminer (i) combien de valeurs propres distinctes de l'énergie y aura-t-il suite à la perturbation et, (ii) combien de fois sont-elles dégénérées.
2. Considérer les transitions à l'ordre de dipôle électrique entre les niveaux dégénérés qu'on vient de trouver. Déterminer les règles de sélection pour ces transitions.
3. Les fonctions d'onde associées aux états de type $3d$ sont paires sous inversion spatiale. Discutez si les transitions vues au point précédant sont ou non permises par la parité. Remarquez que le groupe T_d ne contient pas l'inversion parmi ses éléments.

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$	Fcts linéaires	Fcts quadratiques
$\Gamma^{(1)}$	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
$\Gamma^{(2)}$	1	1	1	-1	-1		
$\Gamma^{(3)}$	2	-1	2	0	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$\Gamma^{(4)}$	3	0	-1	-1	1	(R_x, R_y, R_z)	
$\Gamma^{(5)}$	3	0	-1	1	-1	(x, y, z)	(yz, xz, xy)

TABLE A.5 – Tables des caractères du groupe T_d

On rappelle que :

- Pour le groupe $SO(3)$ toutes les rotations du même angle α appartiennent à la même classe d'équivalence. Pour connaître le caractère d'une rotation d'un angle α autour d'un axe quelconque, on peut donc simplement calculer le caractère de la rotation d'un angle α autour de l'axe $\hat{z}$, pour lequel les matrices des représentations irréductibles sont diagonales et connues.
- L'opération σ_d de T_d est un miroir, donc une rotation de $\alpha = \pi$ suivie par l'inversion. L'opération S_4 de T_d est une rotation impropre, donc une rotation de $\alpha = \pi/2$ suivie par l'inversion.
- Les fonctions d'onde de l'orbitale $3d$ sont paires sous inversion. La matrice associée à l'inversion, pour toutes représentations générées par ces états, est donc l'identité.

Exercice 23 : Oscillateur harmonique perturbé en 2-D (3 points) Nous allons considérer l'oscillateur harmonique isotrope en deux dimensions. Le Hamiltonien est donné par

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 + \frac{\hat{p}_y^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{y}^2 \\ &= \hat{H}_1(\hat{x}) + \hat{H}_1(\hat{y})\end{aligned}$$

où

$$\hat{H}_1(\hat{x}) = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2$$

est le Hamiltonien de l'oscillateur harmonique en 1-D.

S'agissant d'un Hamiltonien séparable, les états propres de $\hat{H}$ sont $\psi_{nm}(x, y) = \phi_n(x)\phi_m(y)$, où $\phi_n(x)$ sont les états propres de $\hat{H}_1(\hat{x})$ avec énergie propre $\epsilon_n = \hbar\omega(n + 1/2)$ et $n = 0, 1, 2, \dots$. Nous avons donc $\hat{H}\psi_{nm} = E_{nm}\psi_{nm}$ avec $E_{nm} = \epsilon_n + \epsilon_m$.

On introduit une petite perturbation $\hat{V} = \lambda\hat{x}\hat{y}$.

1. Quel est le plus bas ordre de perturbation pour lequel il existe une correction non nulle à l'énergie E_{00} de l'état fondamental de $\hat{H} + \hat{V}$? Argumenter rigoureusement la réponse.
2. Quel est le plus bas ordre de perturbation pour lequel il existe une correction non nulle aux énergies E_{01} et E_{10} des deux premiers états excités? Argumenter rigoureusement la réponse. Calculer les nouvelles énergies résultant de cet ordre de perturbation. Calculer les états propres associés aux énergies qu'on vient d'obtenir. A quel ordre en $\hat{V}$ ces nouveaux états propres diffèrent-ils des états de départ?

On rappelle que, pour l'oscillateur harmonique en 1-D, on a

$$\begin{aligned}\phi_0(x) &= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\alpha x^2/2} \\ \phi_1(x) &= \sqrt{2\alpha} x \phi_0(x)\end{aligned}$$

avec $\alpha = m\omega/\hbar$ et

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-x^2} = \sqrt{\pi}$$

A.9 Partiel 2017

Exercice 24 : Un potentiel 1-D attractif a toujours 1 état lié (2 points)

On considère le problème d'une particule en une dimension, défini par le Hamiltonien $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \hat{V}(x)$. Le potentiel $\hat{V}(x)$ a une forme de puits, c.-à-d. $\hat{V}(x) \leq 0 \quad \forall x \in \mathbb{R}$ et $\hat{V}(x) \rightarrow 0$ pour $|x| \rightarrow \infty$. Utiliser le principe variationnel et la fonction d'onde $\langle x|\psi \rangle = \psi(x) = A \exp(-\lambda x^2)$, qui dépend du paramètre variationnel $\lambda > 0$, pour montrer qu'il y a toujours au moins un état propre lié, c.-à-d. avec énergie propre $E_0 < 0$. En particulier,

1. Calculer le facteur de normalisation A .
2. Calculer $\langle \psi | \hat{T}(x) | \psi \rangle = \langle \psi | \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) | \psi \rangle$.
3. Nous indiquons $I(\lambda) = \langle \psi | \hat{V}(x) | \psi \rangle$. Donc $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{T}(x) | \psi \rangle + I(\lambda)$. Ecrire explicitement la condition qui minimise l'espérance de l'énergie $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$. Utiliser la relation ainsi obtenue pour déduire une expression pour $I(\lambda)$. Utiliser ce résultat dans l'expression pour $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ et démontrer qu'on a toujours $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < 0$.

On rappelle que $\int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp(-x^2) = \sqrt{\pi}$. Utiliser le changement de variable et l'intégration par parties pour déduire toutes les intégrales nécessaires à la résolution de cet exercice.

Exercice 25 : Symétrie des polynômes du second degré en $\mathbb{R}^3$ (2 points)

On considère six fonctions $\psi_j(\mathbf{r})$, avec $\mathbf{r} = (x, y, z) \in \mathbb{R}^3$ et $j = 1, 2, 3, 4, 5, 6$, ainsi définies : $\psi_1 = x^2$, $\psi_2 = y^2$, $\psi_3 = z^2$, $\psi_4 = xy$, $\psi_5 = xz$, $\psi_6 = yz$. (Attention : ces fonctions sont orthogonales mais pas normées. On pourra négliger leur norme dans le reste de cet exercice). Soumises aux rotations dans l'espace $\mathbb{R}^3$, ces fonctions génèrent une représentations D de $SO(3)$.

1. Calculer, pour cet espace, la matrice associée à la rotation d'un angle ϕ autour de l'axe $\mathbf{z}$.
2. A l'aide des caractères, démontrer que $D = D^{(0)} \oplus D^{(2)}$, où $D^{(l)}$ sont les représentations irréductibles de $SO(3)$. Pour cela, il sera utile de calculer les caractères $\chi^{(l)}(\phi)$ associés

aux représentations irréductibles $D^{(l)}$. On rappelle que toutes rotations du même angle ϕ autour d'un axe quelconque appartiennent à la même classe de conjugaison du groupe $SO(3)$.

3. Déterminer la combinaison linéaire des $\psi_j(\mathbf{r})$ qui génère la représentation irréductible $D^{(0)}$.
4. On suppose maintenant que le groupe de symétrie soit plus petit que $SO(3)$ (par exemple suite à l'introduction d'une perturbation). On suppose en particulier que le nouveau groupe de symétrie soit C_{3v} . Déterminer la décomposition de D en somme directe de représentations irréductibles de C_{3v} .

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma^{(1)}$	1	1	1
$\Gamma^{(2)}$	1	1	-1
$\Gamma^{(3)}$	2	-1	0

Exercice 26 : Oscillateur Harmonique soumis à une perturbation pulsée (2 points)

Un oscillateur harmonique, caractérisé par le Hamiltonien $\hat{H}_0 = \hbar\omega\hat{a}^\dagger\hat{a}$, est soumis à une perturbation sous forme d'une impulsion gaussienne dans le temps : $\hat{V}(t) = \mathcal{E}\hat{x}\exp(-t^2/\tau^2)$, où $\tau > 0$ mesure la durée de l'impulsion et $\hat{x} = \sqrt{\hbar/(2m\omega)}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)$. À $t \rightarrow -\infty$ le système se trouve dans l'état fondamental $|0\rangle$ de $\hat{H}_0$.

1. Calculer, au premier ordre de perturbation en $\hat{V}$, la probabilité que le système se trouve dans l'état $|1\rangle = \hat{a}^\dagger|0\rangle$ pour $t \rightarrow +\infty$.
2. Discuter les limites $\omega t \rightarrow \infty$ et $\omega t \rightarrow 0$ de la probabilité qu'on vient de trouver. Combien vaut la probabilité dans ces deux limites ? Pour quelle raison physique ? Déterminer la durée τ_m qui maximise la probabilité trouvée au point 1.
3. Quel est le plus bas ordre de perturbation en $\hat{V}$ nécessaire à avoir une probabilité finie de se trouver dans l'état $|n\rangle$, avec $n > 1$, pour $t \rightarrow +\infty$?

A.10 Partiel 2018

Exercice 27 : Levée de dégénérescence en présence d'un champ externe (3 points)

On considère l'espace de dimension 5 ayant comme base les harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta, \phi)$ avec $l = 2$. Cet espace définit la représentation irréductible D_2 du groupe $SO(3)$.

1. Ecrire, dans la base donnée, la matrice de transformation correspondant à une rotation d'un angle α autour de l'axe $\mathbf{z}$.
2. Calculer le caractère $\chi(\alpha)$ de la représentation D_2 pour une rotation d'un angle α autour d'un axe arbitraire $\mathbf{n}$, et montrer qu'il est donné par $\chi(\alpha) = \frac{\sin(l+1/2)\alpha}{\sin\alpha/2}$. Pourquoi ce résultat ne dépend-t-il pas de l'axe $\mathbf{n}$?

On imagine qu'un électron d'un atome, avec moment cinétique $L = 2$ (on néglige son degré de liberté de spin), est décrit par un état de l'espace susmentionné. Le niveau d'énergie correspondant est nécessairement 5 fois dégénéré à cause de la symétrie $SO(3)$. On introduit un potentiel externe $V(\mathbf{r})$ qui est invariant sous le groupe O_h des symétries d'un cube (table des caractères à la fin de l'énoncé). On rappelle qu'une opération indiquée par C_n est une rotation d'un angle $2\pi/n$; une opération σ_h ou σ_d est une opération miroir, équivalente à une rotation

C_2 suivie de l'inversion ; une opération S_n est une rotation par $2\pi/n$ suivie par une opération miroir par rapport au plan orthogonal à la rotation ; E et i indiquent l'identité et l'inversion respectivement.

1. Calculer les caractères de la représentation D_2 associés aux opérations du groupe O_h .
2. Par rapport au nouveau groupe de symétrie O_h , la représentation D_2 est-elle réductible ? Si oui, donner sa décomposition en représentations irréductibles du groupe O_h . Quelle est la conséquence sur la dégénérescence des niveaux de l'électron ?

Exercice 28 : Deux fermions dans un puits de potentiel (3 points)

On considère deux fermions identiques, avec masse m et spin $s = 1/2$, soumis à un puits de potentiel de largeur L avec barrière infinie. Le potentiel du puits vaut 0 à l'intérieur.

Pour commencer, on fait l'hypothèse que les deux particules n'interagissent pas entre elles.

1. Donner la fonction d'onde de l'état fondamental du système des deux particules (y-compris la partie de spin). Quelle est l'énergie de l'état fondamental ?
2. Quelle est l'énergie du premier niveau excité ? Quelle est sa dégénérescence ? Ecrire les fonctions d'onde des états correspondant à ce niveau.
3. Quelle est l'énergie du deuxième niveau excité ? Quelle est sa dégénérescence ? Ecrire les fonctions d'onde des états correspondant à ce niveau.

On fait maintenant l'hypothèse que les deux particules interagissent entre elles avec un potentiel $V(x_1, x_2) = V_0\delta(x_1 - x_2)$.

1. Donner la correction à l'énergie de l'état fondamental, à l'ordre le plus bas en V_0 ? (On pourra laisser cette expression dans sa forme intégrale).
2. Donner la correction à l'énergie du premier niveau excité, à l'ordre le plus bas en V_0 ? (On pourra laisser cette expression dans sa forme intégrale). La dégénérescence est-elle levée ? Si oui, quelle est la nouvelle dégénérescence ?

	E	8C ₃	6C ₂	6C ₄	3C ₂ =(C ₄) ²	i	6S ₄	8S ₆	3σ _h	6σ _d	linear, rotations	quadratic
A _{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x ² +y ² +z ²
A _{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
E _g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		(2z ² -x ² -y ² , x ² -y ²)
T _{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R _x , R _y , R _z)	
T _{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		(xz, yz, xy)
A _{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A _{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E _u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T _{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)	
T _{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

FIGURE A.1 – Table des caractères de O_h

A.11 Partiel 2019

Exercice 29 : Quatre oscillateurs harmoniques couplés (3 points)

Considérer le système de quatre oscillateurs harmoniques couplés, décrit par le Hamiltonien

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^4 \hbar \omega \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j - \sum_{\langle j,k \rangle} J(\hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k + \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_j), \quad (\text{A.19})$$

où la deuxième somme est effectuée sur les paires de valeurs (j, k) adjacentes, c.-à-d. $(1, 2)$, $(2, 3)$, $(3, 4)$ et $(4, 1)$. On suppose que les quatre oscillateurs sont placés aux vertex d'un carré. Le système est donc invariant sous les opérations du groupe de symétrie D_4 . En particulier, chaque opération de D_4 réalise une permutation des quatre oscillateurs. La table des caractères de D_4 est donnée ci-dessous. On indiquera par $|n_1, n_2, n_3, n_4\rangle$ les états ayant un nombre $n_j \geq 0$ de quanta sur chaque oscillateur. Ces états forment une base orthonormée.

1. Montrer que le Hamiltonien commute avec l'opérateur nombre, c.-à-d. $[\hat{H}, \hat{N}] = 0$, où $\hat{N} = \sum_{j=1}^4 \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j$. Dire ce que cela implique pour les états propres de $\hat{H}$.
2. Considérer maintenant les quatre états $|1000\rangle$, $|0100\rangle$, $|0010\rangle$ et $|0001\rangle$. A l'aide de la théorie des représentations des groupes et de simples considérations de symétrie, trouver les valeurs propres et les vecteurs propres de $\hat{H}$ dans le sous-espace généré par ces quatre vecteurs. Dire en particulier quelles sont les dégénérescences imposées par la symétrie.
3. Considérer maintenant le sous-espace de dimension 10 généré par les états $|n_1, n_2, n_3, n_4\rangle$ avec $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 2$. Sans calculer explicitement les valeurs et vecteurs propres de $\hat{H}$, mais seulement à l'aide de la théorie des représentations, déduire le nombre de niveaux d'énergie distincts et leurs dégénérescences, caractérisant les états propres de $\hat{H}$ dans ce sous-espace.

D_4	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0

Tables des caractères du groupe D_4 . Les rotations C_4 et C_2 sont autour de l'axe orthogonal au carré. Les C'_2 sont autour des médianes. Les C''_2 sont autour des diagonales.

Suggestion. Pour calculer les caractères associés aux opérations de D_4 , on rappelle qu'il ne faut connaître que les éléments diagonaux des matrices correspondantes, et qu'il suffit de faire ce calcul une seule fois pour chaque classe d'équivalence du groupe. On remarque aussi que, pour résoudre ce problème, l'utilisation des "projecteurs" sur les représentations irréductibles du groupe n'est pas indispensable.

Exercice 30 : Principe variationnel pour deux spins 1/2 (3 points)

On considère le système formé par deux spins $1/2$. Les deux spins interagissent mutuellement et avec un champ externe, selon le Hamiltonien

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_{cl} + \hat{H}_{ext} \\ \hat{H}_{cl} &= \hat{\sigma}_1^{(z)} \hat{\sigma}_2^{(z)} \\ \hat{H}_{ext} &= h \left(\hat{\sigma}_1^{(x)} + \hat{\sigma}_2^{(x)} \right) \quad h \geq 0\end{aligned}$$

On utilisera la base des états propres de $\hat{\sigma}_1^{(z)}$ et $\hat{\sigma}_2^{(z)}$: $\{|\sigma_1, \sigma_2\rangle\}$, avec $\sigma_1, \sigma_2 = \pm 1$. Le Hamiltonien $\hat{H}_{cl}$ est ainsi diagonale dans cette base et on peut indiquer ses éléments de matrice diagonaux par $H_{cl}(\sigma_1, \sigma_2)$.

Considérer l'état variationnel

$$\begin{aligned}\psi(\sigma_1, \sigma_2) &= \langle \sigma_1, \sigma_2 | \psi \rangle \\ &= \exp(-\beta H_{cl}(\sigma_1, \sigma_2)) \quad \beta \geq 0\end{aligned}$$

1. Ecrire les équations dictées par le principe variationnel pour l'état fondamental du problème.
2. Résoudre (graphiquement ?) ces équations pour trouver la valeur de β qui minimise l'énergie de l'état fondamental.
3. Calculer l'énergie variationnelle et l'état fondamental associé, dans la limite $h \rightarrow 0$. Comment se compare ce résultat avec le résultat exact dans cette limite ?

Annexe B

Corrigés

B.1 Examen 2014

Exercice 1 : Transition à deux photons

1. L'amplitude de transition $a_{i \rightarrow f}(t)$ d'un état $|i\rangle$ vers un état $|f\rangle$ sous l'effet d'une perturbation branchée de $t_0 = 0$ à t est donnée par

$$a_{i \rightarrow f}(t) = \langle f | \hat{U}_I(t, 0) | i \rangle, \quad (\text{B.1})$$

avec

$$\hat{U}_I(t, t_0) = \mathbb{1} + \sum_{n=1}^{+\infty} \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \cdots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \hat{V}_I(t_1) \hat{V}_I(t_2) \cdots \hat{V}_I(t_n) \quad (\text{B.2})$$

$$\hat{V}_I(t) = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{V}(t) e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar}. \quad (\text{B.3})$$

Au premier ordre de perturbation, l'amplitude de transition de $|1\rangle$ vers $|2\rangle$ s'écrit donc

$$a_{12}^{(1)}(t) = \frac{-i}{\hbar} \int_0^t dt_1 \langle 2 | e^{i\hat{H}_0 t_1/\hbar} \hat{V}(t_1) e^{-i\hat{H}_0 t_1/\hbar} | 1 \rangle = \frac{-i}{\hbar} \int_0^t dt_1 e^{i(\omega_2 - \omega_1)t_1} \langle 2 | \hat{V}(t_1) | 1 \rangle, \quad (\text{B.4})$$

où $\omega_i = E_i/\hbar$. En examinant la forme de $\hat{V}(t)$, on remarque que le terme $\hat{v}$ fait descendre entre les niveaux, alors que $\hat{v}^\dagger$ fait monter. En particulier, on a $\hat{V}(t) | 1 \rangle = \hbar \Omega e^{-i\omega t} | 2 \rangle$, d'où

$$a_{12}^{(1)}(\omega, t) = -i\Omega \int_0^t dt_1 e^{i(\omega_0 - \omega)t_1}, \quad \omega_0 = \omega_2 - \omega_1. \quad (\text{B.5})$$

Pour $\omega \neq \omega_0$, on obtient

$$a_{12}^{(1)}(\omega, t) = -i\Omega \frac{e^{i(\omega_0 - \omega)t} - 1}{i(\omega_0 - \omega)} = \frac{-2i\Omega}{\omega_0 - \omega} e^{i(\omega_0 - \omega)t/2} \sin \frac{(\omega_0 - \omega)t}{2}, \quad (\text{B.6})$$

et pour $\omega = \omega_0$, l'intégration donne $a_{12}^{(1)}(\omega_0, t) = -i\Omega t$. Finalement, on obtient donc la probabilité de transition

$$P_{12}^{(1)}(\omega, t) = |a_{12}^{(1)}(\omega, t)|^2 = \frac{4\Omega^2}{(\omega_0 - \omega)^2} \sin^2 \frac{(\omega_0 - \omega)t}{2}, \quad (\text{B.7})$$

dont le prolongement par continuité en $\omega = \omega_0$ donne bien $P_{12}^{(1)}(\omega_0, t) = \Omega^2 t^2 = |a_{12}^{(1)}(\omega_0, t)|^2$.

