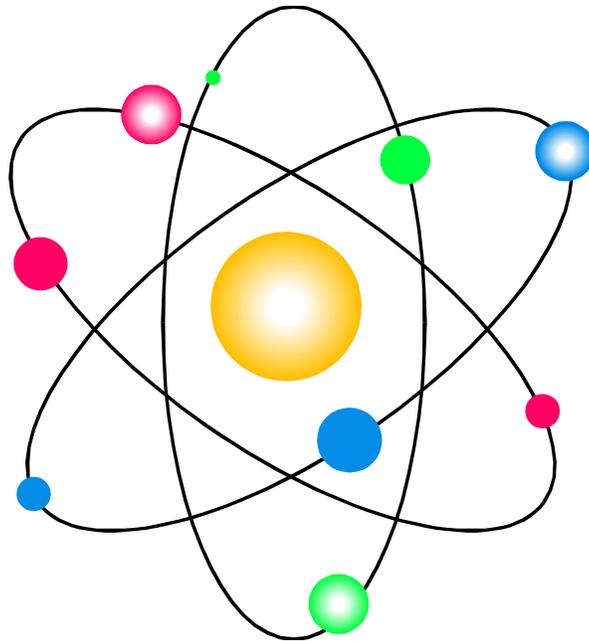
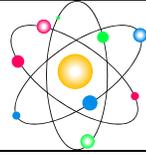




**"FICHES" DE REVISION
DU COURS DE
PHYSIQUE QUANTIQUE**



CH I - Notions Générales



1-/ Description de l'état d'un système :

A un instant donné t_0 fixé, l'état d'un système est défini par la donnée d'un ket $|\psi(t_0)\rangle$ appartenant à l'espace des états E .

Remarque : E étant un espace vectoriel, ce postulat implique un **principe de superposition** : toute combinaison linéaire de vecteurs d'état est un vecteur d'état.

2-/ Description des grandeurs physiques :

Toute grandeur physique mesurable A est décrite par un opérateur \hat{A} agissant dans E ; cet opérateur est une **observable**.

3-/ Mesure des grandeurs physiques :

a) résultats possibles

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

Remarque : une mesure de A donnera toujours une valeur réelle puisque \hat{A} est par définition **hermitique**.

b) principe de décomposition spectrale

b-1) cas d'un spectre discret non dégénéré :

Lorsqu'on mesure la grandeur physique A sur un système dans l'état $|\psi\rangle$ normé, la probabilité $P(a_n)$ d'obtenir comme résultat la valeur propre **non dégénérée** a_n de l'observable \hat{A} correspondante est : $P(a_n) = |\langle u_n | \psi \rangle|^2$ où $|u_n\rangle$ est le vecteur propre normé de \hat{A} associé à la valeur propre a_n .

b-2) cas où a_n est dégénérée : (de degré de dégénérescence g_n)

$P(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} |\langle u_n^i | \psi \rangle|^2$ où $\{|u_n^i\rangle\}$ ($i=1 \dots g_n$) est un système orthonormé de vecteurs formant une base dans le sous-espace propre E_n associé à la valeur propre a_n .

b-3) cas d'un spectre continu non dégénéré :

La probabilité $dP(\alpha)$ d'obtenir un résultat compris entre α et $\alpha + d\alpha$ vaut : $dP(\alpha) = |\langle v_\alpha | \psi \rangle|^2 d\alpha$ où $|v_\alpha\rangle$ est le vecteur propre correspondant à la valeur propre α de l'observable \hat{A} associée à A .

4-/ Réduction du paquet d'ondes :

Si la mesure de la grandeur physique A sur le système dans l'état $|\psi\rangle$ donne le résultat a_n , l'état du système immédiatement après la mesure est la projection normée $\frac{P_n|\psi\rangle}{\sqrt{\langle\psi|P_n|\psi\rangle}}$ de $|\psi\rangle$ sur le sous espace propre associé à a_n .

5-/ Evolution dans le temps :

L'évolution dans le temps du vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ est régie par l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle \quad \text{où } \hat{H}(t) \text{ est l'observable associée à l'énergie totale du système.}$$

6-/ Règles de quantification :

Pour une particule sans spin soumise à un potentiel scalaire :

* à la position $\vec{r}(x, y, z)$ de la particule est associée l'observable $\hat{R}(\hat{X}, \hat{Y}, \hat{Z})$

* à l'impulsion $\vec{p}(p_x, p_y, p_z)$ de la particule est associée l'observable $\hat{P}(\hat{P}_x, \hat{P}_y, \hat{P}_z)$

$$\text{telles que : } \begin{cases} [\hat{R}_i, \hat{R}_j] = [\hat{P}_i, \hat{P}_j] = 0 \\ [\hat{R}_i, \hat{P}_j] = i\hbar \delta_{ij} \end{cases}$$

L'observable \hat{A} qui décrit une grandeur physique A définie classiquement, s'obtient en remplaçant dans l'expression convenablement symétrisée de A , \vec{r} et \vec{p} par les observables \hat{R} et \hat{P} respectivement.

7-/ Principe de superposition et prévisions physiques :

a) Soient $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ deux états normés et orthogonaux : $\begin{cases} \langle\psi_1|\psi_1\rangle = \langle\psi_2|\psi_2\rangle = 1 \\ \langle\psi_1|\psi_2\rangle = 0 \end{cases}$

$|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ sont par exemple deux états propres d'une même observable \hat{B} associés à deux valeurs propres différentes b_1 et b_2 .