2. On a

$$\frac{P_{12}^{(1)}(\omega, t)}{P_{12}^{(1)}(\omega_0, t)} = f_{1/t}(\omega_0 - \omega), \quad f_\alpha(x) = \text{sinc}^2\left(\frac{x}{2\alpha}\right). \quad (\text{B.8})$$

Autrement dit, le rapport en question a la forme d'un sinus cardinal dont la valeur en $\omega_0 - \omega = x = 0$ vaut toujours un et dont la largeur en pulsation, donnée par $\alpha = 1/t$, tend vers zéro dans la limite $t \rightarrow \infty$. Ceci montre que la fonction qui à ω associe $P_{12}^{(1)}(\omega, t)$ est très piquée autour de la fréquence de résonance ω_0 aux temps longs.

3. Comme $\langle 3|\hat{V}(t_1)|1\rangle = 0$ pour tout temps t_1 , on a

$$a_{13}^{(1)}(\omega, t) = \frac{-i}{\hbar} \int_0^t dt_1 e^{i(\omega_3 - \omega_1)t_1} \langle 3|\hat{V}(t_1)|1\rangle = 0, \quad (\text{B.9})$$

et la probabilité de transition $P_{13}^{(1)}(\omega, t) = |a_{13}^{(1)}(\omega, t)|^2$ est donc nulle. Pour obtenir la première contribution non nulle à la probabilité de transition P_{13} , il faut aller au moins à l'ordre deux de perturbation.

4. L'emploi des expressions (B.1) à (B.3) à l'ordre deux implique

$$a_{13}^{(2)}(\omega, t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \langle 3|e^{i\hat{H}_0 t_1/\hbar} \hat{V}(t_1) e^{-i\hat{H}_0(t_1-t_2)/\hbar} \hat{V}(t_2) e^{-i\hat{H}_0 t_2/\hbar} |1\rangle. \quad (\text{B.10})$$

Comme

$$\hat{V}(t_2) |1\rangle = \hbar\Omega e^{-i\omega_2 t_2} |2\rangle \quad (\text{B.11})$$

$$\hat{V}(t_1) |2\rangle = \hbar\Omega e^{i\omega_1 t_1} |1\rangle + \hbar\Omega' e^{-i\omega_2 t_1} |3\rangle, \quad (\text{B.12})$$

on obtient

$$\begin{aligned} a_{13}^{(2)}(\omega, t) &= -\Omega\Omega' \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 e^{i\omega_3 t_1} e^{-i\omega_2 t_1} e^{-i\omega_2(t_1-t_2)} e^{-i\omega_2 t_2} e^{-i\omega_1 t_2} \\ &= -\Omega\Omega' \int_0^t dt_1 e^{i(\omega'_0 - \omega)t_1} \int_0^{t_1} dt_2 e^{i(\omega_0 - \omega)t_2}. \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

Pour ω distinct de ω_0 et ω'_0 , l'intégration donne

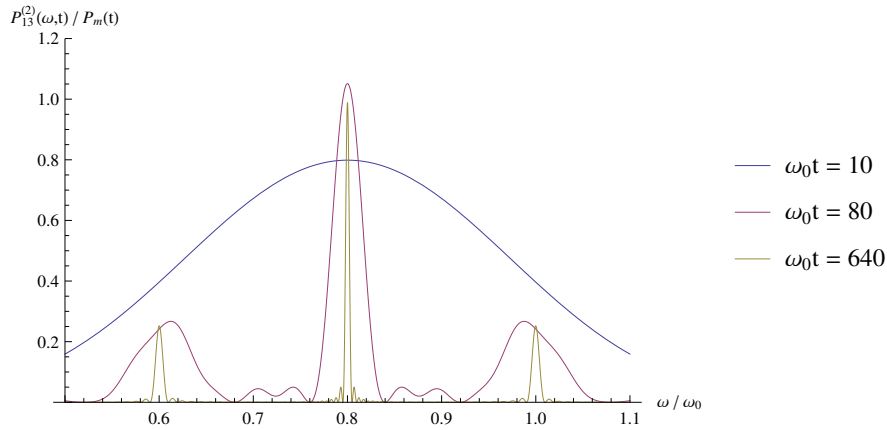
$$\begin{aligned} a_{13}^{(2)}(\omega, t) &= -\frac{\Omega\Omega'}{i(\omega_0 - \omega)} \int_0^t dt_1 e^{i(\omega'_0 - \omega)t_1} \left(e^{i(\omega_0 - \omega)t_1} - 1 \right) \\ &= \frac{\Omega\Omega'}{\omega_0 - \omega} \left(\frac{e^{i(\omega_0 + \omega'_0 - 2\omega)t} - 1}{\omega_0 + \omega'_0 - 2\omega} - \frac{e^{i(\omega'_0 - \omega)t} - 1}{\omega'_0 - \omega} \right), \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

ce qui est le résultat demandé.

Pour analyser la dépendance en pulsation de $P_{13}^{(2)}(\omega, t)$ aux temps longs, on remarque que la formule donnée dans l'énoncé s'écrit

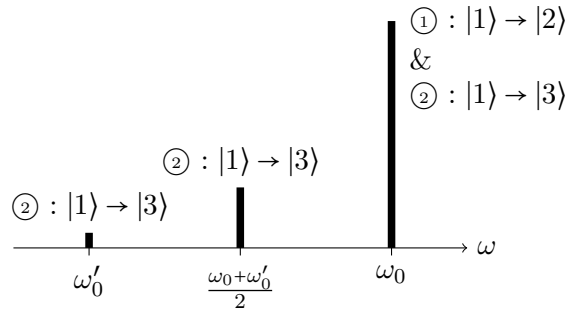
$$\begin{aligned} P_{13}^{(2)}(\omega, t) &= \frac{(\Omega\Omega')^2 t^2}{(\omega'_0 - \omega)(\omega_0 + \omega'_0 - 2\omega)} f_{1/t}(\omega_0 - \omega) + \frac{(\Omega\Omega')^2 t^2}{(\omega_0 - \omega)(\omega_0 + \omega'_0 - 2\omega)} f_{1/t}(\omega'_0 - \omega) \\ &\quad - \frac{(\Omega\Omega')^2 t^2}{(\omega_0 - \omega)(\omega'_0 - \omega)} f_{1/2t}\left(\frac{\omega_0 + \omega'_0}{2} - \omega\right), \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

c'est-à-dire comme la somme de trois sinus cardinaux au carré (fonctions filtre) centrés en ω_0 , ω'_0 et $(\omega_0 + \omega'_0)/2$, de largeurs typiques respectives $1/t$, $1/t$ et $1/(2t)$, et de valeurs maximales (à l'origine) respectives $P_m/4$, $P_m/4$ et P_m , où $P_m = P_m(t) = 4\Omega^2\Omega'^2 t^2/(\omega'_0 - \omega_0)^2$. Dans la limite des temps longs, on aboutit donc à une fonction de ω très piquée autour des trois pulsations de résonance ci-dessus, avec trois pics bien séparés lorsque $t \gg 1/|\omega'_0 - \omega_0|$. La figure ci-dessous illustre ce comportement pour $\omega'_0 = 0.6\omega_0$:



Pour examiner $P_{12}^{(2)}(\omega, t)$, on reprend les expressions (B.10) à (B.12) en remplaçant le *bra* correspondant à l'état final $\langle 3|$ par $\langle 2|$, ce qui donne $P_{12}^{(2)}(\omega, t) = 0$. En effet, on ne peut passer de $|1\rangle$ à $|2\rangle$ par un processus du deuxième ordre car chacune des deux applications de $\hat{V}$ fait soit monter ($\hat{v}^\dagger$), soit descendre ($\hat{v}$) d'un niveau ; partant de $|1\rangle$, on se retrouve soit dans $|1\rangle$, soit dans $|3\rangle$ en termes de probabilités (on se retrouve en fait dans une superposition de $|1\rangle$ et de $|3\rangle$), mais pas en $|2\rangle$.

5. La probabilité d'absorption est donnée par $P_{abs}(\omega, t) = P_{12}(\omega, t) + P_{13}(\omega, t) \simeq P_{12}^{(1)}(\omega, t) + P_{13}^{(2)}(\omega, t)$ jusqu'à l'ordre deux de perturbation. En incluant les processus du 1er (①) et du 2e (②) ordre, on obtient donc le spectre de raies d'absorption suivant :

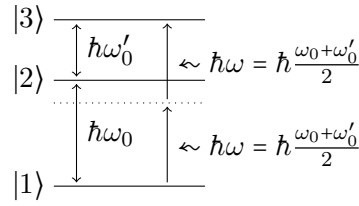


où la hauteur des raies symbolise l'efficacité d'absorption ; les raies des processus du second ordre sont plus petites que celle du premier ordre puisque, par hypothèse, on se trouve dans un régime perturbatif, donc Ω et Ω' sont petits et $P_m(t)/P_{12}^{(1)}(\omega_0, t) = 4\Omega'^2/(\omega'_0 - \omega_0)^2 \ll 1$.

6. Le dernier des trois termes dans l'équation (3) de l'énoncé correspond à une résonance

$$2\hbar\omega = \hbar\omega_0 + \hbar\omega'_0 = E_3 - E_1 \quad (\text{B.16})$$

dans le processus d'excitation de l'atome $|1\rangle$ et $|3\rangle$. Cette résonance correspond donc à la situation où l'énergie de deux photons correspond exactement à la différence d'énergie des états initial et final. On en déduit qu'il s'agit d'un processus d'excitation à deux photons (deux photons sont absorbés dans le champ électromagnétique pour exciter l'atome de $|1\rangle$ vers $|3\rangle$), en accord, intuitivement, avec le fait qu'il s'agit d'un processus du deuxième ordre (dans cette interprétation, l'opérateur $e^{-i\omega t}\hat{\delta}^\dagger$ correspond à l'absorption/l'annihilation d'un photon et à l'excitation simultanée de l'atome, et il faut l'appliquer deux fois pour passer de $|1\rangle$ à $|3\rangle$). Ce processus à deux photons aurait la représentation suivante :



On voit que le processus à deux photons conserve ("globalement") l'énergie puisque l'énergie combinée des deux photons permet de combler la différence entre les états initial et final. Néanmoins, on voit que l'énergie n'est pas conservée lors des processus "individuels" sous-jacents, à savoir l'absorption d'un "premier" photon qui transfère l'atome de $|1\rangle$ vers $|2\rangle$, "puis" l'absorption d'un "second" photon qui transfère l'atome de $|2\rangle$ vers $|3\rangle$.

Remarque 1 (non demandé) : en réalité, c'est le fait que le transfert de $|1\rangle$ vers $|3\rangle$ ne soit pas séquentiel (couplage $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$, temps d'attente de durée similaire, couplage $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$) qui autorise l'écart en énergie entre la ligne en pointillés et le niveau E_2 .

Remarque 2 (non demandé) : les deux premiers termes de l'équation (3) de l'énoncé (résonances à ω_0 et ω'_0) correspondent à des processus qui ne conservent pas globalement l'énergie ($2\hbar\omega_0 \neq E_3 - E_1$, $2\hbar\omega'_0 \neq E_3 - E_1$) ; ils proviennent du branchement abrupt, en créneau, de la perturbation à $t = 0$; ce type de branchement n'admet pas de limite "adiabatique" lorsqu'on fait tendre t vers l'infini, et il n'y donc pas conservation de l'énergie. Pour n'importe quel autre type de branchement qui admet une limite adiabatique (par exemple une rampe linéaire entre 0 et t , d'amplitude moyenne donnée sur cet intervalle, et qui donc devient infiniment lente lorsque $t \rightarrow +\infty$), ces processus deviendraient négligeables dans la limite des temps longs, et les pics à ω_0 et ω'_0 disparaîtraient du spectre ci-dessus. On voit néanmoins que ces termes qui violent la conservation globale de l'énergie correspondant à un transfert $|1\rangle \rightarrow |2\rangle \rightarrow |3\rangle$ favorisé par le caractère résonnant de $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ à la pulsation ω_0 (quand bien même $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$ n'est alors pas résonnant) ou de $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$ à la pulsation ω'_0 .

Exercice 2 : Structure fine d'un atome

1. Les valeurs de j vont de $|l - s|$ à $l + s$. Autrement dit, pour $l = 0$, la seule valeur possible est $j = 1/2$. Pour $l \geq 1$, on a les deux valeurs possibles $j = l - 1/2$ et $j = l + 1/2$. Que que soit j , les valeurs correspondantes de m_j sont $-j, -j + 1, \dots, j - 1, j$.
2. Les composantes de $\hat{\mathbf{L}}$ commutent avec celles de $\hat{\mathbf{S}}$ (l'un agit sur le degré de liberté spatial de l'électron, l'autre sur le degré de liberté de spin), donc $\hat{\mathbf{J}}^2 = (\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}})^2 = \hat{\mathbf{L}}^2 + 2\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{S}}^2$, d'où

$$\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2). \quad (\text{B.17})$$

Pour calculer les commutateurs avec $\hat{H}$, on remarque d'abord que toutes les composantes de $\hat{\mathbf{L}}$ et $\hat{\mathbf{S}}$ commutent avec $\hat{H}_0$ et des opérateurs ne dépendant que de r , tel $A(r)$. Ainsi, pour les opérateurs $\hat{O} = \hat{\mathbf{J}}^2, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{J}_z, \hat{L}_z, \hat{S}_z$, on a

$$[\hat{O}, \hat{H}] = [\hat{O}, \hat{H}_0] + [\hat{O}, A(r)\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}] = A(r)[\hat{O}, \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}] \quad (\text{B.18})$$

On établit ensuite que

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}] = [\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_x]\hat{S}_x + [\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_y]\hat{S}_y + [\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z]\hat{S}_z = 0 \quad (\text{B.19})$$

$$[\hat{\mathbf{S}}^2, \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}] = [\hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_x]\hat{L}_x + [\hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_y]\hat{L}_y + [\hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z]\hat{L}_z = 0 \quad (\text{B.20})$$

$$[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}] = [\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}] + [\hat{\mathbf{S}}^2, \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}] + 2[\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}] = 0 \quad (\text{B.21})$$

et que

$$[\hat{L}_z, \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}] = [\hat{L}_z, \hat{L}_x] \hat{S}_x + [\hat{L}_z, \hat{L}_y] \hat{S}_y = i\hbar(\hat{L}_y \hat{S}_x - \hat{L}_x \hat{S}_y) \quad (\text{B.22})$$

$$[\hat{S}_z, \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}] = [\hat{S}_z, \hat{S}_x] \hat{L}_x + [\hat{S}_z, \hat{S}_y] \hat{L}_y = i\hbar(\hat{L}_x \hat{S}_y - \hat{L}_y \hat{S}_x) \quad (\text{B.23})$$

$$[\hat{J}_z, \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}] = [\hat{L}_z, \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}] + [\hat{S}_z, \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}] = 0. \quad (\text{B.24})$$

On a ainsi montré que $\hat{\mathbf{S}}^2$, $\hat{\mathbf{L}}^2$, $\hat{\mathbf{J}}^2$ et $\hat{J}_z$ commutent avec la perturbation $A(r)\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ et le hamiltonien complet $\hat{H}$. En revanche, les composantes (projections) de $\hat{\mathbf{L}}$ et $\hat{\mathbf{S}}$ ne commutent pas avec $\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ et $\hat{H}$, et ne correspondent donc pas à des quantités conservées.

3. Par hypothèse (par construction), les états $|nlsm_j\rangle$ sont états propres de $\hat{\mathbf{L}}^2$, $\hat{\mathbf{S}}^2$ et $\hat{\mathbf{J}}^2$ pour les valeurs propres respectives $\hbar^2 l(l+1)$, $\hbar^2 s(s+1)$ et $\hbar^2 j(j+1)$. En vertu de l'identité (B.17), ils sont donc aussi vecteurs propres de $\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ (pour les valeurs propres $\frac{1}{2}\hbar^2[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$). Le nombre quantique n indique que les $|nlsm_j\rangle$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger radiale (ne dépendant que de l et de r) de l'atome d'hydrogène. Ces solutions ne sont pas des états propres de l'opérateur $A(r)$ (équivalent à un terme en $1/r^3$), et les $|nlsm_j\rangle$ ne sont donc pas des états propres de $\hat{V}_{LS} = A(r)\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$. On déduit des résultats ci-dessus que les éléments de matrice de $\hat{V}_{LS}$ sont

$$\langle n'l'sj'm_j' | \hat{V}_{LS} | nlsm_j \rangle = \langle R_{n'l} | A(r) | R_{nl} \rangle \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \delta_{l,l'} \delta_{j,j'} \delta_{m_j, m_j'}, \quad (\text{B.25})$$

où les $|R_{nl}\rangle$, $n \geq l+1$, désignent les fonctions d'onde radiales de l'hydrogène habituel $\hat{H}_0$.

4. Les états propres de $\hat{H}_0$ sont dégénérés, puisque leur énergie ne dépend que de n ; il faut employer la théorie de perturbation dégénérée. Au premier ordre, la perturbation ne mélange que des états d'un même sous-espace n dégénéré, et les corrections d'énergie (les déplacements en énergie) sont données par les valeurs propres de la matrice

$$M_n^{(1)} = (\langle nl'sj'm_j' | \hat{V}_{LS} | nlsm_j \rangle)_{l'j'm_j', ljm_j}. \quad (\text{B.26})$$

Les considérations de la question précédente, résumées dans l'Eq. (B.25), montrent que cette matrice est diagonale, avec pour éléments diagonaux

$$\langle nlsm_j | \hat{V}_{LS} | nlsm_j \rangle = \langle R_{nl} | A(r) | R_{nl} \rangle \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]. \quad (\text{B.27})$$

Les états propres sont donc inchangés au premier ordre de perturbation, mais les énergies propres subissent un déplacement $\Delta E = \Delta E_{nlj}$ donné par ces éléments diagonaux (on n'indique pas la dépendance en s puisque $s = 1/2$ est fixé) :

$$\Delta_{nlj} = \langle nlsm_j | \hat{V}_{LS} | nlsm_j \rangle. \quad (\text{B.28})$$

Au premier ordre de perturbation, à cause de la dégénérescence, tout se passe donc comme si les $|nlsm_j\rangle$ étaient états propres de $\hat{V}_{LS}$. Pour les états s ($l = 0$), seul le cas de figure $j = 1/2 = s$ existe, et l'on a

$$\Delta E_{n0j} = \Delta E_{n0\frac{1}{2}} = 0. \quad (\text{B.29})$$

Pour $l \geq 1$, on a $j = l + 1/2$ ou $j = l - 1/2$, et l'expression (B.27) donne

$$\Delta E_{n, l \geq 1, j} = \langle R_{nl} | A(r) | R_{nl} \rangle \frac{\hbar^2}{2} \times \begin{cases} l & \text{si } j = l + 1/2 \\ -(l+1) & \text{si } j = l - 1/2 \end{cases}. \quad (\text{B.30})$$

La couplage $\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ lève donc partiellement la dégénérescence de chacun des niveaux n en créant, au premier ordre de perturbation, des sous-niveaux dont l'énergie dépend de l (infinités de valeurs) et de j (deux valeurs par valeur de j), mais pas de m_j . C'est cette division en sous-niveaux que l'on appelle la structure fine.

5. Pour $l = 1$, les valeurs possibles de j sont $j = 3/2$ et $j = 1/2$; on note $2P_{1/2}$ et $2P_{3/2}$ les niveaux correspondants. Ces derniers sont dégénérés en l'absence de $\hat{V}_{LS}$, et leurs déplacements sous l'effet de $\hat{V}_{LS}$ sont

$$\Delta_{2,1,3/2} = +\frac{\hbar^2}{2} \langle R_{2,1} | A(r) | R_{2,1} \rangle = \frac{1}{96} \alpha^4 m_e c^2 \quad (\text{B.31})$$

$$\Delta_{2,1,1/2} = -\hbar^2 \langle R_{2,1} | A(r) | R_{2,1} \rangle = -\frac{1}{48} \alpha^4 m_e c^2. \quad (\text{B.32})$$

Application numérique (avec l'indication orale que l'on utilisera $\alpha \simeq 1/137$ pour simplifier les calculs) :

$$\frac{1}{96} \alpha^4 m_e c^2 = \frac{9.11 \cdot 3.00^2}{0.96 \cdot 1.37^4} 10^{-25} \simeq \frac{80}{\sqrt{2}^4} 10^{-25} = 2 \cdot 10^{-24} \text{ J}, \quad (\text{B.33})$$

où l'on a arrondi un peu par valeur inférieure. Pour convertir les résultats entre unités, on utilise $1 \text{ J} = (1/1.60) \cdot 10^{19} \text{ eV}$ et la constante de Planck $h = 2\pi\hbar = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ qui permet d'exprimer une énergie E en fonction de la fréquence $\nu = E/h$ correspondante. On trouve ainsi rapidement les estimations grossières

$$\Delta_{2,1,3/2} \simeq 2 \cdot 10^{-24} \text{ J} \simeq 1 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \simeq 3 \text{ GHz} \times h \simeq 20 \text{ GHz} \times \hbar \quad (\text{B.34})$$

$$\Delta_{2,1,1/2} \simeq -4 \cdot 10^{-24} \text{ J} \simeq -2 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \simeq -6 \text{ GHz} \times h \simeq -40 \text{ GHz} \times \hbar, \quad (\text{B.35})$$

et une levée de dégénérescence de l'ordre de $3 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$ (plus précisément $4.55 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$), ou une dizaine de $\text{GHz} \times h$ (plus précisément $11.0 \text{ GHz} \times h$).

6. Il y a une dégénérescence résiduelle des états de différents m_j ($m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j$) pour chaque niveau (n, l, j) donné de la structure fine. Le niveau fin $2P_{3/2}$ est quatre fois dégénéré ($m_j = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$), tandis que le niveau fin $2P_{1/2}$ est deux fois dégénéré ($m_j = -1/2, 1/2$).

Exercice 3 : Evolution temporelle d'une matrice densité

1. Dans la base $\mathcal{B} = \{|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle\}$, la matrice de $\hat{H}$ est donnée par

$$[H]_{\mathcal{B}} = g\hbar^2 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.36})$$

2. La matrice de $\hat{H}$ est diagonale par blocs. Ses valeurs propres sont 0 (deux fois dégénérée) et $\pm g\hbar^2$ (ces deux dernières étant obtenues en diagonalisant le bloc central). Les vecteurs propres correspondants sont $|\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle$ (pour la valeur propre 0), $v_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$ (pour $+g\hbar^2$) et $v_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$ (pour $-g\hbar^2$).
3. A $t = 0$, $|\Psi(0)\rangle = |\downarrow\uparrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(v_+ - v_-)$, d'où

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-\frac{iHt}{\hbar}} |\Psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [e^{-ig\hbar t} v_+ - e^{ig\hbar t} v_-] = \cos(g\hbar t) |\downarrow\uparrow\rangle - i \sin(g\hbar t) |\uparrow\downarrow\rangle. \quad (\text{B.37})$$

4. La matrice densité est définie par $\rho(t) = |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)|$. La matrice $\rho(t)$ dans la base $\mathcal{B}$ est alors donnée par

$$\rho(t) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sin^2(g\hbar t) & -\frac{1}{2}i\sin(2g\hbar t) & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}i\sin(2g\hbar t) & \cos^2(g\hbar t) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.38})$$

5. La matrice densité réduite $\rho_1(t)$ obtenue en effectuant la trace partielle sur les états du second spin, et exprimée dans la base $\{|\downarrow\rangle, |\uparrow\rangle\}$ du premier spin, est :

$$\rho_1(t) = \begin{pmatrix} \cos^2(g\hbar t) & 0 \\ 0 & \sin^2(g\hbar t) \end{pmatrix}. \quad (\text{B.39})$$

6. On a

$$\rho_1(0) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.40})$$

Cette matrice correspond à un état pur. Au temps $t = \frac{\pi}{4g\hbar}$, la matrice densité réduite devient

$$\rho_1\left(\frac{\pi}{4g\hbar}\right) = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.41})$$

Elle correspond dans ce cas à un état mixte. Du fait de l'interaction entre les deux spins, modélisée par $\hat{H}$, le système à deux spins qui se trouvait initialement dans un état séparable a évolué pour se trouver au temps $t = \frac{\pi}{4g\hbar}$ dans un état intriqué ce qui s'est traduit par une matrice densité réduite correspondant à un état mixte.

B.2 Examen 2015

Exercice 4 : Oscillateur harmonique soudainement déplacé (2 points)

1. Après le déplacement, l'Hamiltonien du système devient

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(\hat{x} - b)^2 \\ &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2b^2 - m\omega^2b\hat{x} \\ &= \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \end{aligned}$$

avec $\hat{V}(t) = m\omega^2b^2/2 - m\omega^2b\hat{x}$, constant pour $t > 0$. En plus, $\hat{x} = \sqrt{\hbar/2m\omega}(\hat{a}^\dagger + \hat{a})$.

2. Nous pouvons appliquer directement la règle d'or de Fermi pour une perturbation constante $\hat{V}$ à savoir

$$W_{1 \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n | \hat{V} | 1 \rangle|^2 \delta(E_n - E_1) \quad (\text{B.42})$$

où les énergies propres sont $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$. On remarque que si $n \neq 1$, alors $\omega_n \neq \omega_1$ et donc (B.42) est identiquement nul.

3. La perturbation dure un temps T fini la règle d'or de Fermi, valable dans l'approximation d'une perturbation très longue, ne peut plus être appliquée. La probabilité de transition au temps t est

$$\begin{aligned}
 P_{1 \rightarrow n} &= |\langle n | \psi(t) \rangle|^2 \\
 &= |\langle n | \hat{U}_S(t, 0) | 1 \rangle|^2 \\
 &= |\langle n | e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{U}_I(t, 0) | 1 \rangle|^2 \\
 &= |\langle n | e^{-iE_n t/\hbar} \hat{U}_I(t, 0) | 1 \rangle|^2 \\
 &= |\langle n | \hat{U}_I(t, 0) | 1 \rangle|^2
 \end{aligned}$$

où les indices S et I se réfèrent à la représentation de Shrödinger et Interaction respectivement. Au premier ordre en $\hat{V}$ on a

$$\begin{aligned}
 \hat{U}_I(t, 0) &= \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_0^T dt' \hat{V}_I(t') \\
 &= \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_0^T dt' e^{i\hat{H}_0 t'/\hbar} \hat{V}_I(t') e^{-i\hat{H}_0 t'/\hbar}
 \end{aligned}$$

Le terme en $\mathbb{1}$ ne contribue pas à l'élément de matrice car en effet $\langle n | \mathbb{1} | 1 \rangle = 0$ et de même pour le terme en b^2 dans $\hat{V}$. Ensuite on a

$$\begin{aligned}
 \langle n | \hat{U}_I(t, 0) | 1 \rangle &= \langle n | e^{i\hat{H}_0 t'/\hbar} \hat{V}_I(t') e^{-i\hat{H}_0 t'/\hbar} | 1 \rangle \\
 &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^T dt' e^{-i(E_1 - E_n)t'/\hbar} \langle n | \hat{V} | 1 \rangle
 \end{aligned}$$

On peut déjà remarquer que ayant $\hat{V} \propto \hat{a}^\dagger + \hat{a}$, alors seuls les états pour lesquels $n = 0$ et $n = 2$ auront une probabilité de transition non-nulle. On calcule

$$\begin{aligned}
 \int_0^T dt' e^{-i(E_1 - E_n)t'/\hbar} &= -\frac{i\hbar}{E_1 - E_n} \left(e^{-i(E_1 - E_n)t'/\hbar} - 1 \right) \\
 \langle n | \hat{V} | 1 \rangle &= -m\omega^2 b \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle n | \hat{a}^\dagger + \hat{a} | 1 \rangle \\
 \langle 0 | \hat{V} | 1 \rangle &= -m\omega^2 b \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \\
 \langle 2 | \hat{V} | 1 \rangle &= -m\omega^2 b \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}
 \end{aligned}$$

et donc finalement

$$\begin{aligned}
 P_{1 \rightarrow 0} &= \frac{2m\omega b^2}{\hbar} \sin^2\left(\frac{\omega T}{2}\right) \\
 P_{1 \rightarrow 2} &= 2P_{1 \rightarrow 0}
 \end{aligned}$$

Exercice 5 : Principe variationnel pour un potentiel anharmonique (1 point)

1. Etant donné $V(x) = \alpha x^4$ qui a la dimension d'une énergie $[V] = [E]$, on peut immédiatement déduire

$$[\alpha] = [E] [L]^{-4} \quad (\text{B.43})$$

d'autre part on a $[\hbar] = [E] [T]$, $[m] = [E] [L]^{-2} [T]^2$ et bien sûr $[E_0] = [E]$ donc

$$([E] [T])^a ([E] [L]^{-2} [T]^2)^b ([E] [L]^{-4})^c = [E] \quad (\text{B.44})$$

dont on extrait par identification le système d'équation

$$a + b + c = 1$$

$$a + 2b = 0$$

$$-2b - 4c = 0$$

que l'on résout pour obtenir les exposants

$$a = \frac{4}{3}; \quad b = -\frac{2}{3}; \quad c = \frac{1}{3} \quad (\text{B.45})$$

2. L'Hamiltonien du système est

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \hat{x}^2} + \alpha \hat{x}^4 \quad (\text{B.46})$$

On travaille avec la fonction d'essai

$$\psi_\sigma(x) = e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{B.47})$$

qui n'est rien d'autre qu'une Gaussienne non-normée d'écart type (largeur) variable σ , on devra normaliser l'énergie par

$$\langle \psi_\sigma | \psi_\sigma \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_\sigma^2(x) dx = \sigma \sqrt{\pi} \quad (\text{B.48})$$

L'énergie du système dans l'état $|\psi_\sigma\rangle$ vaut

$$\langle \psi_\sigma | \hat{H} | \psi_\sigma \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \langle \psi_\sigma | \frac{\partial^2}{\partial \hat{x}^2} | \psi_\sigma \rangle + \alpha \langle \psi_\sigma | \hat{x}^4 | \psi_\sigma \rangle \quad (\text{B.49})$$

avec

$$\begin{aligned} \langle \psi_\sigma | \frac{\partial^2}{\partial \hat{x}^2} | \psi_\sigma \rangle &= -\frac{\sqrt{\pi}}{2\sigma} \\ \langle \psi_\sigma | \hat{x}^4 | \psi_\sigma \rangle &= \frac{3}{4} \sigma^5 \sqrt{\pi} \end{aligned}$$

On trouve alors l'énergie normalisée

$$E_\sigma = \frac{\langle \psi_\sigma | \hat{H} | \psi_\sigma \rangle}{\langle \psi_\sigma | \psi_\sigma \rangle} = \frac{\hbar^2}{4m\sigma^2} + \frac{3}{4} \alpha \sigma^4 \quad (\text{B.50})$$

On cherche maintenant à minimiser cette énergie par rapport à σ en résolvant

$$\frac{\partial E_\sigma}{\partial \sigma} = 0 \quad (\text{B.51})$$

Pour trouver

$$\sigma_{\text{var}} = \left(\frac{\hbar^2}{6m\alpha} \right)^{1/6}$$

$$E_{\text{var}} = \frac{3 \times 6^{1/3}}{8} \left(\frac{\hbar^4 \alpha}{m^2} \right)^{1/3}$$

compatible avec l'analyse dimensionnelle de la question 1.

Exercice 6 : Critère d'intrication (2 points)

1. On considère un opérateur $A : \hat{H}_1 \mapsto \hat{H}_1$. Dans l'espace de Hilbert global $\hat{H}$, cette opérateur devient donc $\hat{A} = \hat{A}_1 \otimes \mathbb{1}_2$. Donc on a

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \text{Tr}(\hat{A} \hat{\rho}) \\ &= \sum_k p_k \text{Tr}(\hat{A} \hat{\rho}_k^{(1)} \otimes \hat{\rho}_k^{(2)}) \\ &= \sum_k p_k \text{Tr}(\hat{A}_1 \hat{\rho}_k^{(1)}) \text{Tr}(\hat{\rho}_k^{(2)}) \\ &= \sum_k p_k \text{Tr}(\hat{A}_1 \hat{\rho}_k^{(1)}) \end{aligned}$$

puisque $\text{Tr}(\hat{\rho}_k^{(2)}) = 1$ pour une matrice densité. Alors on a montré que $\langle \hat{A} \rangle$ est indépendant des $\hat{\rho}_k^{(2)}$

2. La matrice densité associé à l'état pur $|\psi_{\text{GHZ}}\rangle$ se construit comme

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_0 &= |\psi_{\text{GHZ}}\rangle \langle \psi_{\text{GHZ}}| \\ &= \frac{1}{2} (|000\rangle + |111\rangle) (\langle 000| + \langle 111|) \end{aligned}$$

La matrice densité du sous systèmes B et C est donnée par la trace partielle de $\hat{\rho}_0$ sur le sous système d'Alice

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= \langle 0_A | \hat{\rho}_0 | 0_A \rangle + \langle 1_A | \hat{\rho}_0 | 1_A \rangle \\ &= \frac{1}{2} (|00\rangle \langle 00| + |11\rangle \langle 11|) \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} (\hat{\rho}_0^{(1)} \otimes \hat{\rho}_0^{(2)} + \hat{\rho}_1^{(1)} \otimes \hat{\rho}_1^{(2)}) \end{aligned}$$

où $\hat{\rho}_0^{(j)} = |0\rangle \langle 0|$ et $\hat{\rho}_1^{(j)} = |1\rangle \langle 1|$.

3. Pour une matrice densité séparable $\hat{\rho}_S$, la définition de la transposée partielle (par rapport au 2^e sous-système) donne simplement

$$\hat{\rho}_S^{T_B} = \sum_k \hat{\rho}_k^{(1)} \otimes \left(\hat{\rho}_k^{(2)} \right)^T \quad (\text{B.52})$$

or les $\hat{\rho}_k^{(2)}$ sont des matrices densité valables à savoir :

$$\begin{aligned}\text{Tr}\left(\hat{\rho}_k^{(2)}\right)^T &= \text{Tr}\left(\hat{\rho}_k^{(2)}\right) = 1 \\ \left(\left(\hat{\rho}_k^{(2)}\right)^T\right)^\dagger &= \left(\hat{\rho}_k^{(2)}\right)^T \\ \left(\hat{\rho}_k^{(2)}\right)^T &\text{ et } \hat{\rho}_k^{(2)} \text{ ont les mêmes valeurs propres}\end{aligned}$$

donc $\hat{\rho}_S^{TB}$ est encore une matrice densité de type séparable.

4. Comme précédemment, l'état pur de A , B , C et D est décrit par $\hat{\rho}_0 = |\psi_S\rangle\langle\psi_S|$. Calculons la trace partielle par rapport à A

$$\begin{aligned}\hat{\rho} &= \langle 0_A | \hat{\rho}_0 | 0_A \rangle + \langle 1_A | \hat{\rho}_0 | 1_A \rangle \\ &= \frac{1}{4} (|000\rangle\langle 000| + |000\rangle\langle 011| + |011\rangle\langle 000| + |011\rangle\langle 011|) \\ &\quad + \frac{1}{4} (|100\rangle\langle 100| - |100\rangle\langle 111| - |111\rangle\langle 100| + |111\rangle\langle 011|) \\ &= \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\end{aligned}$$

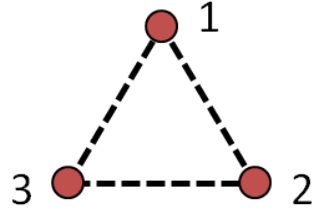
Pour démontrer qu'il s'agit d'un état mixte, calculons la transposée partielle par rapport à C . On voit en particulier que $\hat{\rho}_{000,011}^{TC} = \hat{\rho}_{001,010}$ et $\hat{\rho}_{001,010}^{TC} = \hat{\rho}_{000,011}$ et idem pour le 2^e bloc diagonal. Ainsi on a

$$\hat{\rho}^{TC} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.53})$$

Nous pouvons facilement calculer les valeurs propres de cette structure diagonale par bloc. Pour les 2 blocs l'équation séculaire est $\lambda^2 - 1 = 0$ ce qui donne 2 paires de valeurs propres $\lambda = \pm 1$. La matrice $\hat{\rho}^{TC}$ a donc 2 valeurs propres négatives et elle n'est donc pas une matrice densité valable. Selon la condition établie précédemment, nous sommes donc dans le cas d'un état non-séparable et donc intriqué.

B.3 Examen 2016

Exercice 7 : Trois oscillateurs harmoniques couplés



- (i) Le premier terme dans $\hat{H}$ correspond à $\hbar\omega\hat{N}$ et commute donc avec $\hat{N}$. Pour le deuxième terme, il suffit de remarquer que ce terme ne change pas le nombre total de quanta, puisque chaque terme de type $\hat{a}_j^\dagger\hat{a}_k$ détruit un quantum et en crée un autre (ou donne zéro, si $n_k = 0$). Donc le nombre total de quanta est conservé et le terme doit forcément commuter avec $\hat{N}$. Pour une preuve explicite, calculons

$$\begin{aligned} [\hat{a}_j^\dagger\hat{a}_k, \hat{a}_l^\dagger\hat{a}_l] &= \hat{a}_j^\dagger[\hat{a}_k, \hat{a}_l^\dagger\hat{a}_l] + [\hat{a}_j^\dagger, \hat{a}_l^\dagger\hat{a}_l]\hat{a}_k \\ &= \hat{a}_j^\dagger[\hat{a}_k, \hat{a}_l^\dagger]\hat{a}_l + \hat{a}_l^\dagger[\hat{a}_j^\dagger, \hat{a}_l]\hat{a}_k \\ &= \hat{a}_j^\dagger\hat{a}_l\delta_{kl} - \hat{a}_l^\dagger\hat{a}_k\delta_{jl}, \end{aligned}$$

où nous avons utilisé $[\hat{a}_j, \hat{a}_k^\dagger] = \delta_{jk}$ et $[\hat{a}_j, \hat{a}_k] = 0$. On remarque que $\sum_{j < k} (\hat{a}_j^\dagger\hat{a}_k + \hat{a}_k^\dagger\hat{a}_j) = \sum_{j \neq k} \hat{a}_j^\dagger\hat{a}_k$, d'où

$$\begin{aligned} [\hat{N}, \sum_{j < k} (\hat{a}_j^\dagger\hat{a}_k + \hat{a}_k^\dagger\hat{a}_j)] &\propto \sum_l \sum_{j \neq k} [\hat{a}_j^\dagger\hat{a}_k, \hat{a}_l^\dagger\hat{a}_l] \\ &= \sum_l \sum_{j \neq k} [\hat{a}_j^\dagger\hat{a}_l\delta_{kl} - \hat{a}_l^\dagger\hat{a}_k\delta_{jl}] \\ &= \sum_{j \neq k} (\hat{a}_j^\dagger\hat{a}_k - \hat{a}_j^\dagger\hat{a}_k) = 0. \end{aligned}$$

Si $[\hat{N}, \hat{H}] = 0$, on peut diagonaliser les deux opérateurs dans la même base. Par conséquent, $\hat{H}$ prend une forme diagonale par blocs, où chaque bloc est défini dans un sous-espace généré par les vecteurs $\{|n_1, n_2, n_3\rangle\}$ avec $n_1 + n_2 + n_3 = N$ et N fixé.