Considérons un état normé $|\psi\rangle$, superposition linéaire de $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$: $|\psi\rangle = \lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle$ ($|\lambda_1|^2 + |\lambda_2|^2 = 1$); alors la probabilité de trouver b_1 lors d'une mesure de B est $|\lambda_1|^2$, celle de trouver b_2 est $|\lambda_2|^2$.

b) Si deux observables \hat{A} et \hat{B} (correspondant à deux grandeurs physiques A et B) **commutent**

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0 \quad \text{alors } \exists \text{ une base commune } \{|\psi_n\rangle\}, \text{ soit : } \begin{cases} \hat{A}|\psi_n\rangle = \alpha_n|\psi_n\rangle \\ \hat{B}|\psi_n\rangle = \beta_n|\psi_n\rangle \end{cases}$$

Pour prédire les résultats de mesure de A et B , on développe l'état $|\psi\rangle$ du système sur la base $\{|\psi_n\rangle\}$ des états propres communs à \hat{A} et \hat{B} : $|\psi\rangle = \sum_n a_n |\psi_n\rangle$.

Si mesure(A) $\rightarrow \alpha_i$ avec la probabilité $|a_i|^2$, le système immédiatement après la mesure est dans l'état $|\psi_i\rangle$, état propre de \hat{B} . La mesure de B donnera donc β_i avec la probabilité $|a_i|^2$ et **réciroquement**.

\Rightarrow **la prédiction des résultats de mesures est alors indépendante de l'ordre des mesures.**

c) Si $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$

Il faut alors décomposer l'état $|\psi\rangle$ du système sur la base des vecteurs propres de \hat{A} ou \hat{B} selon que l'on mesure d'abord A ou B .

$$\begin{cases} \hat{A}|\psi_n\rangle = \alpha_n |\psi_n\rangle \\ \hat{B}|\Phi_n\rangle = \beta_n |\Phi_n\rangle \end{cases} \quad \text{et} \quad |\psi\rangle = \sum_n a_n |\psi_n\rangle = \sum_n b_n |\Phi_n\rangle$$

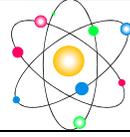
Si mesure(A) $\rightarrow \alpha_i$ avec la probabilité $|a_i|^2$, le système immédiatement après la mesure est dans l'état $|\psi_i\rangle$. Comme $|\psi_i\rangle$ n'est pas un vecteur propre de \hat{B} , il faut décomposer $|\psi_i\rangle$ sur la base $\{|\Phi_n\rangle\}$, soit : $|\psi_i\rangle = \sum_n c_n |\Phi_n\rangle$. La mesure de B donnera donc β_i avec la probabilité $|c_i|^2$ et le système, immédiatement après la mesure sera dans l'état $|\Phi_i\rangle$. Si on mesure de nouveau A , il faudra de nouveau décomposer $|\Phi_i\rangle$ sur la base $\{|\psi_n\rangle\}$.

\Rightarrow **La prédiction des résultats de mesures est donc dépendante cette fois de l'ordre des mesures.**

d) E.C.O.C.

On appelle « Ensemble Complet d'Observables qui Commutent » un ensemble minimal d'observables qui commutent deux à deux et tel que la donnée d'un jeu de leurs valeurs propres suffit à déterminer sans ambiguïté un vecteur propre unique de leur base commune de vecteurs propres.

CH II - Energie et Impulsion



1- Cas des systèmes conservatifs :

L'équation d'évolution du vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ est régie par l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle \text{ qui s'écrit en représentation } \{|r\rangle\} : i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \hat{H}(t) \psi(\vec{r}, t)$$

Lorsque le Hamiltonien \hat{H} (observable énergie totale) d'un système physique ne dépend pas **explicitement** du temps on dit que le système est **conservatif**. Dans ce cas, toutes les propriétés physiques du système qui se trouve dans un état propre de \hat{H} ne varient pas au cours du temps : les états propres de H sont appelés pour cette raison « **états stationnaires** ».

2- Résolution de l'équation de Schrödinger dans le cas d'un système conservatif

a) Si \hat{H} ne dépend pas explicitement du temps, le temps et les variables spatiales sont séparables

$$: \psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$$

b) Pour trouver $|\psi(t)\rangle$ connaissant $|\psi(t_0)\rangle$:

(i) on développe $|\psi(t_0)\rangle$ sur la base des états propres $|\varphi_{n,\tau}\rangle$ de \hat{H} . (ceux-ci forment une base) : $|\psi(t_0)\rangle = \sum_{n,\tau} C_{n,\tau}(t_0) |\varphi_{n,\tau}\rangle$ où $C_{n,\tau}(t_0) = \langle \varphi_{n,\tau} | \psi(t_0) \rangle$

(ii) on obtient alors $|\psi(t)\rangle, \forall t$, en multipliant chaque coefficient $C_{n,\tau}(t_0)$ du développement précédent par $e^{-\frac{i}{\hbar} E_n (t-t_0)}$, E_n étant la valeur propre de \hat{H} associée à l'état propre $|\varphi_{n,\tau}\rangle$ de \hat{H} : $|\psi(t)\rangle = \sum_{n,\tau} C_{n,\tau}(t_0) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n (t-t_0)} |\varphi_{n,\tau}\rangle$

Dans le cas où $|\psi(t_0)\rangle$ est lui même état propre de \hat{H} , alors : $|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n (t-t_0)} |\psi(t_0)\rangle$

$|\psi(t)\rangle$ et $|\psi(t_0)\rangle$ ne diffèrent alors que par un facteur de phase global $e^{-\frac{i}{\hbar} E_n (t-t_0)}$: ce sont des **états stationnaires**.

3- Forme particulière de \hat{H} :

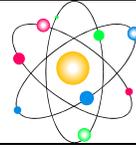
Si \hat{H} se décompose en la somme de deux Hamiltoniens $\hat{H}_1(q_1) + \hat{H}_2(q_2)$ alors : $[\hat{H}_1, \hat{H}_2] = 0$ et les variables q_1 et q_2 sont séparables. Les fonctions propres et les valeurs propres de \hat{H} sont alors telles que : $\psi(q_1, q_2) = \psi_1(q_1) \psi_2(q_2)$ et $E = E_1 + E_2$.