- (ii) On sait d'après le point 1. que l'on peut trouver 3 états propres de $\hat{H}$ en le diagonalisant dans ce sous-espace. Nous avons donc restreint le problème à un espace de dimension 3. Calculons maintenant la représentation Γ de C_{3v} associée à un sous-espace. On sait à partir de l'énoncé que $\Gamma(g)$, pour $g \in C_{3v}$, est une permutation. Pour les caractères, il suffit de trouver une matrice par classe d'équivalence de C_{3v} .

— Pour E on a immédiatement $\chi(E) = 3$

— Pour C_3 on permute $1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3$ et $3 \rightarrow 1$ ce qui nous donne la matrice

$$\Gamma(C_3) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.54})$$

et donc $\chi(C_3) = 0$

— Pour σ_v autour du plan qui passe par 1 on a $1 \rightarrow 1, 3 \rightarrow 2$ et $2 \rightarrow 3$, donc $\chi(\sigma_v) = 1$.

Même sans utiliser la formule, on voit que $\chi(g) = \chi^{(1)}(g) + \chi^{(3)}(g)$ et donc $\Gamma = \Gamma_1 \oplus \Gamma_3$. Les états propres auront une dégénérescence 1 et 2. L'état propre associé à Γ_1 est l'état totalement symétrique, donc nécessairement

$$|\psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (|100\rangle + |010\rangle + |001\rangle) \quad (\text{B.55})$$

On vérifie immédiatement que $\hat{H}|\psi_1\rangle = E_1|\psi_1\rangle$ avec $E_1 = \hbar\omega - 2J$. On peut maintenant écrire 2 états orthogonaux à $|\psi_1\rangle$, par exemple

$$|\psi_{2,3}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|100\rangle + \alpha|010\rangle + \beta|001\rangle) \quad (\text{B.56})$$

avec $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$. L'orthogonalité avec $|\psi_1\rangle$ impose $\alpha + \beta + 1 = 0$. Ces 2 conditions sont remplies par les racines cubiques de l'unité et alors

$$\begin{aligned} \alpha &= e^{\pm 2i\frac{\pi}{3}} \\ \beta &= e^{\mp 2i\frac{\pi}{3}} \end{aligned}$$

On peut vérifier que ce sont des états propres de $\hat{H}$, en effet $\hat{H}|\psi_{2,3}\rangle = E_{2,3}|\psi_{2,3}\rangle$ avec $E_{2,3} = \hbar\omega + J$.

- (iii) Les six états sont $|200\rangle, |020\rangle, |002\rangle, |110\rangle, |101\rangle, |011\rangle$. Calculons, comme avant, les caractères de la représentation Γ de dimension six définie dans ce sous-espace. Pour l'identité, c'est direct $\chi(E) = 6$. Puisque C_3 envoie chaque état vers un état différent, $\chi(C_3) = 0$. Pour le même σ_v qu'avant, on a :

$$|020\rangle \longleftrightarrow |002\rangle \qquad |110\rangle \longleftrightarrow |101\rangle \quad (\text{B.57})$$

mais $|200\rangle$ et $|011\rangle$ restent à leur place. Donc la matrice aura deux valeur "1" sur la diagonale et $\chi(\sigma_v) = 2$. De nouveau, sans nécessairement utiliser la formule, $\chi(g) = 2\chi^{(1)}(g) + 2\chi^{(3)}(g)$ donc :

$$\Gamma = 2\Gamma_1 \oplus 2\Gamma_3 \quad (\text{B.58})$$

Il y aura donc quatre niveaux d'énergie distincts, desquels deux seront non dégénérés et deux autres seront deux fois dégénérés.

Exercice 8 : Entropie d'intrication

(i) Pour une matrice diagonale on a simplement

$$\ln(\hat{\rho}) = \begin{pmatrix} \ln(x) & 0 \\ 0 & \ln(1-x) \end{pmatrix} \quad (\text{B.59})$$

et alors

$$\begin{aligned} S(x) &= \text{Tr} \left[\begin{pmatrix} x & 0 \\ 0 & 1-x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ln(x) & 0 \\ 0 & \ln(1-x) \end{pmatrix} \right] \\ &= -[x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)] \end{aligned}$$

On peut utiliser l'identité $\lim_{x \rightarrow 0} x \ln(x) = \lim_{y \rightarrow -\infty} y e^y = 0$ pour en déduire $S(0) = S(1) = 0$. Calculons maintenant la dérivée de S par rapport à x , on trouve facilement

$$\frac{dS(x)}{dx} = \frac{\ln(1-x)}{x} \quad (\text{B.60})$$

Alors

- pour $x = 0.5$, $(1-x)/x = 1$ et $S'(x) = 0$
- pour $x < 0.5$, $(1-x)/x > 1$ et $S'(x) > 0$
- pour $x > 0.5$, $(1-x)/x < 1$ et $S'(x) < 0$

donc nécessairement, $S(x)$ atteint un maximum en $x = 0.5$ et $S(0.5) = \ln(2)$. En effectuant le changement de variable $1-x \rightarrow y$, on déduit également que $S(x)$ est symétrique par rapport à $x = 0.5$.

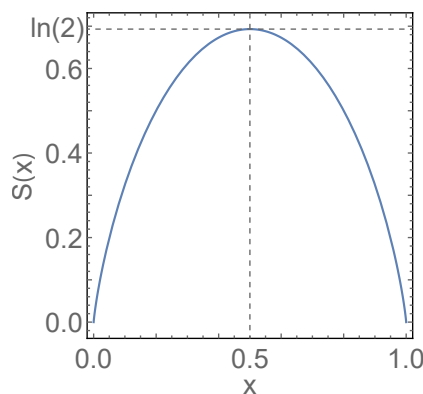


FIGURE B.1 – Variation de l'entropie en fonction du paramètre x

Pour un état pur on doit vérifier $\text{Tr}(\hat{\rho}^2) = x^2 + (1-x)^2 = 1$ qui est réalisé pour $x = 0$ ou $x = 1$ et donc $S_{\text{pur}}(x) = S(0) = S(1) = 0$. Le cas $S(0.5) = \ln(2) = S_{\text{max}}$ correspond à un état totalement mélangé associé à une entropie maximale. On peut alors interpréter $S(x)$ comme une mesure du mélange pour un état donné.

(ii) En utilisant la décomposition de Schmidt on a

$$\hat{\rho}_A = \text{Tr}_B (|\psi\rangle\langle\psi|) \quad (\text{B.61})$$

$$= \sum_j \langle b_j|\psi\rangle\langle\psi|b_j\rangle \quad (\text{B.62})$$

$$= \sum_{j,k} \lambda_k^2 |a_k\rangle\langle a_k| \langle b_j|b_k\rangle\langle b_k|b_j\rangle \quad (\text{B.63})$$

$$= \sum_j \lambda_j^2 |a_j\rangle\langle a_j| \quad (\text{B.64})$$

$$\hat{\rho}_B = \sum_j \lambda_j^2 |b_j\rangle\langle b_j| \quad (\text{B.65})$$

(iii) Dans les bases respectives on a

$$\hat{\rho}_A = \begin{pmatrix} \lambda_1^2 & 0 \\ 0 & \lambda_2^2 \end{pmatrix} = \hat{\rho}_B \quad (\text{B.66})$$

et donc nécessairement $S(\hat{\rho}_A) = S(\hat{\rho}_B)$ puisque S , impliquant une trace, ne dépend alors pas de la base. On a $S(\hat{\rho}_A) = S(\lambda_1^2)$ soit la fonction étudiée au point 1. puisque par définition $\lambda_2^2 = 1 - \lambda_1^2$.

- Si $|\psi\rangle$ est séparable alors on peut écrire $|\psi\rangle = |a\rangle \otimes |b\rangle$ ce qui correspond à $\lambda_1 = 1$ et $\lambda_2 = 0$ et donc $S(\hat{\rho}_A) = S(\hat{\rho}_B) = 0$.
- Si $|\psi\rangle$ est totalement intriqué alors il existe 2 bases pour lesquelles $|\psi\rangle = (|a_1\rangle \otimes |b_1\rangle + |a_2\rangle \otimes |b_2\rangle)/2$ et donc $S(\hat{\rho}_A) = S(\hat{\rho}_B) = \ln(2) = S_{\max}$.

(iv) Etant donnée l'allure de $S(x)$ et les résultats des points 2. et 3. on peut proposer que $S(\hat{\rho}_A) = S(\hat{\rho}_B)$ est une mesure continue de l'intrication présente en $|\psi\rangle$. Par mesure de l'entropie d'un des deux sous système on peut déduire le degré d'intrication entre A et B d'où la terminologie *entropie d'intrication*.

Exercice 9 : Atome d'hydrogène dans un potentiel cubique Nous pouvons exprimer le potentiel en coordonnées sphériques :

$$V(\mathbf{r}) = r^3 \sin^2(\theta) \cos(\theta) \cos(\phi) \sin(\phi) \quad (\text{B.67})$$

$$= \frac{1}{2} r^3 \sin^2(\theta) \cos(\theta) \sin(2\phi) \quad (\text{B.68})$$

$$= \frac{1}{4i} r^3 \sin^2(\theta) \cos(\theta) (\exp 2i\phi - \exp -2i\phi) \quad (\text{B.69})$$

Exprimons maintenant le potentiel comme une somme de tenseurs sphériques :

$$V = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k c_{k,q} T_q^{(k)} \quad (\text{B.70})$$

On sait que la relation $[L_z, T_q^{(k)}] |n, l, m\rangle = \hbar q T_q^{(k)} |n, l, m\rangle$ est valable pour n'importe quel état $|n, l, m\rangle$. En particulier, si on l'évalue pour $|n, l, 0\rangle$ on obtient que $L_z T_q^{(k)} = \hbar q T_q^{(k)}$. Évaluons donc $L_z V$:

$$L_z V = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{1}{4i} r^3 \sin^2(\theta) \cos(\theta) (\exp 2i\phi - \exp -2i\phi) \right) \quad (\text{B.71})$$

$$= -\frac{\hbar}{4} r^3 \sin^2(\theta) \cos(\theta) \frac{\partial}{\partial \phi} (\exp 2i\phi - \exp -2i\phi) \quad (\text{B.72})$$

$$= -\frac{\hbar}{4} r^3 \sin^2(\theta) \cos(\theta) 2 (2 \exp 2i\phi - (-2) \exp -2i\phi) \quad (\text{B.73})$$

$$= 2\hbar c_{k,2} T_2^{(k)} - 2\hbar c_{k,-2} T_{-2}^{(k)} \quad (\text{B.74})$$

où l'on a défini les coefficients $c_{k,\pm 2} = \mp \frac{1}{4} r^3 \sin^2(\theta) \cos(\theta)$. On voit que V est une combinaison linéaire de tenseurs sphériques ayant $q = \pm 2$. La valeur de k n'a pas d'importance pour ce problème mais l'on sait que $k \geq 2$.

D'après Wigner-Eckart, seuls les éléments de matrice $\langle n', l', m' | V | n, l, m \rangle$ avec $\Delta m = m' - m = q = \pm 2$ peuvent être non nuls.

- (i) Pour l'état $|1s\rangle = |1, 1, 0\rangle$, la perturbation sera nulle car $\Delta m = 0$.
- (ii) Pour les quatre états $2s$ et $2p$, il faut appliquer la théorie des perturbations dégénérée. Il faut donc calculer la matrice dans le sous-espace généré par $|2, 1, 0\rangle$, $|2, 2, -1\rangle$, $|2, 2, 0\rangle$ et $|2, 2, 1\rangle$. Cependant, même argument nous dit que les seuls éléments matrice non nuls, sont ceux entre les états $|2, 2, -1\rangle$ et $|2, 2, 1\rangle$ car c'est les uniques cas où $\Delta m = \pm 2$. Ces éléments sont pourtant nuls à cause de la parité. En effet, V ainsi que $\phi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | 2, 2, \pm 1 \rangle$ sont impairs. Donc ici aussi la correction à l'énergie est nulle.

Notez que l'argument de parité fonctionne aussi dans le premier cas. On pourrait donc penser que cet élément suffit à résoudre l'ensemble du problème. Ce n'est cependant pas le cas car en n'utilisant que cet argument, on pourrait penser qu'une transition est possible entre les états $|2, 1, 0\rangle$ et $|2, 2, m\rangle$ qui sont de parité différentes.

B.4 Examen 2017

Exercice 10 : Oscillateurs harmoniques 2-D perturbé Puisque les opérateurs $\hat{a}_x$ et $\hat{a}_y$ se transforment, sous les opérations de D_4 , comme x et y , nous allons commencer par déduire

les lois de transformation de x et y . Pour le calcul des caractères, il suffira d'étudier une seule opération par classe de conjugaison

	x	y
E	x	y
C_4	y	$-x$
C_2	$-x$	$-y$
C_2'	$-x$	y
C_2''	y	x

TABLE B.1 – La transformation de x et y en fonction des éléments du groupe D_4 .

Les matrices 2×2 associées sont

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{B.75})$$

et le caractère de chaque matrice est donné par

$$\chi = 2, 0, -2, 0, 0, \quad (\text{B.76})$$

respectivement. Nous voyons immédiatement que cela coïncide avec le caractère de la représentation irréductible Γ_5 de dimension 2.

1. Puisque $\hat{a}_x$ et $\hat{a}_y$ se transforment comme x et y , alors $|1, 0\rangle = \hat{a}_x |0, 0\rangle$ et $|0, 1\rangle = \hat{a}_y |0, 0\rangle$ se transforment aussi comme x et y . Ces deux états génèrent donc la représentation irréductible Γ_5 du groupe de symétrie du Hamiltonien.

La dégénérescence est donc nécessaire et ne peut pas être levée par la perturbation $V(x, y)$.

2. Nous procédons de la même manière et nous déterminons les lois de transformation de x^2 , xy et y^2 , qui seront aussi celles de $|2, 0\rangle$, $|1, 1\rangle$ et $|0, 2\rangle$.

Nous constatons de l'exercice 1.1. que l'état $|1, 1\rangle$ se transforme comme xy et génère à lui seul un sous-espace invariant :

	E	C_4	C_2	C_2'	C_2''
xy	xy	$-xy$	xy	$-xy$	xy

TABLE B.2 – La transformation de xy en fonction des éléments du groupe D_4 .

Les caractères sont donnés par

$$\chi = 1, -1, 1, -1, 1, \quad (\text{B.77})$$

donc cet état génère Γ_4 .

Les deux autres états se comportent comme x^2 et y^2 :

	E	C_4	C_2	C_2'	C_2''
x^2	x^2	y^2	x^2	x^2	y^2
y^2	y^2	x^2	y^2	y^2	x^2

TABLE B.3 – La transformation de x^2 et y^2 en fonction des éléments du groupe D_4 .

Nous pouvons en déduire le caractère

$$\chi = 2, 0, 2, 2, 0. \quad (\text{B.78})$$

Sans même appliquer la formule pour la décomposition, nous voyons que ce caractère correspond à celui de $\Gamma_1 \oplus \Gamma_3$.

Nous concluons que l'espace de dimension 3 généré par $|2, 0\rangle$, $|1, 1\rangle$ et $|0, 2\rangle$ se décompose en trois sous-espaces invariants correspondant à $\Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4$.

Il n'y a donc pas de dégénérescence nécessaire et en général la dégénérescence sera donc levée par $V(x, y)$.

3. Comme dans l'exercice précédent, nous voyons aisément que $\{|3, 0\rangle, |0, 3\rangle\}$ et $\{|2, 1\rangle, |1, 2\rangle\}$ sont deux sous-espaces invariants (x^3 peut aller en $\pm x^3$ ou $\pm y^3$ mais non en x^2y ou xy^2 , et vice-versa). Ils génèrent donc deux représentations de dimension 2, Γ et Γ' .

Nous obtenons

	E	C_4	C_2	C_2'	C_2''
x^3	x^3	y^3	$-x^3$	$-x^3$	y^3
y^3	y^3	$-x^3$	$-y^3$	y^3	x^3
x^2y	x^2y	$-y^2x$	$-x^2y$	x^2y	y^2x
y^2x	y^2x	x^2y	$-y^2x$	$-y^2x$	x^2y

TABLE B.4 – La transformation de x^3 , y^3 , x^2y , y^2x en fonction des éléments du groupe D_4 .

Les caractères associés aux deux représentations Γ et Γ' sont

$$\chi(\Gamma) = 2, 0, -2, 0, 0 \quad \implies \Gamma_5 \chi(\Gamma') = 2, 0, -2, 0, 0 \quad \implies \Gamma_5 \quad (\text{B.79})$$

L'espace de dimension 4 se décompose donc en deux sous-espaces irréductibles associés à $\Gamma_5 \oplus \Gamma_5$.

La perturbation va donc lever partiellement la dégénérescence, et deux niveaux d'énergie doublement dégénérés vont résulter de la perturbation $V(x, y)$.

Exercice 11 : Purification de la matrice densité

1. Il faut vérifier que

- (i) $\text{Tr}(\rho_A) = 1$,
- (ii) $\rho_A = \rho_A^\dagger$,
- (iii) ρ_A est positif.

Vérifions ces trois conditions :

- (i) $\text{Tr}(\rho_A) = \frac{1}{8}(5 + 3) = 1$
- (ii) La matrice étant symétrique, nous avons que $\rho_A = \rho_A^\dagger$.
- (iii) La matrice est positive si toutes les valeurs propres sont ≥ 0 .

Nous trouvons que

$$\begin{aligned} (5-x)(3-x) - 3 &= 0 \\ \implies x^2 - 8x + 12 &= 0 \\ \implies x &= 4 \pm \sqrt{16 - 12} \\ &= 2, 6 \end{aligned} \quad (\text{B.80})$$

Donc

$$\rho_A = \begin{pmatrix} \frac{2}{8} & 0 \\ 0 & \frac{6}{8} \end{pmatrix} \quad (\text{B.81})$$

est bien positif.

2. En général, une matrice densité peut être exprimée sous forme diagonale par $\rho_A = \sum_j p_j |j\rangle\langle j|$, où $\{|j\rangle\}$ forment une base. On peut toujours définir un deuxième sous-système B identique, avec la même base $\{|k\rangle\}$.

Par construction, un état pur qui remplit la propriété $\rho_A = \text{Tr}_B(|\psi\rangle\langle\psi|)$ es

$$|\psi\rangle = \sum_j \sqrt{p_j} |j\rangle \otimes |j\rangle. \quad (\text{B.82})$$

En effet,

$$\begin{aligned} \text{Tr}_B(|\psi\rangle\langle\psi|) &= \sum_l \langle l| \left(\sum_{j,k} \sqrt{p_j p_k} (|j\rangle \otimes |j\rangle) (\langle k| \otimes \langle k|) \right) |k\rangle \\ &= \sum_{l,j,k} \sqrt{p_j p_k} |j\rangle \langle k| \langle l|j\rangle \langle k|l\rangle \\ &= \sum_{l,j,k} \sqrt{p_j p_k} |j\rangle \langle k| \delta_{lj} \delta_{kl} \\ &= \sum_l p_l |l\rangle \langle l| \end{aligned} \quad (\text{B.83})$$

□

Dans notre cas, nous allons trouver les états propres de ρ_A :

— Valeur propre 6 :

$$\begin{pmatrix} \zeta & \sqrt{3} \\ \sqrt{3} & \zeta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = 6 \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \quad (\text{B.84})$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \quad \zeta x + \sqrt{3}y &= 6x \\ \Rightarrow \quad x &= \sqrt{3}y \end{aligned} \quad (\text{B.85})$$

$$\text{Norme : } 3y^2 + y^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} y = \frac{1}{2} \\ x = \frac{\sqrt{3}}{2} \end{cases}$$

— Valeur propre 2 :

$$\begin{pmatrix} \zeta & \sqrt{3} \\ \sqrt{3} & \zeta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = 2 \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \quad (\text{B.86})$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \quad \zeta x + \sqrt{3}y &= 2x \\ \Rightarrow \quad y &= -\sqrt{3}x \end{aligned} \quad (\text{B.87})$$

$$\text{Norme : } x^2 + 3x^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} x = \frac{1}{2} \\ y = -\frac{\sqrt{3}}{2} \end{cases}$$

L'état en question est donc

$$|\psi\rangle = \sqrt{\frac{3}{4}} |\varphi_1\rangle \otimes |\varphi_1\rangle + \sqrt{\frac{1}{4}} |\varphi_2\rangle \otimes |\varphi_2\rangle, \quad (\text{B.88})$$

dans lequel

$$\begin{aligned} |\varphi_1\rangle &= \frac{\sqrt{3}}{2} |+\rangle + \frac{1}{2} |-\rangle, \\ |\varphi_2\rangle &= \frac{1}{2} |+\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} |-\rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.89})$$

Finalement, nous obtenons

$$\begin{aligned}
 |\psi\rangle &= \frac{\sqrt{3}}{2} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} |+\rangle + \frac{1}{2} |-\rangle \right) \otimes \left(\frac{\sqrt{3}}{2} |+\rangle + \frac{1}{2} |-\rangle \right) \\
 &\quad + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} |+\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} |-\rangle \right) \otimes \left(\frac{1}{2} |+\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} |-\rangle \right) \\
 &= \frac{1}{8} [(3\sqrt{3}+1)|++\rangle + (3-\sqrt{3})|+-\rangle + (3-\sqrt{3})|-+\rangle + (3+\sqrt{3})|--\rangle].
 \end{aligned} \tag{B.90}$$

3. Cet état n'est pas unique. Nous voyons par exemple que

$$|\psi'\rangle = \sqrt{\frac{3}{4}} |\varphi_1\rangle \otimes |\varphi_2\rangle + \sqrt{\frac{1}{4}} |\varphi_2\rangle \otimes |\varphi_1\rangle \tag{B.91}$$

donne la même matrice si nous prenons la trace partielle par rapport à B :

$$\begin{aligned}
 |\psi'\rangle &= \frac{\sqrt{3}}{2} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} |+\rangle + \frac{1}{2} |-\rangle \right) \otimes \left(\frac{1}{2} |+\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} |-\rangle \right) \\
 &\quad + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} |+\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} |-\rangle \right) \otimes \left(\frac{\sqrt{3}}{2} |+\rangle + \frac{1}{2} |-\rangle \right) \\
 &= \frac{1}{8} [(3\sqrt{3}+1)|++\rangle - (3\sqrt{3}-1)|+-\rangle + (\sqrt{3}-3)|-+\rangle + (3+\sqrt{3})|--\rangle].
 \end{aligned} \tag{B.92}$$

Exercice 12 : Oscillateur harmonique perturbé

1. On peut directement utiliser la formule vue au cours pour une perturbation constante V qui est enclenchée à $t = 0$:

$$P_{0 \rightarrow n} = \frac{4|\langle n | \hat{V} | 0 \rangle|^2}{\hbar^2 n^2 \omega^2} \sin^2 \left(\frac{n\omega t}{2} \right). \tag{B.93}$$

Puisque $V = \hbar\gamma(\hat{a}^2 + \hat{a}^{\dagger 2})$, il est impossible de créer deux quanta à partir de l'état $|0\rangle$. Donc le seul état final possible au 1^{er} ordre de perturbation est l'état $n = 2$.

Dans la limite $t \rightarrow +\infty$, on a

$$\begin{aligned}
 P_{0 \rightarrow 2} &= \frac{2\pi}{\hbar} t \delta(2\hbar\omega - 0) |\langle 2 | \hat{V} | 0 \rangle|^2 \\
 &= 0. \qquad \qquad \qquad \text{à cause du delta de Dirac}
 \end{aligned} \tag{B.94}$$

Donc dans cette limite, la théorie au 1^{er} ordre prévoit que le système se trouvera dans l'état fondamental de $\hat{H}_0$, $|0\rangle$.

2. On a vu au point 1 que le seul état directement relié à $|0\rangle$ par $\hat{V}$ est $|2\rangle$.

Puisque le principe variationnel se base sur le calcul de l'élément de matrice $\langle 0' | (\hat{H}_0 + \hat{V}) | 0' \rangle$, il suffira d'inclure dans l'ansatz variationnel l'état $|2\rangle$ seulement :

$$|0'\rangle = |0\rangle + \alpha |2\rangle. \tag{B.95}$$

Cet état n'est pas normé, ce qui doit être pris en considération par la suite. Nous allons donc minimiser l'expression de l'énergie

$$E(\alpha) = \frac{\langle 0' | (\hat{H}_0 + \hat{V}) | 0' \rangle}{\langle 0' | 0' \rangle}. \quad (\text{B.96})$$

Nous avons

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 |0'\rangle &= \hat{H}_0 |0\rangle + \alpha \hat{H}_0 |2\rangle \\ &= 2\hbar\omega\alpha |2\rangle, \end{aligned} \quad (\text{B.97})$$

$$\begin{aligned} \hat{V} |0'\rangle &= \hbar\gamma(\hat{a}^2 + \hat{a}^{\dagger 2})(|0\rangle + \alpha |2\rangle) \\ &= \sqrt{2}\hbar\gamma\alpha |0\rangle + \sqrt{2}\hbar\gamma |2\rangle + \sqrt{12}\hbar\gamma\alpha |4\rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.98})$$

La dernière composante proportionnelle à $|4\rangle$ ne joue aucun rôle dans l'élément de matrice et peut être négligée,

$$\begin{aligned} E(\alpha) &= \frac{\sqrt{2}\hbar\gamma\alpha + \sqrt{2}\hbar\gamma\alpha + 2\hbar\omega\alpha^2}{1 + \alpha^2} \\ &= \frac{2\sqrt{2}\hbar\gamma\alpha + 2\hbar\omega\alpha^2}{1 + \alpha^2}. \end{aligned} \quad (\text{B.99})$$

Cherchons les extrêma

$$\begin{aligned} \frac{dE}{d\alpha} &= \frac{2\sqrt{2}\hbar\gamma + 4\hbar\omega\alpha}{1 + \alpha^2} - \frac{2\alpha(2\sqrt{2}\hbar\gamma\alpha + 2\hbar\omega\alpha^2)}{(1 + \alpha^2)^2} \\ &= \frac{-2\sqrt{2}\hbar\gamma\alpha^2 + 4\hbar\omega\alpha + 2\sqrt{2}\hbar\gamma}{(1 + \alpha^2)^2}. \end{aligned} \quad (\text{B.100})$$

La condition $\frac{dE}{d\alpha} = 0$ se traduit par :

$$\begin{aligned} \sqrt{2}\gamma\alpha^2 - 2\omega\alpha - \sqrt{2}\gamma &= 0 \\ \Rightarrow \alpha^2 - \sqrt{2}\frac{\omega}{\gamma}\alpha - 1 &= 0 \\ \Rightarrow \alpha &= \frac{\omega}{\sqrt{2}\gamma} \pm \sqrt{\frac{\omega^2}{2\gamma^2} + 1}. \end{aligned} \quad (\text{B.101})$$

Dans la limite $\gamma \ll \omega$,

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{\omega}{\sqrt{2}\gamma} \pm \frac{\omega}{\sqrt{2}\gamma} \sqrt{1 + \frac{2\gamma^2}{\omega^2}} \\ &\simeq \frac{\omega}{\sqrt{2}\gamma} \pm \frac{\omega}{\sqrt{2}\gamma} \left(1 + \frac{\gamma^2}{\omega^2}\right) \\ &= \begin{cases} \sqrt{2}\frac{\omega}{\gamma} + \frac{\gamma}{\sqrt{2}\omega} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{\gamma}{\omega} \end{cases}. \end{aligned} \quad (\text{B.102})$$

En suivant la suggestion dans la donnée, il est clair que la solution qui minimise $E(\alpha)$ est $\alpha \simeq -\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{\gamma}{\omega}$, donc $|0'\rangle = |0\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{\gamma}{\omega} |2\rangle$, et

$$E\left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{\gamma}{\omega}\right) = -\hbar\frac{\gamma^2}{\omega} + \mathcal{O}\left(\frac{\gamma^4}{\omega^3}\right). \quad (\text{B.103})$$

Nous pouvons en effet négliger le dénominateur puisque $\frac{1}{1+\alpha^2} \simeq 1 - \alpha^2$, et le terme en α^2 va dominer les corrections d'ordre supérieur en α .

Nous trouvons que $\min(E(\alpha)) < 0$, qui est l'énergie non perturbée.

3. L'approche variationnelle donne un résultat qui est approximé mais qui contient tous les ordres de perturbation en $\hat{V}$. On voit donc que $|0'\rangle \neq |0\rangle$.

Dans le point 1 par contre, on décrit exactement la même situation physique dans la limite $t \rightarrow +\infty$, mais la théorie au 1^{er} ordre prévoit que l'état fondamental reste celui de $\hat{H}_0$, c'est-à-dire $|0\rangle$.

B.5 Examen 2018

Exercice 13 : Modèle de Ising à 2 sites avec champ transverse

1. On a

$$\hat{H} = -J\hat{\sigma}_1^z\hat{\sigma}_2^z - h\hat{\sigma}_1^x - h\hat{\sigma}_2^x$$

Exprimé dans la base $\{|--\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |++\rangle\}$, on obtient

$$\hat{H} = -J \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} - h \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} - h \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -J & -h & -h & 0 \\ -h & J & 0 & -h \\ -h & 0 & J & -h \\ 0 & -h & -h & -J \end{pmatrix}$$

2. Avec L'ansatz

$$|\Psi_0\rangle = |--\rangle + \alpha |+-\rangle + \alpha |-+\rangle + |++\rangle, \quad \alpha \in \mathbb{R}$$

on a

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \begin{pmatrix} 1 & \alpha & \alpha & 1 \end{pmatrix} H \begin{pmatrix} 1 \\ \alpha \\ \alpha \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \alpha & \alpha & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -J - 2h\alpha \\ J\alpha - 2h \\ J\alpha - 2h \\ -J - 2h\alpha \end{pmatrix} = 2(-J - 2h\alpha) + 2(J\alpha^2 - 2h\alpha)$$

et

$$\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = 2(1 + \alpha^2)$$

ainsi

$$E(\alpha) = \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} = \frac{J\alpha^2 - 4h\alpha - J}{1 + \alpha^2}$$

on dérive

$$\frac{dE(\alpha)}{d\alpha} = \frac{2J\alpha - 4h}{1 + \alpha^2} - \frac{2\alpha(J\alpha^2 - 4h\alpha - J)}{(1 + \alpha^2)^2} = \frac{4h\alpha^2 + 4J\alpha - 4h}{(1 + \alpha^2)^2}$$

On a ensuite

$$\frac{dE}{d\alpha} = 0 \Rightarrow h\alpha^2 + J\alpha - h = 0$$

On en déduit α :

$$\alpha = \frac{-J \pm \sqrt{J^2 + (sh)^2}}{2h} = -\beta \pm \sqrt{\beta^2 + 1}$$

avec $\beta = \frac{J}{2h}$.

On calcule alors α^2

$$\alpha^2 = \beta^2 \mp 2\beta\sqrt{\beta^2 + 1} + \beta^2 + 1 = 2\beta^2 \mp 2\beta\sqrt{\beta^2 + 1} + 1$$

On remplace la nouvelle expression dans $E(\alpha)$

$$E(\alpha) = \frac{2J\beta^2 \mp 2J\beta\sqrt{\beta^2 + 1} + J + 4h\beta \mp 4h\sqrt{\beta^2 + 1} - J}{2(\beta^2 \mp \beta\sqrt{\beta^2 + 1} + 1)} = \frac{2J\beta(\beta \mp \sqrt{\beta^2 + 1}) + 4h(\beta \mp \sqrt{\beta^2 + 1})}{2\sqrt{\beta^2 + 1}(\sqrt{\beta^2 + 1} \mp \beta)}$$

Pour “-”, on a

$$E(\alpha) = -\frac{J\beta + 2h}{\sqrt{\beta^2 + 1}}$$

et pour “+”

$$E(\alpha) = \frac{J\beta + 2h}{\sqrt{\beta^2 + 1}}$$

Puisqu'on a $J, h > 0$, l'état fondamental correspond à $\alpha = -\beta + \sqrt{\beta^2 + 1}$.

3. On a

$$E(\alpha) = -\frac{(\frac{J^2}{2h} + 2h)}{\sqrt{\frac{J^2}{(2h)^2} + 1}} = -\frac{J^2 + 4h^2}{\sqrt{J^2 + 4h^2}} = -\sqrt{J^2 + 4h^2} = E_0$$

4. L'état fondamental exact est donné par

$$\begin{pmatrix} -J & -h & -h & 0 \\ -h & J & 0 & -h \\ -h & 0 & J & -h \\ 0 & -h & -h & -J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \alpha_m \\ \alpha_m \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -J - 2h\alpha_m \\ J\alpha_m - 2h \\ J\alpha_m - 2h \\ -J - 2h\alpha_m \end{pmatrix}$$

On peut ensuite calculer

$$\begin{aligned} -J - 2h\alpha_m &= -J - 2h\left(-\frac{J}{2h} + \sqrt{\frac{J^2}{(2h)^2} + 1}\right) \\ &= -J + J - \sqrt{J^2 + (2h)^2} \\ &= -\sqrt{J^2 + (2h)^2} = E_0 \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} J\alpha_m - 2h &= -\frac{J^2}{2h} + \frac{J}{2h}\sqrt{J^2 + (2h)^2} - 2h \\ &= \frac{-J^2 + J\sqrt{J^2 + (2h)^2} - 2h}{2h} \\ &= -\frac{J^2 + (2h)^2 - J\sqrt{J^2 + (2h)^2}}{2h} \\ &= -\sqrt{J^2 + (2h)^2} \left(\frac{-J + \sqrt{J^2 + (2h)^2}}{2h}\right) = E_0\alpha_m \end{aligned}$$

Et ainsi $\hat{H}|\Psi_0\rangle = E_0|\Psi_0\rangle$. Pour l'état le plus général,

$$a|--\rangle + b|+-\rangle + c|+-\rangle + d|++\rangle$$

il est évident qu'on doit avoir $b = c$ et $a = d$ car $\hat{H}$ est pair sous l'échange $1 \leftrightarrow 2$. Un coefficient est déterminé par la normalisation, et il ne reste alors qu'un seul paramètre libre.

Exercice 14 : Entropie d'intrication dans le modèle de Ising transverse

Partant de

$$|\psi_0(\alpha_m)\rangle = \frac{|--\rangle + \alpha_m |+-\rangle + \alpha_m |-+\rangle + |++\rangle}{\sqrt{2(\alpha_m^2 + 1)}},$$

et

$$S = \text{Tr}(\hat{\rho}_1(\ln \hat{\rho}_1)) \quad \hat{\rho}_1 = \text{Tr}_2(\hat{\rho})$$

1. on sait que

$$|\psi_0\rangle = \frac{1}{N} \begin{pmatrix} 1 \\ \alpha \\ \alpha \\ 1 \end{pmatrix}$$

Donc

$$|\psi_0\rangle\langle\psi_0| = \frac{1}{N^2} \begin{pmatrix} 1 & \alpha & \alpha & 1 \\ \alpha & \alpha^2 & \alpha^2 & \alpha \\ \alpha & \alpha^2 & \alpha^2 & \alpha \\ 1 & \alpha & \alpha & 1 \end{pmatrix}$$

2. On calcule

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_1 &= \langle -2 | \hat{\rho} | -2 \rangle + \langle +2 | \hat{\rho} | +2 \rangle \\ &= \frac{1}{N^2} \begin{pmatrix} 1 & \alpha \\ \alpha & \alpha^2 \end{pmatrix} + \frac{1}{N^2} \begin{pmatrix} \alpha^2 & \alpha \\ \alpha & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2(\alpha^2 + 1)} \begin{pmatrix} 1 + \alpha^2 & 2\alpha \\ 2\alpha & 1 + \alpha^2 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\alpha}{1 + \alpha^2} \\ \frac{\alpha}{1 + \alpha^2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

3. On a maintenant

$$S = \text{Tr}[\hat{\rho}_1 \ln(\hat{\rho}_1)]$$

si $\hat{\rho}_1 \sum_j p_j |j\rangle\langle j|$, alors $S = \sum_j \eta_j \ln \eta_j$. On peut calculer les valeurs propres :

$$\left(\frac{1}{2} - \eta\right)^2 - \frac{\alpha^2}{(1 + \alpha^2)^2} = 0$$

$$\frac{1}{2} - \eta = \pm \frac{\alpha}{1 + \alpha^2}$$

Donc

$$\eta = \frac{1}{2} \mp \frac{\alpha}{1 + \alpha^2}$$

qu'on peut réécrire

$$\eta_1 = \frac{(\alpha + 1)^2}{2(1 + \alpha^2)} \quad \eta_2 = \frac{(\alpha - 1)^2}{2(1 + \alpha^2)}$$

On a ainsi

$$\ln \eta_1 = 2 \ln[\alpha + 1] - \ln[2(1 + \alpha^2)]$$

$$\ln \eta_2 = 2 \ln[\alpha - 1] - \ln[2(1 + \alpha^2)]$$

on peut alors calculer S :

$$S = \frac{(\alpha + 1)^2}{1 + \alpha^2} \ln[\alpha + 1] - \frac{(\alpha + 1)^2}{2(1 + \alpha^2)} \ln[2(1 + \alpha^2)] + \frac{(\alpha - 1)^2}{1 + \alpha^2} \ln[\alpha - 1] - \frac{(\alpha - 1)^2}{2(1 + \alpha^2)} \ln[2(1 + \alpha^2)]$$

4. on écrit

$$\alpha = -\frac{J}{2h} + \sqrt{\frac{J^2}{4h^2} + 1}$$

a $\frac{J}{h} \rightarrow \infty$

$$\alpha \rightarrow 0 \Rightarrow \eta_1 = \frac{1}{2}, \eta_2 = \frac{1}{2}$$

$$S = \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} = -\ln 2$$

b $\frac{J}{h} \rightarrow 0$ on a $\sqrt{1+x^2} \approx 1 + \frac{x^2}{2} + \dots$ et $\alpha \rightarrow 1$

$$\eta_1 = 1, \eta_2 = 0 \Rightarrow S = 0$$

Quand l'interaction tend vers l'infini, le système est entièrement intriqué. Au contraire, lorsque l'interaction est nulle, l'état devient séparable.

Exercice 15 : Modes de vibration d'une molécule triangulaire

Dans le groupe de symétrie D_{3h} , on a les éléments (de symétrie) suivants :

- l'identité
- les deux rotations C_3 autour de $\hat{z}$
- les trois rotations C_2 autour des trois axes reliant un sommet du triangle au centre de l'arête à son opposé.
- le miroir σ_h
- $S_3 : C_3$ puis σ_h
- σ_v

Chaque atome peut se déplacer dans $\mathbb{R}^3$, on a donc $\dim(\Gamma) = 9$

1. Calculons les caractères de la représentation Γ On commence par déterminer la représentation associée aux permutations des trois vertex, Γ_v :

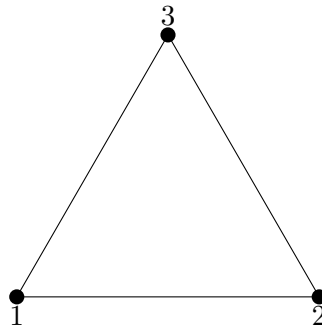
— $\Gamma_v(e) = \mathbb{1}_3 \Rightarrow \chi_v(e) = 3$ avec

$$1 : \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$2 : \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$3 : \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

pour le triangle



— Rotations C_3

$$\left. \begin{aligned} \Gamma_v(C_3) &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \Gamma_v(C_3^{-1}) &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \right\} \chi_v(C_3) = 0$$

— Rotations C_2

$$\left. \begin{aligned} \Gamma_v(C_2^{(1)}) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \Gamma_v(C_2^{(2)}) &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \Gamma_v(C_2^{(3)}) &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \right\} \chi_v(C_2) = 1$$

— Miroir $\sigma_h : \Gamma_v(\sigma_h) = \mathbb{1}_3 \Rightarrow \chi_v(\sigma_h) = 3$

— Rotation impropre S_3 .

$$\Gamma_v(\sigma_h)\Gamma_v(C_3) = \mathbb{1} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \Gamma_\sigma(C_3) \Rightarrow \chi_v(S_3) = \chi_v(C_3) = 0$$

— $\sigma_v : \Gamma_v(\sigma_2^{(i)}) = \Gamma_v(C_2^{(i)}) \Rightarrow \chi_v(\sigma_2^{(i)}) = \chi_v(C_2^{(i)})$

Puis on détermine la représentation générée par un vecteur de déplacement $\mathbf{r} = (x, y, z)$.