4- En représentation $\{|r\rangle\}$ l'opérateur impulsion \hat{P} agit comme l'opérateur $\frac{\hbar}{i} \nabla$.

L'inégalité de Heisenberg position-impulsion (dite : « relation d'incertitude ») s'écrit pour une dimension : $\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$ où Δx et Δp_x sont les écarts quadratiques moyens :

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} \text{ et } \Delta p_x = \sqrt{\langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2}$$

CH III - Equation de Schrödinger



1-/ Postulat :

L'évolution dans le temps du vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ est régie par l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle \quad (1)$$

où $\hat{H}(t)$ est l'observable associée à l'énergie totale du système.

Exemple d'une particule de masse m soumise au potentiel $V(\vec{r}, t)$

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + V(\hat{R}, t)$$

Sachant qu'en représentation $\{|r\rangle\}$ l'opérateur impulsion \hat{P} agit comme l'opérateur $\frac{\hbar}{i} \nabla$ et que l'opérateur position \hat{R} agit comme la multiplication scalaire par \vec{r} , l'équation (1) s'écrit :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t)$$

2-/ Densité et courant de probabilité (particule sans spin)

$\rho(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2$ est une densité de probabilité.

La probabilité $dP(\vec{r}, t)$ de trouver à l'instant t la particule dans le volume infinitésimal d^3r situé au point \vec{r} vaut :

$$dP(\vec{r}, t) = \rho(\vec{r}, t) d^3r$$

Il est possible de trouver un vecteur $\vec{J}(\vec{r}, t)$, courant de probabilité, conduisant à une équation de conservation locale de la probabilité, sous la forme :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}(\vec{r}, t) = 0$$

avec :
$$\vec{J}(\vec{r}, t) = \frac{\hbar}{2mi} [\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*] = \frac{1}{m} \text{Re} \left\{ \psi^* \left(\frac{\hbar}{i} \nabla \psi \right) \right\}$$

3-/ Evolution de la valeur moyenne d'une observable :

Si $|\psi(t)\rangle$ est normé, la valeur moyenne de l'observable \hat{A} à l'instant t est :

$$\langle \hat{A} \rangle(t) = \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle$$

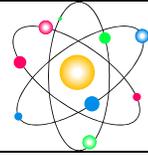
et son évolution est donnée par :

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{A}, \hat{H}(t)] \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle$$

4-/ Propriétés des solutions de l'équation de Schrödinger :

- Elles appartiennent à l'ensemble L^2 des fonctions de carré sommable et sont de classe C^2 .
- ψ et $\dot{\psi}$ sont continues au voisinage d'une discontinuité de **première espèce** du potentiel (ou : continuité de la dérivée logarithmique de ψ , souvent plus pratique).

CH IV - Oscillateur harmonique



1- Définition et importance :

* On désigne sous le nom d'oscillateur harmonique le système constitué par un point matériel de masse m , élastiquement lié à un centre, c'est-à-dire soumis à une force de rappel proportionnelle à sa distance au centre.

* Chaque fois que l'on étudie le comportement d'un système physique au voisinage d'une position d'équilibre stable, on aboutit à des équations qui, à la limite des petites oscillations, sont celles d'un oscillateur harmonique.

- Le champ électromagnétique est formellement équivalent à un ensemble d'oscillateurs harmoniques indépendants.

2- Principe du formalisme opérationnel de l'oscillateur harmonique (en mécanique quantique)

* Le hamiltonien a pour expression : $\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{X}^2$

soit en variables réduites (sans dimension) :

$$\hat{H} = \frac{\hat{H}}{\hbar\omega} = \frac{1}{2} \left[\underbrace{\left(\frac{\hat{P}}{\sqrt{m\hbar\omega}} \right)^2}_{=\hat{\hat{P}}} + \left(\underbrace{\frac{\hat{X}}{\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}}}_{=\hat{\hat{X}}} \right)^2 \right] \quad \text{avec } [\hat{\hat{X}}, \hat{\hat{P}}] = i$$

Or : $\frac{1}{\sqrt{2}}[\hat{\hat{X}} - i\hat{\hat{P}}] \frac{1}{\sqrt{2}}[\hat{\hat{X}} + i\hat{\hat{P}}] = \frac{1}{2}[\hat{\hat{X}}^2 + \hat{\hat{P}}^2 - 1] = \hat{a}^\dagger \hat{a} = \hat{N}$ (avec : $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{1}$)

$\Rightarrow \hat{H} = \hat{N} + \frac{1}{2}$ et donc $\hat{H} = \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega$. On est ramené à chercher le spectre de l'opérateur \hat{N}

* Le spectre de l'opérateur \hat{N} est constitué des entiers $n \geq 0$.

* Le spectre de \hat{H} est donc : $E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega$ (non dégénéré), état propre correspondant $|n\rangle$

* Passage d'un état à un autre : $\begin{cases} \hat{a}^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \\ \hat{a} |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \end{cases}$ où \hat{a}^\dagger et \hat{a} sont respectivement les

opérateurs création et annihilation.

* La fonction d'onde ψ_n associée à l'état stationnaire d'énergie E_n est le produit d'un polynôme d'Hermite de degré n par une gaussienne. La parité de ψ_n est $(-1)^n$

3-/ Oscillateur à deux dimensions

Dans le cas d'un mouvement à deux dimensions lorsque la force de rappel est la même selon deux directions orthogonales, l'expression du hamiltonien est :

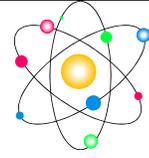
$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \hat{H}_1 = \frac{\hat{P}_X^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{X}^2 \\ \hat{H}_2 = \frac{\hat{P}_Y^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{Y}^2 \end{cases} \quad \text{alors } E_{n_x, n_y} = (n_x + n_y + 1)\hbar\omega \quad n_x, n_y \text{ entiers } \geq 0$$

$$\text{et } \psi_{n_x, n_y}(x, y) = \psi_{n_x}(x)\psi_{n_y}(y)$$

CH V - Moments cinétiques -

« orbital » noté L s'il possède un équivalent classique

« spin » noté S s'il s'agit d'un moment intrinsèque sans équivalent classique



1-/ Définition et principales propriétés :