— $\Gamma_r(e) = \mathbb{1}_S$

— Rotations C_3

$$\left. \begin{aligned} \Gamma_r(C_3) &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ \Gamma_r(C_3^{-1}) &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \right\} \chi_r(C_3) = 0$$

— Rotations C_2

$$\Gamma_r(C_2^{(1)}) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

— Miroir σ_h

$$\Gamma_r(\sigma_h) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

— $S_3 :$

$$\Gamma_r(S_3) = \Gamma_r(\sigma_h)\Gamma_r(C_3) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\text{--- } \Gamma_r(\sigma_v^{(1)}) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\Gamma = \Gamma_r \otimes \Gamma_v$$

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\Gamma_r \otimes \Gamma_v) &= \sum_{i_v} \sum_{i_r} \langle i_r | \otimes \langle i_v | \Gamma_r \otimes \Gamma_v | i_r \rangle \otimes | i_v \rangle \\ &= \sum_{i_r} \langle i_r | \Gamma_r | i_r \rangle \sum_{i_v} \langle i_v | \Gamma_v | i_v \rangle = \text{Tr}(\Gamma_r) \cdot \text{Tr}(\Gamma_v) \end{aligned}$$

	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_v	3	0	1	3	0	1
Γ_r	3	0	-1	1	-2	1
Γ	9	0	-1	3	0	1

2. On peut alors déterminer la décomposition de Γ en représentations irréductibles.

$$\Gamma = b_1\Gamma^{(1)} + b_2\Gamma^{(2)} + b_3\Gamma^{(3)} + b_4\Gamma^{(4)} + b_5\Gamma^{(5)} + b_6\Gamma^{(6)}$$

Translations du centre de masse : $\Gamma^{(3)}, \Gamma^{(5)}$.

	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ	9	0	-1	3	0	1
$\ominus\Gamma^{(1)}$	8	-1	-2	2	-1	0
$\ominus\Gamma^{(3)}$	6	0	-2	0	0	0
$\ominus\Gamma^{(5)}$	5	-1	-1	1	1	-1
$\ominus\Gamma^{(6)}$	3	0	-1	3	0	-1
$\Gamma^{(3)} + \Gamma^{(2)}$	3	0	-1	3	0	-1

on obtient alors

$$\Gamma = \Gamma^{(1)} \oplus \Gamma^{(2)} \oplus 2\Gamma^{(3)} \oplus \Gamma^{(5)} \oplus \Gamma^{(6)}$$

Alternativement, on peut utiliser la formule

$$b_a = \frac{1}{N} \sum_{\mu}^{N_c} n_{\mu} \chi_a^*(C_{\mu}) \chi(C_{\mu})$$

avec $N = 12$, et on trouve

$$b_1 = 1 \quad b_2 = 1 \quad b_3 = 2 \quad b_4 = 0 \quad b_5 = 1 \quad b_6 = 1$$

3. Les fonctions de base associées au centre de masse sont $\mathbf{r} = (x, y, z)$. On voit donc dans la table que les représentations associées sont $\Gamma^{(3)}$ et $\Gamma^{(5)}$
4. Les rotations rigides se transforment comme le moment cinétique $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$, i.e. selon les rotations R_x, R_y, R_z . Ainsi, les représentations associées sont $\Gamma^{(2)}$ et $\Gamma^{(6)}$.
5. Il reste $\Gamma^{(1)}$ et une fois $\Gamma^{(3)}$. On voit donc qu'il existe un mode non dégénéré associé $\Gamma^{(1)}$ et deux modes dégénérés associés à $\Gamma^{(3)}$.

B.6 Examen 2019

Exercice 16 : Oscillateur harmonique dans un champ externe (15/50 points)

1. Les états avec $N = 1$ sont $|a\rangle = |0, 1\rangle$, et $|b\rangle = |1, 0\rangle$. La question est de donc de savoir si l'espace bidimensionnel généré par ces états correspond à une représentation irréductible de dimension 2 de D_4 , ou à deux représentations irréductibles de dimension 1. On a

$$\begin{aligned}\langle x|a\rangle &= \phi_0(x)\phi_1(y) \\ \langle x|b\rangle &= \phi_1(x)\phi_0(y)\end{aligned}$$

avec

$$\phi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} \left(X - \frac{\partial}{\partial X} \right)^n \left(\exp\left(-\frac{X^2}{2}\right) \right)$$

où $X = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x$. Donc

$$\begin{aligned}\phi_0(x) &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right) = C_0 \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right) \\ \phi_1(x) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} \left(X - \frac{\partial}{\partial X} \right) \left(\exp\left(-\frac{X^2}{2}\right) \right) = C_1 (X e^{-\frac{X^2}{2}} + X e^{-\frac{X^2}{2}}) \\ &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{2m\omega}{\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} x e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}} \\ \Rightarrow \phi_0(x)\phi_1(y) &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} y e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}(x^2 + y^2)} \\ \phi_1(x)\phi_0(y) &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} x e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}(x^2 + y^2)}\end{aligned}$$

Or $(x^2 + y^2)$ est invariant D_5 . De plus, (x, y) se transforme selon E_1 , qui est une représentation de dimension 2. La dégénérescence n'est donc pas levée.

Méthode alternative Représentation sur (x, y)

— Représentation sur $\{(1, 0), (0, 1)\}$

$$\begin{aligned}\Gamma_2(E) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \\ \Gamma_2(C_5) &= \begin{pmatrix} \cos(2\pi/5) & -\sin(2\pi/5) \\ \sin(2\pi/5) & \cos(2\pi/5) \end{pmatrix} \\ \Gamma(C_5^{-1}) &= \begin{pmatrix} \cos(2\pi/5) & \sin(2\pi/5) \\ -\sin(2\pi/5) & \cos(2\pi/5) \end{pmatrix} \\ \Gamma_2(C_5^2) &= \begin{pmatrix} \cos(4\pi/5) & -\sin(4\pi/5) \\ \sin(4\pi/5) & \cos(4\pi/5) \end{pmatrix} \\ \Gamma_2(C_2') &= \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}\end{aligned}$$

— $\Rightarrow$ Représentation sur $\psi(x, y)$:

$$\Gamma_f(E)\psi(x, y) = \psi(\Gamma_2(E^{-1})\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}) = \psi(x, y)$$

$$\Gamma_f(C_5)\psi(x, y) = \psi(\Gamma_2(C_5^{-1})\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}) = \psi(x \cos \alpha + y \sin \alpha, -x \sin \alpha + y \cos \alpha)$$

$$\Gamma_f(C_5)\psi(x, y) = \psi(x \cos(2\alpha) + y \sin(2\alpha), -x \sin(2\alpha) + y \cos(2\alpha))$$

$$\Gamma_f(C_2')\psi(x, y) = \psi(-x, y)$$

avec $\alpha = 2\pi/5$.

— Dans la base $\{|10\rangle, |01\rangle\} \propto \{xe^{-\beta(x^2+y^2)}, ye^{-\beta(x^2+y^2)}\}$.

$$\Gamma_f(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\Gamma_f(C_5) = \begin{pmatrix} \cos(\alpha) & * \\ * & \cos(\alpha) \end{pmatrix} \rightarrow 2 \cos \alpha$$

$$\Gamma_f(C_5^2) = \begin{pmatrix} \cos(2\alpha) & * \\ * & \cos(2\alpha) \end{pmatrix} \rightarrow 2 \cos(2\alpha)$$

$$\rightarrow \Gamma_f = E_1$$

2. Pour $N = 2$, on a $\{|02\rangle, |11\rangle, |20\rangle\}$ et

$$\begin{aligned} \left(X - \frac{\partial}{\partial X}\right) \left(2X \exp\left(-\frac{X^2}{2}\right)\right) &= \left(2X^2 \exp\left(-\frac{X^2}{2}\right) - \left[2 \exp\left(-\frac{X^2}{2}\right) + 2X(-X) \exp\left(-\frac{X^2}{2}\right)\right]\right) \\ &= \left(4X^2 \exp\left(-\frac{X^2}{2}\right) - 2 \exp\left(-\frac{X^2}{2}\right)\right) \\ \Rightarrow \phi_2(x) &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \left(4\frac{m\omega x^2}{\hbar} - 2\right) \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \left(2\frac{m\omega x^2}{\hbar} - 1\right) \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right) \end{aligned}$$

Donc on a

$$|02\rangle : \phi_0(x)\phi_2(y) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2m\omega}{\hbar}y^2 - 1\right) \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}(x^2 + y^2)\right)$$

$$|11\rangle : \phi_1(x)\phi_1(y) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{3}{2}} xy \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}(x^2 + y^2)\right)$$

$$|20\rangle : \phi_2(x)\phi_0(y) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2m\omega}{\hbar}x^2 - 1\right) \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}(x^2 + y^2)\right)$$

Car $x^2 + y^2$ se transforme sous $A_4 \Rightarrow |20\rangle + |02\rangle$ est distinct de $|11\rangle$ et $|20\rangle - |02\rangle$. ($x^2 - y^2, xy$) se transforment ensemble sous E_2 . La dégénérescence est donc seulement partiellement levée $\{|11\rangle, |20\rangle - |02\rangle\}$ appartiennent à la même représentation, qui possède 1 état non dégénéré et 2 états dégénérés.

Méthode alternative N.B : Cette fois les fonction $\{(\mu x^2 - 1)e^{-\beta(x^2+y^2)}, xy e^{-\beta(x^2+y^2)}, (\mu y^2 - 1)e^{-\beta(x^2+y^2)}\}$ ne sont pas orthogonales. Il faut donc commencer par choisir une base appropriée.

Par exemple :

$$\{(x^2 + y^2)e^{-\beta(x^2+y^2)}, xy e^{-\beta(x^2+y^2)}, (x^2 - y^2)e^{-\beta(x^2+y^2)}\}$$

En effet

$$\begin{aligned} (x^2 + y^2)(x^2 - y^2) &= x^4 - y^4 \\ \Rightarrow \int dx dy (x^2 + y^2)e^{-\beta(x^2+y^2)}(x^2 - y^2)e^{-\beta(x^2+y^2)} &= 0 \end{aligned}$$

Dans cette base

$$\begin{aligned} \Gamma_f(E) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ \Gamma_f(C_5) &= \begin{pmatrix} 1 & * & * \\ * & 2\cos(\alpha) & * \\ * & * & 2\cos(\alpha) \end{pmatrix} \\ \Gamma_f(C_5^2) &= \begin{pmatrix} 1 & * & * \\ * & \cos(\alpha) & * \\ * & * & \cos(\alpha) \end{pmatrix} \\ \Gamma_f(C_2') &= \begin{pmatrix} 1 & * & * \\ * & -1 & * \\ * & * & 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

en sachant que

$$\begin{aligned} xy &\rightarrow (\cos^2(\alpha) - \sin^2(\alpha))xy = \cos(2\alpha)xy \\ x^2 - y^2 &\rightarrow (\cos^2(\alpha) - \sin^2(\alpha))(x^2 - y^2) \\ xy &\rightarrow (\cos^2(2\alpha) - \sin^2(2\alpha))xy = \cos(4\alpha)xy \end{aligned}$$

3. Pour les états avec $N = 3$, on a $\{|03\rangle, |12\rangle, |21\rangle, |30\rangle\}$ et

$$\begin{aligned} &\left(X - \frac{\partial}{\partial X}\right) \left((4X^2 - 2) \exp\left(-\frac{X^2}{2}\right) \right) \\ &= \left[(4X^3 - 2X) \exp\left(-\frac{X^2}{2}\right) - \left\{ 8X \exp\left(-\frac{X^2}{2}\right) - (4X^2 - 2) X \exp\left(-\frac{X^2}{2}\right) \right\} \right] \\ &= (8X^3 - 4X - 8X) \exp\left(-\frac{X^2}{2}\right) = 4(2X^3 - 3X) \exp\left(-\frac{X^2}{2}\right) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \phi_3(x) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} \left(2 \left(\frac{m\omega}{\hbar} \right)^{\frac{3}{2}} x^3 - 3 \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right)$$

Donc

$$\begin{aligned}
 |03\rangle &= \phi_0(x)\phi_3(y) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right) y \left(2\frac{m\omega}{\hbar} y^2 - 3 \right) \exp \left(-\frac{m\omega}{2\hbar} (x^2 + y^2) \right) \\
 |12\rangle &= \phi_1(x)\phi_2(y) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right) x \left(2\frac{m\omega}{\hbar} y^2 - 1 \right) \exp \left(-\frac{m\omega}{2\hbar} (x^2 + y^2) \right) \\
 |21\rangle &= \phi_2(x)\phi_1(y) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right) y \left(2\frac{m\omega}{\hbar} x^2 - 1 \right) \exp \left(-\frac{m\omega}{2\hbar} (x^2 + y^2) \right) \\
 |30\rangle &= \phi_0(x)\phi_3(y) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right) y \left(2\frac{m\omega}{\hbar} y^2 - 3 \right) \exp \left(-\frac{m\omega}{2\hbar} (x^2 + y^2) \right)
 \end{aligned}$$

Au premier ordre en perturbation :

$$\begin{aligned}
 &\frac{3}{\sqrt{3}} |21\rangle - |03\rangle \propto y(3x^2 - y^2) \\
 &-\frac{3}{\sqrt{3}} |12\rangle + |30\rangle \propto x(x^2 - 3y^2) \\
 \Rightarrow &\left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{3}{\sqrt{3}} |21\rangle - |03\rangle \right), \frac{1}{2} \left(\frac{3}{\sqrt{3}} |12\rangle + |30\rangle \right) \right\}
 \end{aligned}$$

se transforment sous E_2 et sont donc dégénérés. Ensuite, des vecteurs qui leur sont orthogonaux sont :

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2} \left(|21\rangle + \frac{3}{\sqrt{3}} |03\rangle \right) &\propto y \left(\frac{2m\omega}{\hbar} x^2 - 1 \right) + y \left(2\frac{m\omega}{\hbar} y^2 - 3 \right) \\
 &= y \left(\frac{2m\omega}{\hbar} (x^2 + y^2) - 4 \right) \\
 \frac{1}{2} \left(|12\rangle - \frac{3}{\sqrt{3}} |30\rangle \right) &\propto x \left(\frac{2m\omega}{\hbar} (y^2 + x^2) - 4 \right)
 \end{aligned}$$

Or, $\{x(x^2y^2), y(x^2 + y^2)\}$ et $\{x, y\}$ se transforment sous E_1 . Donc ces deux états sont dégénérés. La dégénérescence est donc partiellement levée vers deux paires d'états.

Méthode alternative À nouveau, il faut commencer par choisir une base orthogonale, sans quoi on ne peut pas prendre la trace. On a donc :

$$\{\mu y^3 - 3y, \mu xy^2 - x, \mu yx^2 - y, \mu x^3 - 3x\}$$

qui n'est pas orthogonale. On choisit donc

$$\{y(3x^2 - y^2), x(x^2 - 3y^2), y(\mu(x^2 + y^2) - 4), x(\mu(y^2 + x^2) - 4)\}$$

Alors :

$$\Gamma_f(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\Gamma_f(C_5) = \begin{pmatrix} \cos(2\alpha) & * & * & * \\ * & \cos(2\alpha) & * & * \\ * & * & \cos(\alpha) & * \\ * & * & * & \cos(\alpha) \end{pmatrix}$$

$$\Gamma_f(C_5^2) = \begin{pmatrix} \cos(\alpha) & * & * & * \\ * & \cos(\alpha) & * & * \\ * & * & \cos(2\alpha) & * \\ * & * & * & \cos(2\alpha) \end{pmatrix}$$

on a alors

$$\Gamma_j = E_1 \oplus E_2$$

la dégénérescence est partiellement levée.

Exercice 17 : Entropie d'un système quantique (15/50 points)

1. On a

$$S = -\text{Tr}[\hat{\rho} \ln \hat{\rho}]$$

si $\hat{\rho} = \sum_j n_j |j\rangle\langle j|$ alors

$$S = -\sum_j n_j \ln n_j$$

et

$$\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi| \Rightarrow n = 1$$

et donc

$$S = -1 \ln 1 = 0$$

2. On calcule

$$\frac{dS}{dt} = -\text{Tr} \left[\frac{dS}{dt} \ln \hat{\rho} + \hat{\rho} \cdot \hat{\rho}^{-1} \cdot \frac{dS}{dt} \right] = -\text{Tr} [-i[H, S] \ln \hat{\rho} - i[H, \hat{\rho}]]$$

or $\text{Tr} [-[H, \hat{\rho}]] = 0$

$$= i \cdot \text{Tr} [H \hat{\rho} \ln \hat{\rho}] - i \text{Tr} [\hat{\rho} H \ln \hat{\rho}] = i \text{Tr} [H \hat{\rho} \ln \hat{\rho}] - i \text{Tr} [H \ln \hat{\rho} \hat{\rho}] = 0$$

où l'égalité est due à la propriété cyclique de la trace.

3. Sous forme matricielle, on a

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \omega & 0 \\ 0 & -\omega \end{pmatrix} \hat{n} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

on fait la substitution dans l'équation, pour obtenir

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = \begin{pmatrix} 0 & -(\gamma/2 + 2i\omega)\rho_{12} \\ -(\gamma/2 - 2i\omega)\rho_{12}^* & 0 \end{pmatrix}$$

en résolvant l'équation différentielle on obtient

$$\hat{\rho}(t) = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12}e^{-t(\gamma/2+2i\omega)} \\ \rho_{12}^*e^{-t(\gamma/2-2i\omega)} & \rho_{22} \end{pmatrix}$$

4. Pour $S = -\sum_j n_j \ln n_j$ on peut diagonaliser $\hat{\rho}(t)$

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(t) &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Sigma + \Omega & 0 \\ 0 & \Sigma - \Omega \end{pmatrix} \\ \Sigma &= \rho_{11} + \rho_{22} \\ \Omega &= \sqrt{(\rho_{11} - \rho_{22})^2 + 4|\rho_{12}|^2 \cdot e^{-\gamma t}} \end{aligned}$$

pour

$$\hat{\rho}(0) = |\psi\rangle\langle\psi| = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$$

on a

$$\hat{\rho}(t) = \begin{pmatrix} 1 + e^{-\gamma/2 t} & 0 \\ 0 & 1 - e^{-\gamma/2 t} \end{pmatrix}$$

alors

$$S(t) = -\frac{1}{2}(1 + e^{-\gamma/2 t}) \ln \left[\frac{1}{2}(1 + e^{-\gamma/2 t}) \right] - \frac{1}{2}(1 - e^{-\gamma/2 t}) \ln \left[\frac{1}{2}(1 - e^{-\gamma/2 t}) \right]$$

pour $t \rightarrow \infty$,

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(\infty) &= \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \\ S(\infty) &= -\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} = \ln 2 \end{aligned}$$

Exercice 18 : Oscillateur harmonique perturbé (20/50 points)

1. L'hamiltonien est

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 e^{\lambda x^2}$$

avec $\lambda > 0$. On peut écrire cet hamiltonien comme celui d'un oscillateur harmonique plus une perturbation.

$$\begin{aligned} H &= H_0 + V(x) \\ H_0 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \\ V(x) &= \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 (e^{\lambda x^2} - 1) \end{aligned}$$

L'état fondamental de l'oscillateur harmonique est

$$\psi(x) = \left(\frac{\beta}{\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\beta \frac{x^2}{2}}$$

avec $\beta = \frac{m\omega}{\hbar}$, et dont l'énergie propre est $E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$.