On appelle moment cinétique \hat{J} tout ensemble de trois observables $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$ vérifiant les

relations de commutation :

$$\begin{cases} [\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar\hat{J}_z \\ [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar\hat{J}_x \\ [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar\hat{J}_y \end{cases} \quad (\text{qu'on peut résumer par } \hat{J} \wedge \hat{J} = i\hbar\hat{J})$$

Soit $\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$ l'opérateur carré scalaire du moment cinétique \hat{J} . Cet opérateur est hermitique (puisque $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$ le sont). \hat{J}^2 commute avec les composantes de \hat{J} : $[\hat{J}^2, \hat{J}] = 0$

$\Rightarrow \hat{J}^2$ et \hat{J}_z admettent un système de vecteurs propres communs $\{|k, j, m\rangle\}$, les équations aux

valeurs propres étant les suivantes :

$$\begin{cases} \hat{J}^2 |k, j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |k, j, m\rangle \\ \hat{J}_z |k, j, m\rangle = m\hbar |k, j, m\rangle \end{cases}$$

(l'indice k est nécessaire car dans le cas général, \hat{J}^2 et \hat{J}_z ne constituent pas un ECOC)

- Les seules valeurs possibles pour j sont les nombres entiers (moments orbitaux) ou demi-entiers positifs ou nul ($0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$) (spins).
- Pour une valeur fixée de j , les seules valeurs possibles pour m sont les $(2j+1)$ nombres $(-j, -j+1, \dots, j-1, j)$; m est donc entier si j est entier, demi-entier si j est demi-entier.

Remarques :

1) Au lieu d'utiliser les composantes \hat{J}_x et \hat{J}_y du moment cinétique \hat{J} , il est plus commode d'introduire les combinaisons linéaires $\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y$. On a alors $[\hat{J}^2, \hat{J}_\pm] = [\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0$ et :

$$\hat{J}_\pm |k, j, m\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |k, j, m \pm 1\rangle$$

2) En représentation $\{|r\rangle\}$ les fonctions propres de \hat{J}^2 et \hat{J}_z sont les harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta, \varphi)$.

2-/ Composition (ou addition) des moments cinétiques :

2-1/ Définition : $\hat{J} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2$ est défini comme le moment cinétique somme des moments cinétiques partiels \hat{J}_1 et \hat{J}_2

2-2/ Utilité : On connaît une base de l'espace des états constituée des vecteurs propres communs à $\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}$. Cependant \hat{J}_1 et \hat{J}_2 ne sont pas généralement des constantes du mouvement ($[\hat{H}, \hat{J}_1] \neq 0, [\hat{H}, \hat{J}_2] \neq 0$) alors que \hat{J}^2 et \hat{J}_z le sont ($[\hat{H}, \hat{J}^2] = [\hat{H}, \hat{J}_z] = 0$).

On cherche donc à construire une nouvelle base formée de vecteurs propres communs à \hat{J}^2 et \hat{J}_z à partir de la base précédente.

L'intérêt de cette nouvelle base se comprend aisément. Pour déterminer les états stationnaires du système, c'est-à-dire les états propres de \hat{H} , il est plus simple de diagonaliser la matrice représentant \hat{H} dans cette nouvelle base. En effet, comme $[\hat{H}, \hat{J}^2] = [\hat{H}, \hat{J}_z] = 0$, cette matrice se décompose en autant de blocs qu'il y a de sous-espaces propres associés aux divers ensembles de valeurs propres de \hat{J}^2 et \hat{J}_z . Sa structure (diagonale par blocs) est beaucoup plus simple que celle de la matrice représentant \hat{H} dans la base des vecteurs propres communs à $\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}$ puisque ni \hat{J}_{1z} ni \hat{J}_{2z} ne commutent en général avec \hat{H}

3-/ Les deux bases standards possibles :

a) Celle constituée des vecteurs propres communs à $\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}$: notée :

$$\{|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle\} \equiv \{|j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle\} \equiv \{|m_1, m_2\rangle\} \text{ à } j_1 \text{ et } j_2 \text{ fixés}$$

telle que :

$$\begin{cases} \hat{J}_1^2 |m_1, m_2\rangle = j_1(j_1 + 1)\hbar^2 |m_1, m_2\rangle \\ \hat{J}_{1z} |m_1, m_2\rangle = m_1\hbar |m_1, m_2\rangle \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \hat{J}_2^2 |m_1, m_2\rangle = j_2(j_2 + 1)\hbar^2 |m_1, m_2\rangle \\ \hat{J}_{2z} |m_1, m_2\rangle = m_2\hbar |m_1, m_2\rangle \end{cases}$$

b) Celle constituée des vecteurs propres communs à \hat{J}^2, \hat{J}_z : notée :

$$\{|j_1, j_2, j, m\rangle\} \equiv \{|j, m\rangle\} \text{ à } j_1 \text{ et } j_2 \text{ fixés}$$

telle que :

$$\begin{cases} \hat{J}^2 |j, m\rangle = j(j + 1)\hbar^2 |j, m\rangle \\ \hat{J}_z |j, m\rangle = m\hbar |j, m\rangle \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \hat{J}_1^2 |j, m\rangle = j_1(j_1 + 1)\hbar^2 |j, m\rangle \\ \hat{J}_2^2 |j, m\rangle = j_2(j_2 + 1)\hbar^2 |j, m\rangle \end{cases}$$

Avec : $|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2$ et $-j \leq m \leq j$ par saut d'une unité ((2j + 1) valeurs)

4-/ Passage d'une base à l'autre :