2. Au 1^{er} ordre, la théorie des perturbations donne :

$$E = E_0 + \Delta E, \quad \Delta E = \langle \psi | V | \psi \rangle$$

$$\langle \psi | V | \psi \rangle = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \frac{1}{2} m \omega^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 (e^{\lambda x^2} - 1) e^{-\beta x^2}$$

or $\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\beta x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}$ et donc

$$\frac{d}{d\beta} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\beta x^2} = - \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-\beta x^2} = \frac{d}{d\beta} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta^{3/2}}$$

d'où

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-\beta x^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta^{3/2}}$$

Alors

$$\langle \psi | V | \psi \rangle = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \frac{1}{2} m \omega^2 \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left[\frac{1}{(\beta - \lambda)^{3/2}} - \frac{1}{\beta^{3/2}} \right] = \frac{m \omega^2}{4} \left[\sqrt{\frac{\beta}{(\beta - \lambda)^3}} - \frac{1}{\beta} \right] = \frac{m \omega^2}{4} \sqrt{\frac{\beta}{(\beta - \lambda)^3}} - \frac{\hbar \omega}{4}$$

on utilise maintenant $\lambda \ll \beta$ pour faire un développement limité.

$$\sqrt{\frac{\beta}{(\beta - \lambda)^3}} = \frac{1}{\beta} \sqrt{\left(1 - \frac{\lambda}{\beta}\right)^{-3}} \approx \frac{1}{\beta} \sqrt{1 + \frac{3\lambda}{\beta}} = \frac{1}{\beta} \left(1 + \frac{3\lambda}{2\beta}\right)$$

d'où

$$\langle \psi | V | \psi \rangle = \frac{m \omega^2}{4} \sqrt{\frac{\beta}{(\beta - \lambda)^3}} - \frac{\hbar \omega}{4} \approx \frac{\hbar \omega}{4} \left(1 + \frac{3\hbar \lambda}{2m \omega}\right) - \frac{\hbar \omega}{4} = \frac{3\hbar^2 \lambda}{8m}$$

et

$$E = E_0 + \Delta E = \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{3\hbar^2 \lambda}{8m}$$

3. Théorie variationnelle : β est le paramètre variationnel et on suppose $\lambda \ll \beta$ et $\lambda \ll \frac{m \omega}{\hbar}$.

On connaît déjà $\langle \psi | V | \psi \rangle$ en fonction de β . On calcule la valeur moyenne de l'énergie cinétique sur $\psi(x)$.

$$\begin{aligned} \frac{d\psi}{dx} &= \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} (-\beta x e^{-\beta x^2/2}) \\ \frac{d^2\psi}{dx^2} &= \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} (\beta^2 x^2 - \beta) e^{-\beta x^2/2} \\ \langle \psi | T | \psi \rangle &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx (\beta x^2 - 1) e^{-\beta x^2} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \beta^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-\beta x^2} - \beta \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \beta^2 \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^3}} - \beta \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(-\frac{\beta}{2} \right) = \frac{\hbar^2 \beta}{4m} \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned}
 E(\beta) &= \frac{\hbar^2}{4m}\beta + \frac{m\omega^2}{4}\sqrt{\frac{\beta}{(\beta-\lambda)^3}} \\
 &\approx \frac{\hbar^2}{4m}\beta + \frac{m\omega^2}{4}\frac{1}{\beta}\left(1 + \frac{3\lambda}{2\beta}\right) \\
 \frac{dE(\beta)}{d\beta} &= \frac{\hbar^2}{4m} - \frac{m\omega^2}{4}\frac{1}{\beta^2} - \frac{3m\omega^2}{4}\frac{\lambda}{\beta^3} \\
 &= \frac{\hbar^2}{4m} - \frac{m\omega^2}{4\beta^2}\left(1 + \frac{3\lambda}{\beta}\right) \\
 \frac{dE}{d\beta} = 0 &\Rightarrow \frac{\hbar^2\beta^2}{m\omega^2} = \left(1 + \frac{3\lambda}{\beta}\right) \\
 \frac{\hbar\beta}{m\omega} &= \sqrt{1 + \frac{3\lambda}{\beta}} \approx 1 + \frac{3\lambda}{2\beta} \\
 \frac{\hbar}{m\omega}\beta^2 &= \beta - \frac{3\lambda}{2} = 0 \\
 \beta &= \frac{1 \pm \sqrt{1 + \frac{6\hbar\lambda}{m\omega}}}{\frac{2\hbar}{m\omega}}
 \end{aligned}$$

seule la solution avec “+” est valable, car $\beta > 0$

$$\begin{aligned}
 \beta &\approx \frac{m\omega}{2\hbar} + \frac{m\omega}{2\hbar}\left(1 + \frac{3\hbar\lambda}{m\omega}\right) = \frac{m\omega}{\hbar} + \frac{3\lambda}{2} \\
 E(\beta) &= \frac{\hbar\omega}{4} + \frac{3\hbar^2}{8m}\lambda + \frac{m\omega^2}{4}\frac{1}{\frac{m\omega}{\hbar} + \frac{3\lambda}{2}}\left(1 + \frac{3\lambda}{2\frac{m\omega}{\hbar}}\right) \\
 &= \frac{\hbar\omega}{4} + \frac{3\hbar^2\lambda}{8m} + \frac{\hbar\omega}{4}\frac{1}{1 + \frac{3\hbar\lambda}{2m\omega}}\left(1 + \frac{3\hbar\lambda}{2m\omega}\right) \\
 &\approx \frac{\hbar\omega}{4} + \frac{\hbar\omega}{4}\left(1 - \frac{3\hbar\lambda}{2m\omega}\right)\left(1 + \frac{3\hbar\lambda}{2m\omega}\right) + \frac{3\hbar^2\lambda}{8m} \\
 &= \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{3\hbar^2\lambda}{8m} - \frac{9\hbar^4\lambda^2}{16m^2\omega}
 \end{aligned}$$

ce qui est un peu mieux que la perturbation au 1^{er} ordre.

B.7 Partiel 2015

Exercice 19 : Effet Stark quantique confiné (2.5 points)

1. Le potentiel total est un potentiel à barrière infini avec un fond incliné selon une droite de pente positive $F = -eE$ ($E < 0$).
2. L’hamiltonien du système perturbé s’écrit :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}) + F\hat{x} \quad (\text{B.104})$$

Dans le cas où $F = 0$ les énergies propres de l’électron confiné sont

$$E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}, n > 0 \quad (\text{B.105})$$

et les fonctions d'onde correspondantes

$$\begin{aligned}\varphi_n(x) &= \sqrt{\frac{2}{L}} \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right), \text{ si } n \text{ est impair} \\ \varphi_n(x) &= \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right), \text{ si } n \text{ est pair}\end{aligned}$$

3. Dans le cas où $F \neq 0$, la correction d'énergie de l'état fondamental est la valeur moyenne de l'opérateur de perturbation sur les états non perturbés à savoir

$$E_1^{(1)} = \int_{-L/2}^{+L/2} \varphi_1^*(x) F x \varphi_1(x) dx = \frac{2F}{L} \int_{-L/2}^{+L/2} x \cos^2\left(\frac{\pi}{L}x\right) dx \quad (\text{B.106})$$

Directement en constatant que $x \mapsto x \cos^2(x)$ est impaire ou en intégrant par partie on trouve $E_1^{(1)} = 0$.

4. La correction d'énergie des 2 premiers états excités valent

$$\begin{aligned}E_2^{(1)} &= \frac{2F}{L} \int_{-L/2}^{+L/2} x \sin^2\left(\frac{2\pi}{L}x\right) dx \\ E_3^{(1)} &= \frac{2F}{L} \int_{-L/2}^{+L/2} x \cos^2\left(\frac{3\pi}{L}x\right) dx\end{aligned}$$

et impliquent également des intégrandes impaires et cela est en fait le cas quel que soit n donc on a simplement $E_n^{(1)} = 0$ pour tout n .

5. La correction d'énergie $E_1^{(2)}$ de l'état fondamental à l'ordre 2 implique les éléments de matrice non-nuls

$$V_{1j} = \frac{2F}{L} \int_{-L/2}^{+L/2} x \sin\left(\frac{j\pi}{L}x\right) \cos\left(\frac{\pi}{L}x\right) dx$$

seulement si j est pair. En effet dans les cas où j est impaire les éléments sont nuls par parité. Si l'on ne considère que le couplage avec le premier niveau excité à savoir $j = 2$ la correction à l'état fondamental vaut simplement

$$E_1^{(2)} = -\frac{V_{21}^* V_{21}}{E_2 - E_1} \quad (\text{B.107})$$

avec

$$V_{21} = \frac{16}{9\pi^2} F L \quad (\text{B.108})$$

en utilisant l'identité $\sin(x) \cos(x) = \sin(2x)/2$ et en intégrant par partie $x \sin(2x)$. Et donc finalement

$$E_1^{(2)} = -\frac{256}{243\pi^4} \frac{F^2 L^2}{E_1} \quad (\text{B.109})$$

6. La fonction d'onde de l'état fondamental devient asymétrique et se localise où le potentiel total est le plus faible.

Exercice 20 : Particules en interaction dans un puit de potentiel (2.5 points)

1. Les 3 états possibles sont

$$\begin{aligned}\psi_1(x_1, x_2) &= \varphi_1(x_1) \varphi_1(x_2) \\ \psi_2(x_1, x_2) &= [\varphi_1(x_1) \varphi_2(x_2) + \varphi_1(x_2) \varphi_2(x_1)] / \sqrt{2} \\ \psi_3(x_1, x_2) &= \varphi_2(x_1) \varphi_2(x_2)\end{aligned}$$

2. Les corrections d'énergie à l'ordre 1 sont données par

$$\Delta E_j^{(1)} = \langle \psi_j | \hat{V}_{\text{int}} | \psi_j \rangle \quad (\text{B.110})$$

Et en particulier en utilisant la définition de la fonction delta

$$\begin{aligned}\Delta E_1^{(1)} &= V_0 \int \psi_1^4(x_1) dx_1 \\ \Delta E_2^{(1)} &= \frac{V_0}{2} \int \psi_1^2(x_1) \psi_2^2(x_1) dx_1 \\ \Delta E_3^{(1)} &= V_0 \int \psi_2^4(x_1) dx_1\end{aligned}$$

3. Un seul état possible dans ce cas

$$\psi_1(x_1, x_2) = [\varphi_1(x_1) \varphi_2(x_2) - \varphi_1(x_2) \varphi_2(x_1)] / \sqrt{2} \quad (\text{B.111})$$

Dans ce cas la correction d'énergie

$$\Delta E_1^{(1)} = V_0 \int [\varphi_1^2(x_1) \varphi_2^2(x_1) - \varphi_1^2(x_1) \varphi_2^2(x_1)] dx_1 = 0 \quad (\text{B.112})$$

est nulle. Ceci est prévisible dans la mesure où le potentiel agit lorsque les particules sont à la même position ce qui est interdit pour une fonction d'onde impaire.

Exercice 21 : Information quantique (1 point)

Pour savoir si les modes d'emploi peuvent être distingués, il faut trouver une quantité observable qui, si mesurée, donne des valeurs moyennes différentes pour les différents modes d'emploi. Une condition nécessaire pour pouvoir distinguer deux modes d'emploi est que les matrices densité associées soient différentes. En effet, si les deux matrices densité coïncident (sur la même base), alors la mesure de n'importe quelle observable donnera les mêmes valeurs moyennes dans les deux cas. Calculons $\hat{\rho}_A$, $\hat{\rho}_B$, et $\hat{\rho}_C$.

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_A &= \frac{1}{2} (|\psi_p\rangle\langle\psi_p| + |\psi_f\rangle\langle\psi_f|) \\ &= \frac{1}{2} (|0\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 1|)\end{aligned}$$

$$\rho_A = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned}
\hat{\rho}_B &= \frac{1}{2} (|\psi_p\rangle\langle\psi_p| + |\psi_f\rangle\langle\psi_f|) \\
&= \frac{1}{4} (|0\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 1| + |0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0| \\
&\quad + |0\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 1| - |0\rangle\langle 1| - |1\rangle\langle 0|) \\
&= \frac{1}{2} (|0\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 1|)
\end{aligned}$$

$$\rho_B = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned}
\hat{\rho}_C &= \frac{1}{2} (|\psi_p\rangle\langle\psi_p| + |\psi_f\rangle\langle\psi_f|) \\
&= \frac{1}{2} \left(|0\rangle\langle 0| + \frac{1}{2} (|0\rangle + i|1\rangle) (\langle 0| - i\langle 1|) \right) \\
&= \frac{3}{4} |0\rangle\langle 0| + \frac{1}{4} |1\rangle\langle 1| - \frac{i}{4} |0\rangle\langle 1| + \frac{i}{4} |1\rangle\langle 0|
\end{aligned}$$

$$\rho_C = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 3 & -i \\ i & 1 \end{pmatrix}$$

Il est donc impossible pour Bob de distinguer A de B. Il pourra par contre distinguer C de A et B. Pour le montrer il suffit de trouver les valeurs propres de ρ_C . La simple solution du problème aux valeurs propres donne $p_C = (2 \pm \sqrt{2})/4 \simeq 0.854, 0.146$. A Bob ne reste que choisir une quantité observable qui soit de la forme

$$O_C = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

dans la base qui diagonalise ρ_C . La mesure d'une telle observable sur le mélange C donnera 85.4% des fois -1 et 14.6% des fois $+1$, alors que pour les modes d'emploi A et B, la mesure de O_C aura toujours une valeur moyenne nulle.

B.8 Partiel 2016

Exercice 22 : Impureté dans un champ cristallin (3 points) La théorie de perturbation dégénérée nous dit que la correction au premier ordre en $\hat{V}$ est donnée par la diagonalisation de la matrice :

$$M^{(1)} = \langle 3, 2, m | \hat{V} | 3, 2, m' \rangle \quad (\text{B.113})$$

où $|3, 2, m\rangle$ sont les états de l'orbitale $3d$. On peut déduire les valeurs propre à l'aide de la théorie des groupes. Nous savons que $\hat{V}$ est invariant sous toutes les opérations de T_d , autrement dit $[\hat{D}(g), \hat{V}] = 0, \forall g \in T_d$. Si on décompose le sous-espace défini par les cinq états $|3, 2, m\rangle$ en somme directe de sous-espaces invariants irréductibles de T_d , on aura simplifié la recherche des valeurs propres. De plus, si chaque $\Gamma^{(n)}$ de T_d présent dans cette décomposition intervient avec multiplicité un, on aura directement diagonalisé le problème.

1. Les états $3d$ génèrent une représentation irréductible $D^{(2)}$ de $SO(3)$. Cette représentation de dimension cinq est réductible selon le groupe T_d . Calculons donc le caractère de $D^{(2)}$ pour les opérations de T_d . On se rappelle que toutes les rotations du même angle appartiennent à la même classe d'équivalence. Nous pouvons donc toujours considérer les rotations autour de l'axe $\hat{z}$ pour lequel les matrices $D^{(2)}(\alpha, \hat{z})$ sont diagonales :

$$D^{(2)}(\alpha, \hat{z}) = \begin{pmatrix} \exp i2\alpha & & & & \\ & \exp i\alpha & & & \\ & & 1 & & \\ & & & \exp -i\alpha & \\ & & & & \exp -i2\alpha \end{pmatrix} \quad (\text{B.114})$$

Ainsi la trace de $D^{(2)}(\alpha, \hat{z})$ donne :

$$\text{Tr}(D^{(2)}(\alpha, \hat{z})) = 2 \cos(2\alpha) + 2 \cos(\alpha) + 1 \quad (\text{B.115})$$

Ainsi le caractère de C_2 est :

$$\chi(C_2) = \text{Tr}(D^{(2)}(\pi, \hat{z})) = 1, \quad (\text{B.116})$$

pour C_3 on a :

$$\chi(C_3) = \text{Tr}(D^{(2)}(2\pi/3, \hat{z})) = -1 \quad (\text{B.117})$$

et pour C_4 :

$$\chi(C_4) = \text{Tr}(D^{(2)}(\pi/2, \hat{z})) = -1 \quad (\text{B.118})$$

Puisque les orbitales $3d$ sont paires sous inversion, nous avons que la matrice associée à l'inversion est l'identité et donc :

$$\chi(\sigma_d) = \chi(\text{Inv} \cdot C_2) = \chi(C_2) = 1 \quad (\text{B.119})$$

$$\chi(S_4) = \chi(\text{Inv} \cdot C_4) = \chi(C_4) = -1. \quad (\text{B.120})$$

La table de caractère de $D^{(2)}$ sous les opérations de T_d est :

$$\begin{array}{c|c|c|c|c|c} & E & 8C_3 & 3C_2 & 6\sigma_d & 6S_4 \\ \hline D^{(2)} & 5 & -1 & 1 & 1 & -1 \end{array} \quad (\text{B.121})$$

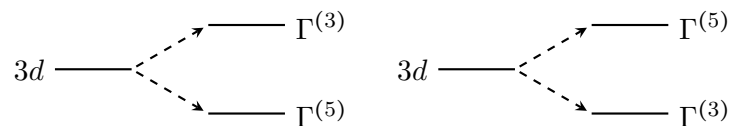
Sans même utiliser la formule pour la décomposition, on voit en s'aidant de la table de caractère de T_d que :

$$\chi(D^{(2)}) = \chi(\Gamma^{(3)}) + \chi(\Gamma^{(5)}) \quad (\text{B.122})$$

et donc que :

$$D^{(2)} = \Gamma^{(3)} \oplus \Gamma^{(5)}. \quad (\text{B.123})$$

Comme les multiplicités sont un, nous sommes sûrs que la matrice $\hat{V}$ sera diagonale dans la base qui correspond à cette décomposition et que les sous-espaces associés à $\Gamma^{(3)}$ et $\Gamma^{(5)}$ seront dégénérés. Donc les niveaux $3d$ se séparent en deux niveaux avec dégénérescence deux et trois respectivement. La théorie des groupes ne nous permet pas de savoir quel niveau a la plus basse énergie. On a deux possibilités :



2. L'opérateur de dipôle est proportionnel à $\mathbf{r} = (x, y, z)$. D'après la table de caractères, on voit que (x, y, z) génèrent la représentation irréductible $\Gamma^{(5)}$ de T_d . Il y a une seule transition à examiner, celle entre les deux niveaux dégénérés que l'on vient de trouver. Il faut donc déterminer les règles de sélection pour un élément de matrice de type :

$$\langle \Gamma^{(3)} | \Gamma^{(5)} | \Gamma^{(5)} \rangle \quad (\text{B.124})$$

Nous pouvons décomposer $\Gamma^{(3)} \otimes \Gamma^{(5)}$ en somme directe et vérifier si $\Gamma^{(5)}$ intervient.

$$\begin{array}{c|c|c|c|c|c} & E & 8C_3 & 3C_2 & 6\sigma_d & 6S_4 \\ \hline \Gamma^{(3)} \otimes \Gamma^{(5)} & 6 & 0 & -2 & 0 & 0 \end{array} \quad (\text{B.125})$$

À nouveau, sans faire de calcul, on remarque que $\chi(\Gamma^{(3)} \otimes \Gamma^{(5)}) = \chi(\Gamma^{(4)}) + \chi(\Gamma^{(5)})$ et donc $\Gamma^{(3)} \otimes \Gamma^{(5)} = \Gamma^{(4)} \oplus \Gamma^{(5)}$. Comme $\langle \Gamma^{(3)} | \Gamma^{(5)}$ et $| \Gamma^{(5)} \rangle$ font tout deux intervenir la même représentation irréductible, la transition est permise.