Par « injection » de la relation de fermeture de l'autre base

$$|j, m\rangle = 1|j, m\rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{+j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{+j_2} |m_1, m_2\rangle \underbrace{\langle m_1, m_2 | j, m \rangle}_{\text{coefficients de Clebsch-Gordan}} \quad \text{et réciproquement :}$$

$$|m_1, m_2\rangle = 1|m_1, m_2\rangle = \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_{m=-j}^{+j} |j, m\rangle \underbrace{\langle j, m | m_1, m_2 \rangle}_{\text{coefficients de Clebsch-Gordan}}$$

5-/ Hamiltonien d'un électron (de charge $-e$ et de masse m_e) dans un champ magnétique constant \vec{B} et un potentiel scalaire V :

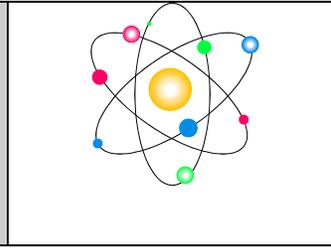
$$\vec{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m_e} - eV + \underbrace{\frac{e}{2m_e} \vec{B} \cdot (\hat{L} + 2\hat{S})}_{\text{opérateur énergie potentielle}} \quad (1)$$

$$E_{\text{pot(magnétique)}} = -\hat{M} \cdot \vec{B} = -(\hat{M}_1 + \hat{M}_2) \cdot \vec{B} \quad \text{où} \quad \begin{cases} \hat{M}_1 = g_L \frac{\mu_B}{\hbar} \hat{L} = \frac{-e}{2m_e} \hat{L} & \left(g_L = 1, \mu_B = \frac{-e\hbar}{2m_e} \right) \\ \hat{M}_2 = g_e \frac{\mu_B}{\hbar} \hat{S} = \frac{-e}{m_e} \hat{S} & \left(g_e \approx 2, \mu_B = \frac{-e\hbar}{2m_e} \right) \end{cases}$$

g_L et g_e sont les facteurs de Landé et μ_B le magnéton de Bohr $\left(\frac{q\hbar}{2m} \right)$

$$E_{\text{pot(électrique)}} = -eV \quad \text{d'où (1)}$$

CH VI - Mouvement d'un électron dans un potentiel central $V(r)$ - Atomes hydrogénoïdes



1-/ Système à deux corps - mouvement relatif :

Soit un système physique comportant deux particules de masses m_1 et m_2 de coordonnées \vec{r}_1 et \vec{r}_2 et dont l'interaction mutuelle est décrite par un potentiel $V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ ne dépendant par conséquent que de la position relative des deux particules. On peut dans ce cas distinguer le *mouvement d'ensemble* du système (mouvement du centre de masse) et le *mouvement relatif* des deux particules (mouvement d'une particule fictive de masse μ , dite réduite, telle que $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$).

2-/ Cas d'un potentiel central scalaire $V = V(r)$ (où $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$)

Atomes hydrogénoïdes :

a) définition :

Les états stationnaires d'un atome de rang Z , ionisé $(Z-1)$ fois, se déduisent immédiatement de ceux d'un atome d'hydrogène, d'où le nom d'atomes hydrogénoïdes donné à ces ions constitués d'un noyau de charge Ze et d'un électron de charge $-e$, interagissant par un potentiel coulombien en $\frac{1}{r}$.

b) Spectres énergétiques :

- continu

- discret (états liés). Les énergies sont données par $E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)^2} \times \frac{1}{n^2}$ (1)

La quantité $a = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu Z e^2}$ (2) a les dimensions d'une longueur :

$$(1) \text{ et } (2) \Rightarrow E_n = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 a}$$

Dans le cas particulier de l'atome d'hydrogène : $Z = 1, \mu \approx m_e$ (masse du noyau $\gg m_e$)

$$\begin{cases} E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV} = -\frac{E_I}{n^2} \\ a = a_0 \approx 0,5 \text{ \AA} \quad (\text{rayon de Bohr}) \end{cases}$$

L'état quantique d'un électron est caractérisé par quatre nombres quantiques :

$n (n \in \mathbb{N}^*) ; l (l \in \mathbb{N}, 0 \leq l \leq n-1) ; m (-l \leq m \leq l)$ et s (spin)

c) Nomenclature d'un état électronique : nl_j

avec : $l = 0$ état s (Sharp) ; $l = 1$ état p (Pfund) ; $l = 2$ état d (Diffuse) ; $l = 3$ état f (Fundamental)

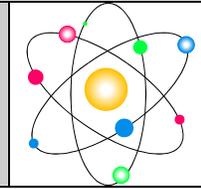
$$j = l \pm \frac{1}{2}$$

Remarque : Dans l'approximation des fonctions d'onde monoélectroniques, l'énergie d'un électron d'un atome polyélectronique dépend des nombres quantiques n et l (à cause des coefficients d'écran de Slater qui dépendent de n mais aussi de l).

Chaque électron « voit » une charge effective $Z^*(n,l)e$ du noyau, car elle est écrantée par les autres électrons.

CH VII - Systèmes de particules identiques

Principe de Pauli



1-/ Particules identiques :

Deux particules sont identiques si toutes leurs propriétés intrinsèques sont les mêmes (exemple deux électrons, deux protons etc ...) et qu'on peut, par conséquent, échanger leur rôle dans un système sans que la physique de ce système en soit changée.

⇒ Les prévisions des résultats de mesure physiques doivent être indépendantes de la numérotation de ces particules.

Symétrie des états :

Le vecteur d'état de deux particules identiques est soit symétrique soit antisymétrique par permutation des deux particules (cette permutation peut être considérée de façon équivalente comme celle de la numérotation des particules, ou celle de leurs nombres quantiques, c'est-à-dire de leur rôle dans le système).

2-/ Principe de Pauli :

- Cas de deux particules :

Toutes les particules de la nature appartiennent à l'une ou l'autre des deux classes suivantes :

- les **bosons** , pour lesquels le vecteur d'état de deux particules identiques est toujours **symétrique** par l'opération d'échange \hat{P}_{12}
- les **fermions**, pour lesquels le vecteur d'état de deux particules identiques est toujours **antisymétrique** par l'opération d'échange \hat{P}_{12} . (\hat{P}_{12} échange **toutes** les variables : d'espace et de spin)

De plus :

- Toutes les particules de **spin entier ou nul** sont des **bosons** (photons, particules α etc...).
- Toutes les particules de **spin demi-entier** sont des **fermions** (électrons, protons, neutrons, ^3He , etc...)

- Cas de N particules (**Principe de Pauli généralisé**) :

- Le vecteur d'état représentatif d'un système de N bosons identiques est **totale-ment symétrique** par rapport aux permutations de ces particules.

- Le vecteur d'état représentatif d'un système de N fermions identiques est **antisymétrique** par rapport aux permutations de deux quelconques de ces particules.

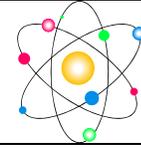
3-/ Principe d'exclusion :

Pour un système de fermions, il ne peut y avoir plus d'une particule dans un état quantique.

Conclusion :

- Ce principe permet de comprendre, en gros, comment se constituent les couches électroniques des atomes (ceci ne serait rigoureux que si l'hamiltonien d'un atome complexe se « sépare » effectivement, ce qui n'est pas le cas à cause des interactions électroniques).
- Ce principe permet de comprendre en Physique Statistique, la différence de comportement des bosons et des fermions, à basse température en particulier.
 - etc...
 -

CH VIII - Problèmes stationnaires



1- Théorie des perturbations stationnaires - Définition :

L'étude quantique des systèmes physiques **conservatifs** (c'est-à-dire dont l'hamiltonien ne dépend pas explicitement du temps) est basée sur l'équation aux valeurs propres de l'opérateur hamiltonien.

La théorie des perturbations stationnaires est une méthode d'approximation qui permet dans certains cas, d'obtenir **analytiquement** des solutions approchées de cette équation aux valeurs propres.

1-1/ Méthode et résultats de la théorie :

La théorie est applicable lorsque l'hamiltonien \hat{H} du système étudié peut être mis sous la forme

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{H}_0}_{\text{hamiltonien non perturbé}} + \underbrace{\hat{W}}_{\text{perturbation}} \quad (\hat{W} \ll \hat{H}_0)$$

1-1/ Perturbation d'un niveau non dégénéré $E_n^{(0)}$:

- -Correction au premier ordre à l'énergie :

La correction au **premier ordre** à une énergie non-dégénérée $E_n^{(0)}$ est simplement égale à la valeur moyenne du terme de perturbation W dans l'état propre non-perturbé $|\varphi_n\rangle$.

$$E_n = E_n^{(0)} + \underbrace{\langle \varphi_n | \hat{W} | \varphi_n \rangle}_{E_n^{(1)}}$$

- -Correction au premier ordre au vecteur propre :

$$|\psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle + \underbrace{\sum_{p \neq n} \frac{\langle \varphi_p | \hat{W} | \varphi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}} |\varphi_p\rangle}_{\text{correction au 1er ordre}}$$

- -Correction au second ordre à l'énergie : $E_n^{(2)} = \sum_{p \neq n} \frac{|\langle \varphi_p | \hat{W} | \varphi_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}}$

d'où, à l'ordre 2 :

$$E_n = E_n^{(0)} + \underbrace{\langle \varphi_n | \hat{W} | \varphi_n \rangle}_{E_n^{(1)}} + \underbrace{\sum_{p \neq n} \frac{|\langle \varphi_p | \hat{W} | \varphi_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}}}_{E_n^{(2)}}$$

1-2/ Perturbation d'un niveau dégénéré $E_n^{(0)}$:

La correction au premier au premier ordre de l'énergie est obtenue en diagonalisant la perturbation dans le sous-espace de dégénérescence associé à $E_n^{(0)}$. Les vecteurs propres correspondent à l'approximation d'ordre 0.

II-/ Méthode des variations :

1-/ Principe :

Il s'agit d'une méthode d'approximation applicable aux systèmes conservatifs basée sur le théorème de Ritz : « *La valeur moyenne de l'hamiltonien \hat{H} est **stationnaire** au voisinage de ses valeurs propres discrètes* ».

On choisit (en principe de façon arbitraire, en fait, en utilisant des critères physiques) une famille de kets $|\psi(\alpha)\rangle$ dépendant d'un certain nombre de paramètres (symbolisés par α).

On calcule la valeur moyenne $\langle \hat{H} \rangle(\alpha)$ de l'Hamiltonien \hat{H} dans ces états et on minimise $\langle \hat{H} \rangle(\alpha)$ par rapport aux paramètres α .

La valeur minimale ainsi obtenue constitue une approximation (par excès) du niveau fondamental E_0 du système. Les kets $|\psi(\alpha)\rangle$ sont appelés **kets d'essai** et la méthode elle-même « méthode des variations ».

2- Famille d'essai formant un sous-espace vectoriel :

On prend pour kets d'essai l'ensemble des kets appartenant à un sous-espace vectoriel F de l'ensemble des états E . Dans ce cas, la méthode des variations revient à la solution de l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien \hat{H} à l'intérieur de F et non plus dans E tout entier.

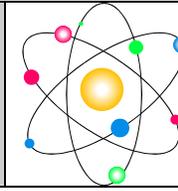
***Exemple : méthode LCAO** (méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, utilisée en physique moléculaire)*

On cherche les fonctions d'onde des électrons dans une molécule comme des combinaisons linéaires des fonctions propres associées aux divers atomes constituant la molécule, traités comme s'ils étaient isolés.

Les paramètres variationnels sont alors les coefficients de ces combinaisons linéaires :

$$|\psi\rangle = \sum_i C_i |\varphi_i\rangle$$

CH IX : METHODES D'APPROXIMATION POUR LES PROBLEMES DEPENDANT DU TEMPS



1-/ Hypothèses et position du problème

Soit un système physique d'Hamiltonien \hat{H}_0 , de valeurs propres E_n et d'états propres $|\Phi_n\rangle$.