Exercice 23 : Oscillateur harmonique perturbé en 2-D (3 points)

1. Commençons par calculer la correction d'énergie $\Delta E^{(1)}$ à l'ordre 1 en évaluant la perturbation $\hat{V}$ sur l'état propre non-perturbé $|\psi_{00}\rangle$:

$$\Delta E^{(1)} = \langle \psi_{00} | \hat{V} | \psi_{00} \rangle \quad (\text{B.126})$$

$$= \int dx dy \phi_0^2(x) \phi_0^2(y) \lambda xy \quad (\text{B.127})$$

$$(\text{B.128})$$

$$= \lambda \left[\int dx \phi_0^2(x) x \right]^2 \quad (\text{B.129})$$

Or ϕ_0 est une fonction paire donc l'intégrande en (B.129) est une fonction impaire et alors $\Delta E^{(1)} = 0$. La correction à l'ordre 2 est donnée par :

$$\Delta E^{(2)} = \sum_{m,n} \frac{\langle \psi_{00} | \hat{V} | \psi_{mn} \rangle \langle \psi_{mn} | \hat{V} | \psi_{00} \rangle}{E_{00} - E_{mn}} \quad (\text{B.130})$$

On peut alors remarquer qu'au moins le terme associé à $m, n = 1$ apporte une contribution non-nulle puisque

$$\langle \psi_{11} | \hat{V} | \psi_{00} \rangle = \langle \psi_{00} | \hat{V} | \psi_{11} \rangle = \lambda \left[\int dx \phi_1(x) \phi_0(x) x \right]^2 \quad (\text{B.131})$$

fait intervenir une intégrande pair. On peut montrer que ce terme est en réalité le seul qui contribue à la correction. En effet ayant $\hat{x} \propto \hat{a}^\dagger + \hat{a}$, on ne peut avoir d'éléments de matrice non-nuls si $m, n > 1$.

2. Les états $|\psi_{10}\rangle$ et $|\psi_{01}\rangle$ sont dégénérés et leur énergie vaut $E_{10} = E_{01} = \epsilon_1 + \epsilon_0$. On doit donc développer une théorie des perturbations adéquate. Par parité nous avons immédiatement $\langle \psi_{11} | \hat{V} | \psi_{00} \rangle = \langle \psi_{00} | \hat{V} | \psi_{11} \rangle = 0$. D'autre part on a :

$$\begin{aligned} \langle \psi_{10} | \hat{V} | \psi_{01} \rangle &= \lambda \int dx dy \phi_1^2(x) \phi_0^2(y) xy \\ &= \lambda \int dx \sqrt{2\alpha} x^2 \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha x^2} \int dy \sqrt{2\alpha} y^2 \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha y^2} \\ &= \frac{2\lambda}{\pi} \left[\int dx \alpha x^2 e^{-\alpha x^2} \right]^2 \end{aligned}$$

Posons $\sqrt{\alpha}x := z$ alors $dx = dz/\sqrt{\alpha}$ et on doit maintenant intégrer

$$\int dx \alpha x^2 e^{-\alpha x^2} = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \int dz z^2 e^{-z^2} \quad (\text{B.132})$$

par parties pour finalement trouver

$$\langle \psi_{10} | \hat{V} | \psi_{01} \rangle = \langle \psi_{01} | \hat{V} | \psi_{10} \rangle = \frac{\lambda}{2\alpha} \quad (\text{B.133})$$

Nous avons donc la matrice de perturbation suivante

$$\hat{M}^{(1)} = \begin{pmatrix} \langle \psi_{10} | \hat{V} | \psi_{10} \rangle & \langle \psi_{10} | \hat{V} | \psi_{01} \rangle \\ \langle \psi_{01} | \hat{V} | \psi_{10} \rangle & \langle \psi_{01} | \hat{V} | \psi_{01} \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \lambda/2\alpha \\ \lambda/2\alpha & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.134})$$

Ses états propres sont

$$|\psi_{\pm}\rangle = \frac{|\psi_{10}\rangle \pm |\psi_{01}\rangle}{\sqrt{2}} \quad (\text{B.135})$$

et les valeurs propres

$$\Delta E_{\pm} = \pm \frac{\lambda}{2\alpha} \quad (\text{B.136})$$

donnent les corrections d'énergies. Ces corrections perturbatives sont d'ordre 0 en $\hat{V}$ comme attendu dans le cadre de la théorie des perturbations dégénérées.

B.9 Partiel 2017

Exercice 24 : Un potentiel 1-D attractif a toujours 1 état lié (2 points)

1. on a

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^2(x) = 1$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx A^2 e^{-2\lambda x^2} = 1$$

Posons $-2\lambda x^2 = -y^2$

$$x = \frac{y}{\sqrt{2\lambda}}$$

$$dx = \frac{dy}{\sqrt{2\lambda}}$$

alors

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dx A^2 e^{-2\lambda x^2} &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dy}{\sqrt{2\lambda}} A^2 e^{-y^2} \\ &= A^2 \sqrt{\frac{\pi}{2\lambda}} = 1 \\ \Rightarrow A &= \left(\frac{2\lambda}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} \end{aligned}$$

2. Ici, on calcule

$$\begin{aligned}\langle \psi | \hat{T}(x) | T \rangle &= \sqrt{\frac{2\lambda}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\lambda x^2} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) e^{-\lambda x^2} \\ \frac{d^2}{dx^2} e^{-\lambda x^2} &= \frac{d}{dx} \left(-2\lambda x e^{-\lambda x^2} \right) \\ &= -2\lambda e^{-\lambda x^2} + 4\lambda^2 x^2 e^{-\lambda x^2} \\ \langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle &= -\sqrt{\frac{2\lambda}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx 2\lambda \frac{\hbar^2}{2m} e^{-2\lambda x^2} + \sqrt{\frac{2\lambda}{\pi}} 4\lambda^2 \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-2\lambda x^2}\end{aligned}$$

On intègre par parties

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-2\lambda x^2} &= x \frac{e^{-2\lambda x^2}}{-4\lambda} \Big|_{-\infty}^{\infty} + \frac{1}{4\lambda} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-2\lambda x^2} \\ &= \frac{1}{4\lambda} \sqrt{\frac{\pi}{2\lambda}}\end{aligned}$$

Pour finir

$$\begin{aligned}\langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle &= \sqrt{\frac{2\lambda}{\pi}} \frac{\hbar^2}{2m} \left(-2\lambda \sqrt{\frac{\pi}{2\lambda}} + \lambda \sqrt{\frac{\pi}{2\lambda}} \right) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \lambda\end{aligned}$$

3. On a

$$\begin{aligned}I(\lambda) &= \langle \psi | \tilde{V}(x) | \psi \rangle \\ &= \sqrt{\frac{2\lambda}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx V(x) e^{-2\lambda x^2} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \lambda + I(\lambda)\end{aligned}$$

Calculons $\frac{dI}{d\lambda}$:

$$\begin{aligned}\frac{dI(\lambda)}{d\lambda} &= \frac{1}{2\sqrt{\lambda}} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx V(x) e^{-2\lambda x^2} + \sqrt{\frac{2\lambda}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx V(x) (-2x^2) e^{-2\lambda x^2} \\ &= \frac{I(\lambda)}{2\lambda} + \sqrt{\frac{2\lambda}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx V(x) (-2x^2) e^{-2\lambda x^2}\end{aligned}$$

La condition qui minimise l'énergie est simplement donnée par

$$\frac{d \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{d\lambda} = 0$$

donc

$$\frac{\hbar^2}{2m} + \frac{dI(\lambda)}{d\lambda} = 0$$

et

$$\frac{\hbar^2}{2m} + \frac{I(\lambda)}{2\lambda} + \sqrt{\frac{2\lambda}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx V(x) (-2x^2) e^{-2\lambda x^2}$$

et on peut déduire une expression pour $I(\lambda)$ comme demandé

$$I(\lambda) = 2\lambda \sqrt{\frac{2\lambda}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx V(x) 2x^2 e^{-2\lambda x^2} - 2\lambda \frac{\hbar^2}{2m}$$

On peut comprendre cette expression comme si on avait inversé la relation $\lambda = \lambda(I)$ avec I devenant le nouveau paramètre variationnel. Dans ce cas, l'expression ci-dessous est une équation implicite pour $\lambda(I)$. Remplaçons $I(\lambda)$ dans $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle &= \frac{\hbar^2}{2m} \lambda + I(\lambda) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} + 2\lambda \sqrt{\frac{2\lambda}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx V(x) 2x^2 e^{-2\lambda x^2} \end{aligned}$$

Puisque $V(x) \leq 0$ et $\lambda > 0$, cette expression est strictement plus petite que zéro. Par le principe variationnel, le vrai état fondamental aura $E_0 \leq \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle_\lambda < 0$ $\square$

Exercice 25 : Symétrie des polynômes du second degré en $\mathbb{R}^3$ (2 points)

On rappelle que $D(R)\psi(\mathbf{r}) = \psi(R^{-1}\mathbf{r})$.

1. Pour une rotation autour de l'axe $\hat{z}$, on a

$$\begin{aligned} x &\rightarrow x \cos \phi + y \sin \phi \\ y &\rightarrow x \sin \phi + y \cos \phi \end{aligned}$$

D'où :

$$\begin{aligned} x^2 &\rightarrow x^2 \cos^2 \phi + y^2 \sin^2 \phi + 2xy \cos \phi \sin \phi \\ y^2 &\rightarrow x^2 \sin^2 \phi + y^2 \cos^2 \phi - 2xy \cos \phi \sin \phi \\ z^2 &\rightarrow z^2 \\ xy &\rightarrow -x^2 \cos \phi \sin \phi + xy(\cos^2 \phi - \sin^2 \phi) + y^2 \cos \phi \sin \phi \\ xz &\rightarrow xz \cos \phi + yz \sin \phi \\ yz &\rightarrow -xz \sin \phi + yz \cos \phi \end{aligned}$$

la matrice est donc

$$D(\hat{z}, \phi) = \begin{pmatrix} c^2 & s^2 & 0 & -cs & 0 & 0 \\ s^2 & c^2 & 0 & cs & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 2cs & -2cs & 0 & c^2 - s^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -s \end{pmatrix}$$

où $c = \cos \phi$ et $s = \sin \phi$. Elle n'est pas unitaire car les ψ_j ne sont pas normés.

2. Il nous faut d'abord calculer les caractères associés à D . Puis que le caractère de $D(\hat{n}, \phi)$ ne dépend que de ϕ (pour le même ϕ tous les $D(\hat{n}, \phi)$ sont dans la même classe).

On peut utiliser la matrice obtenue au point 1. pour $\hat{n} = \hat{z}$.

$$\begin{aligned}\chi(\phi) &= 3 \cos^2 \phi - \sin^2 \phi + 2 \cos \phi + 1 \\ &= 2 \cos^2 \phi - 2 \sin^2 \phi + 1 + 2 \cos \phi + 1 \\ &= 2 \cos 2\phi + 2 \cos \phi + 2\end{aligned}$$

Il faut maintenant calculer les caractères des représentations irréductibles $D^{(l)}$ de $SO(3)$. On rappelle que :

$$D^{(l)}(\hat{n}, \phi) = e^{-i\phi \hat{n} \cdot \mathbf{L} / \hbar}$$

On peut encore utiliser $\hat{n} = \hat{z}$. Pour ce choix, on se rappelle que

$$D^{(l)}(\hat{z}, \phi) = e^{-i\phi \mathbf{L}_z / \hbar}$$

qui est diagonal sur la base $\{|l, m\rangle\}$ des états propres du moment cinétique.

$$D^{(l)}(\hat{z}, \phi) = \begin{pmatrix} e^{il\phi} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & e^{i(l-1)\phi} & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \dots & e^{-il\phi} \end{pmatrix}$$

et

$$\begin{aligned}\chi^{(l)}(\phi) &= (e^{il\phi} + e^{-il\phi}) + (e^{i(l-1)\phi} + e^{-i(l-1)\phi}) + \dots + 1 \\ &= 2 \cos(l\phi) + 2 \cos(l(-1)\phi) + \dots + 1\end{aligned}$$

On reconnaît immédiatement

$$\chi(\phi) = \chi^{(0)}(\phi) + \chi^{(2)}(\phi)$$

ce qui démontre notre thèse :

$$D = D^{(0)} \oplus D^{(2)}$$

3. Une combinaison linéaire qui est évidemment invariante sous toute rotation arbitraire est

$$p(r) = x^2 + y^2 + z^2$$

Puisque $D^{(0)}$ intervient une seule fois dans la décomposition de D , cette fonction est celle que l'on cherchait.

4. On repart de la matrice calculée au point 1 pour calculer les caractères associés aux trois classes de C_{3v} :

$$\chi(\phi) = 2 \cos(2\phi) + 2 \cos \phi + 2$$

d'où

$$\begin{aligned}\chi(E) &= 6 \\ \chi(C_3) &= \chi\left(\phi = \frac{2\pi}{3}\right) \\ &= 2 \cos\left(\frac{4\pi}{3}\right) + 2 \cos\left(\frac{2\pi}{3}\right) + 2 \\ &= 2\left(-\frac{1}{2}\right) + 2\left(-\frac{1}{2}\right) + 2 = 0\end{aligned}$$

L'opération σ_v est une rotation impropre et on ne peut plus se servir de l'expression ci-dessus pour $\chi(\phi)$. On remarque que des trois opérations, σ_v est celle correspondant à la transformation

$$\begin{aligned}x &\rightarrow -x \\y &\rightarrow y \\z &\rightarrow z\end{aligned}$$

Pour cette transformation on a

$$\begin{aligned}x^2 &\rightarrow x^2 \\y^2 &\rightarrow y^2 \\z^2 &\rightarrow z^2 \\xy &\rightarrow -xy \\xz &\rightarrow -xz \\yz &\rightarrow yz\end{aligned}$$

Donc

$$\chi(\sigma_v) = 1 + 1 + 1 - 1 - 1 + 1 = 2$$

On a, pour finir

$$\chi : 6, 0, 2$$

et, même sans utiliser la formule pour la décomposition à l'aide des caractères, on voit aisément que

$$\chi = 2\chi_2 + 2\chi_3$$

Donc

$$D = 2\Gamma_1 \oplus 2\Gamma_3$$

Exercice 26 : Oscillateur Harmonique soumis à une perturbation pulsée (2 points)

1. L'opérateur d'évolution temporelle du point de vue d'interaction, au 1^{er} ordre en $\hat{V}$ est

$$\begin{aligned}\hat{U}_I(t, t_0) &= \hat{I} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{V}_I(t_1) \\&= \hat{I} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 e^{i\hat{H}_0(t_1-t_0)/\hbar} \hat{V}(t_1) e^{-i\hat{H}_0(t_1-t_0)/\hbar}\end{aligned}$$

La probabilité qu'on recherche est donc

$$\begin{aligned}P_{0 \rightarrow 1} &= |\langle 1 | \hat{U}_I(t, t_0) | 0 \rangle|^2 \\&= \frac{\epsilon^2}{\hbar^2} - \frac{\hbar}{2m\omega} \left| \int_{t_0}^t dt_1 \exp\left(i \frac{E_1 - E_0}{\hbar} (t_1 - t_0)\right) \exp\left(-\frac{t_1^2}{\tau^2}\right) \langle 1 | (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) | 0 \rangle \right|^2\end{aligned}$$

où on a utilisé $\langle 1 | \tilde{I} | 0 \rangle = 0$.

On admet que $t_0 \rightarrow -\infty$ et on néglige la phase $\exp\left(i\frac{(E_1 - E_0)}{\hbar}t_0\right)$ dans l'intégrale, qui va donner 1, après le module au carré.

$$P_{0 \rightarrow 1} = \frac{\epsilon^2}{2m\hbar\omega} \left| \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} e^{-t^2/\tau^2} \right|^2$$

où nous avons pris $t \rightarrow +\infty$, $E_1 - E_0 = \hbar\omega$ et $\hat{a}^\dagger |0\rangle = |1\rangle$.

Il s'agit maintenant de calculer l'intégrale

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\left(\frac{t^2}{\tau^2} - i\omega t\right)\right)$$

On complète le carré :

$$\begin{aligned} \frac{t^2}{\tau^2} - i\omega t &= t^2 - i\omega t - \frac{\omega^2 \tau^2}{4} + \frac{\omega^2 \tau^2}{4} \\ &= \left(\frac{t}{\tau} - i\frac{\omega\tau}{2}\right)^2 + \frac{\omega^2 \tau^2}{4} \\ \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\left(\frac{t^2}{\tau^2} - i\omega t\right)\right) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp\left(-\frac{\omega^2 \tau^2}{4}\right) \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau} - i\frac{\omega\tau}{2}\right)^2\right) \end{aligned}$$

Un changement de variable donne

$$\begin{aligned} \frac{t}{\tau} - i\frac{\omega\tau}{2} &= x \\ \tau\left(x + i\frac{\omega\tau}{2}\right) &= t \\ \tau dx &= dt \\ \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau} - i\frac{\omega\tau}{2}\right)^2\right) &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \tau e^{-x^2} = \tau\sqrt{\pi} \end{aligned}$$

d'où

$$P_{0 \rightarrow 1} = \frac{\epsilon^2 \pi \tau^2}{2m\hbar\omega} \exp\left(-\frac{\omega^2 \tau^2}{2}\right)$$

2. Dans la limite $\omega\tau \rightarrow 0$, on a $P_{0 \rightarrow 1} = 0$, et de même dans la limite $\omega\tau \rightarrow \infty$

Dans le premier cas, la perturbation agit sur un temps très court tout en gardant la même amplitude, ce qui fait tendre l'énergie vers zéro. Dans le deuxième cas la perturbation devient quasi-stationnaire, et on ne peut donc pas faire changer l'énergie du système.

La durée τ_m qui maximise $P_{0 \rightarrow 1}$ est donnée par

$$2\tau \exp\left(-\frac{\omega^2 \tau^2}{2}\right) - \omega^2 \tau^3 \exp\left(-\frac{\omega^2 \tau^2}{2}\right) = 0$$

$$\frac{dP_{0 \rightarrow 1}}{d\tau} = 0 \qquad \omega^2 \tau^2 = 2 \qquad \tau_m = \frac{\sqrt{2}}{\omega}$$

3. Pour passer de $|0\rangle$ à $|n\rangle$, il faut appliquer n fois $\hat{a}^\dagger$. Cela n'est possible qu'à partir de l'ordre n de perturbation, puisque $\hat{V}_I^n \propto (\hat{a}^\dagger + \hat{a})^n$ et donc la perturbation contient au moins une fois $(\hat{a}^\dagger)^n$.

B.10 Partiel 2018

Exercice 27 : Levée de dégénérescence en présence d'un champ externe (3 points)

This exercice has not correction

Exercice 28 : Deux fermions dans un puits de potentiel (3 points)

This exercice has not correction

B.11 Partiel 2019

Exercice 29 : Quatre oscillateurs harmoniques couplés (3 points)

This exercice has not correction

Exercice 30 : Principe variationnel pour deux spins $1/2$ (3 points)

This exercice has not correction

Bibliographie

- [1] John S. BELL. « On the Einstein Podolsky Rosen paradox ». In : *Physics Physique Fizika* 1.3 (nov. 1964), p. 195-200. DOI : 10.1103/PhysicsPhysiqueFizika.1.195.
- [2] John S. BELL. « On the Problem of Hidden Variables in Quantum Mechanics ». In : *Rev.Mod.Phys.* 38 (1966), p. 447-452. DOI : 10.1103/RevModPhys.38.447.
- [3] N. BOHR. « Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality be Considered Complete ? » In : *Physical Review* 48.8 (oct. 1935), p. 696-702. DOI : 10.1103/PhysRev.48.696.
- [4] John F. CLAUSER et al. « Proposed Experiment to Test Local Hidden-Variable Theories ». In : *Physical Review Letters* 23.15 (oct. 1969), p. 880-884. DOI : 10.1103/PhysRevLett.23.880.
- [5] A. EINSTEIN, B. PODOLSKY et N. ROSEN. « Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality Be Considered Complete ? » In : *Physical Review* 47.10 (mai 1935), p. 777-780. ISSN : 0031-899X. DOI : 10.1103/PhysRev.47.777.
- [6] W. KOHN et L. J. SHAM. « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects ». In : *Physical Review* 140.4A (nov. 1965), A1133-A1138. ISSN : 0031-899X. DOI : 10.1103/PhysRev.140.A1133.