- \hat{H}_0 ne dépend pas explicitement du temps, de sorte que ses états propres sont stationnaires.
- à $t = 0$ une perturbation $\hat{W}(t)$ est appliquée au système physique. Son hamiltonien devient alors

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{W}(t) \quad \text{avec : } \hat{W}(t) = \lambda \hat{V}(t)$$

où : λ est un paramètre réel sans dimension $\ll 1$ et $\hat{V}(t)$ une observable pouvant dépendre explicitement du temps et nulle pour $t < 0$.

- Initialement, le système est dans l'état stationnaire $|\Phi_i\rangle$ de valeur propre E_i . A partir de l'instant $t = 0$ où la perturbation est appliquée, le système évolue (puisque en général, $|\Phi_i\rangle$ n'est plus état propre de l'hamiltonien perturbé).
- On se propose de calculer la probabilité $P_{if}(t)$ de trouver à l'instant t le système dans un autre état propre $|\Phi_f\rangle$ de \hat{H}_0 . En d'autres termes, il s'agit d'étudier les transitions qui peuvent être induites par la perturbation $\hat{W}(t)$ entre les états stationnaires du système non perturbé.

2-/ Principe du calcul :

Sur $[0, t]$ le système évolue conformément à l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = [\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}(t)] |\Psi(t)\rangle \quad (1)$$

Avec $|\Psi(t=0)\rangle = |\Phi_i\rangle$ (condition initiale à $t = 0$).

La probabilité cherchée est donc égale à : $P_{if}(t) = |\langle \Phi_f | \Psi(t) \rangle|^2$

- En représentation $\{|\Phi_n\rangle\} \rightarrow |\Psi(t)\rangle = \sum_n C_n(t) |\Phi_n\rangle$ (avec $C_n(t) = \langle \Phi_n | \Psi(t) \rangle$)

et : $\langle \Phi_n | \hat{V}(t) | \Phi_k \rangle = V_{nk}(t)$; $\langle \Phi_n | \hat{H}_0 | \Phi_k \rangle = E_n \delta_{nk}$

En projetant l'équation (1) sur $|\Phi_n\rangle$ on obtient :

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_n(t) = E_n C_n(t) + \underbrace{\lambda \sum_k C_k(t) V_{nk}(t)}_{\text{terme de couplage}} \quad (2)$$

Solution de (2) :

On cherche des solutions de la forme $C_n(t) = b_n(t)e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}$ (3) où les coefficients $b_n(t)$ sont des fonctions **lentement variables avec le temps** (méthode classique dite de « la variation de la constante »).

En portant (3) dans (2) et en introduisant la pulsation de Bohr $\omega_{nk} = \frac{E_n - E_k}{\hbar}$ on obtient :

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n(t) = \lambda \sum_k e^{i\omega_{nk}t} V_{nk}(t) b_k(t) \quad (4)$$

Equations de perturbation :

On développe $b_n(t)$ en puissances de λ :

$b_n(t) = b_n^{(0)}(t) + \lambda b_n^{(1)}(t) + \lambda^2 b_n^{(2)}(t) + \dots$ soit, en reportant dans (4) et en égalant les coefficients de λ^r dans les deux membres :

d'où : $C_n^{(1)}(t) = b_n^{(1)}(t) e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}$

$$b_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{ni}t'} V_{ni}(t') dt'$$

puis : $|\Psi(t)\rangle = \sum_n C_n^{(1)}(t) |\Phi_n\rangle$ à l'ordre 1 en λ inclu.

3-/ Probabilité de transition $P_{if}(t)$:

$P_{if}(t) = |\langle \Phi_f | \Psi(t) \rangle|^2 = |C_f(t)|^2 = |b_f(t)|^2$ avec : $b_f(t) = b_f^{(0)}(t) + \lambda b_f^{(1)}(t) + \dots$

Si $|\Phi_i\rangle \neq |\Phi_f\rangle \rightarrow b_f^{(0)}(t) = 0$ et par suite :

$$P_{if}(t) = \lambda^2 |b_f^{(1)}|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} \lambda V_{fi}(t') dt' \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} W_{fi}(t') dt' \right|^2$$

$$P_{if}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} W_{fi}(t') dt' \right|^2$$

4-/ Cas particulier important : perturbation sinusoïdale ou constante couplant deux états stationnaires discrets $|\Phi_i\rangle$ et $|\Phi_f\rangle$:

Supposons que $W(t)$ soit telle que $W(t) = \lambda V(t)$, avec : $W = \lambda V$ et

$V(t) = V \sin \omega t$ (5) ou $V(t) = V \cos \omega t$ (6) où V est une observable indépendante du temps et ω une pulsation constante.

• Si on fait $\omega = 0$ dans (6) et si $t \gg \frac{1}{\omega}$ (presque $t \rightarrow \infty$) (**résonance parfaite**)

la probabilité de transition $|\Phi_i\rangle \leftrightarrow |\Phi_f\rangle$ par unité de temps pour une

• **perturbation constante** W est donnée par :

$$p_{if} = \frac{dP_{if}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |W_{fi}|^2 \delta(\omega_{fi})$$

⇒ **Deux états discrets** $|\Phi_i\rangle$ et $|\Phi_f\rangle$ **ne peuvent être couplés par une perturbation résonnante constante** que s'ils ont la même énergie ($E_i = E_f$) **et si** $W_{fi} = \langle \Phi_f | W | \Phi_i \rangle \neq 0$.

- Si $\omega \neq 0$ et si $t \gg \frac{1}{\omega}$ (pratiquement $t \rightarrow \infty$) (**résonance parfaite**)

la probabilité de transition $|\Phi_i\rangle \leftrightarrow |\Phi_f\rangle$ par unité de temps pour une :

- **perturbation sinusoïdale de pulsation constante** ω est donnée par :

$$p_{if}(\omega) = \frac{dP_{if}}{dt} = \frac{\pi}{2\hbar} |W_{fi}|^2 \delta[\hbar\omega - (E_f - E_i)] = \frac{\pi}{2\hbar} |W_{fi}|^2 \delta(\omega - \omega_{fi})$$

⇒ **Deux états discrets** $|\Phi_i\rangle$ et $|\Phi_f\rangle$ **d'énergies respectives** E_i et E_f **ne peuvent être couplés de façon résonnante par une perturbation sinusoïdale de pulsation constante** ω **que si** : $E_f = E_i + \hbar\omega$ **et si** $W_{fi} \neq 0$.

5-/ Couplage avec les états du spectre continu :

E_f appartient maintenant à une partie continue du spectre de H_0 (les états finals sont repérés par des indices continus : par exemple les trois composantes du vecteur d'onde pour une onde plane). $|\langle \Phi_f | \Psi(t) \rangle|^2$ représente **une densité de probabilité**. Les prévisions physiques relatives à une mesure donnée font alors intervenir une sommation de cette densité de probabilité sur un certain groupe d'états finals.

La probabilité par unité de temps pour qu'une **perturbation résonnante constante** induise des transitions entre un état initial discret d'énergie E_i et un état final d'un continuum, d'énergie E_f repéré par la valeur β_f d'un paramètre continu, est donnée par la **règle d'or de Fermi** :

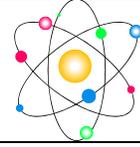
$$p(|\Phi_i\rangle \rightarrow |\beta_f, E_f\rangle) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \beta_f, E_f = E_i | \hat{W} | \Phi_i \rangle|^2 \rho(\beta_f, E_f = E_i)$$

où $\rho(\beta_f, E_f = E_i)$ est la densité d'états finals.

Dans le cas d'une perturbation résonnante sinusoïdale de pulsation constante ω , on a de la même façon :

$$p(|\Phi_i\rangle \rightarrow |\beta_f, E_f\rangle) = \frac{\pi}{2\hbar} |\langle \beta_f, E_f = E_i + \hbar\omega | \hat{W} | \Phi_i \rangle|^2 \rho(\beta_f, E_f = E_i + \hbar\omega)$$

CH X - Problèmes non stationnaires



• Rappel sur les systèmes à « deux états »

1) Valeurs propres et états propres d'un opérateur

Pour ces systèmes l'espace de Hilbert des états quantiques est à deux dimensions. Il est sous-tendu par une base orthonormée $\{|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle\}$. Tout état quantique du système considéré s'écrit

$$|\psi\rangle = \alpha|\psi_1\rangle + \beta|\psi_2\rangle \quad ; \quad |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$$

Tout opérateur linéaire est une matrice 2×2 et toute observable est de la forme

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} a & ce^{i\phi} \\ ce^{-i\phi} & b \end{pmatrix} \quad a, b, c \in \mathfrak{R}$$

Ses valeurs propres sont

$$\lambda_{\pm} = \frac{1}{2} \left(a + b \pm \sqrt{(a-b)^2 + 4c^2} \right)$$

et les vecteurs propres correspondant s'écrivent

$$\begin{cases} |\psi_+\rangle = \cos\theta|\psi_1\rangle + \sin\theta e^{-i\phi}|\psi_2\rangle \\ |\psi_-\rangle = -\sin\theta|\psi_1\rangle + \cos\theta e^{-i\phi}|\psi_2\rangle \end{cases} \quad \text{avec} \quad \tan 2\theta = \frac{2c}{a-b} \quad \left(\theta \in \left[0, \frac{\pi}{2}\right], \phi \in [0, 2\pi] \right)$$

1. Système à 2 niveaux avec perturbation indépendante du temps

Soit un système atomique avec seulement deux niveaux stationnaires $|1\rangle$ et $|2\rangle$ d'énergies $\hbar\omega_1$ et $\hbar\omega_2$ ($\omega_1 < \omega_2$). Au temps $t=0$ le système se trouve dans son état fondamental et une perturbation W ne dépendant pas du temps est « branchée ». On se propose de calculer la probabilité de trouver le système dans son état excité au temps t .

Soit \hat{H} le Hamiltonien du système non perturbé avec $\hat{H}|1\rangle = \hbar\omega_1|1\rangle$ et $\hat{H}|2\rangle = \hbar\omega_2|2\rangle$ (1)

définissant ses deux états stationnaires.

L'équation de Schrödinger régissant l'évolution de l'état du système sous l'effet de la perturbation s'écrit :

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = (\hat{H} + \hat{W}) |\psi(t)\rangle \quad (2)$$

On cherche une solution en termes d'états stationnaires :

$$|\psi(t)\rangle = c_1(t) e^{-i\omega_1 t} |1\rangle + c_2(t) e^{-i\omega_2 t} |2\rangle \quad (3)$$

Il doit être possible de construire la solution **exacte** puisque $\{|1\rangle, |2\rangle\}$ forme une base complète orthonormée suivant laquelle $|\psi(t)\rangle$ est développé avec des coefficients dépendant du temps.

Reste à déterminer ces coefficients compte tenu des conditions initiales

$$c_1(0) = 1 \quad , \quad c_2(0) = 0 \quad (4)$$

On injecte (3) dans (2) et on projette l'équation obtenue sur chacun des vecteurs de la base. On obtient le système d'équations différentielles suivant :

$$\begin{cases} -\frac{\hbar}{i} \dot{c}_1(t) e^{-i\omega_1 t} = \langle 1 | \hat{W} | 1 \rangle c_1(t) e^{-i\omega_1 t} + \langle 1 | \hat{W} | 2 \rangle c_2(t) e^{-i\omega_2 t} \\ -\frac{\hbar}{i} \dot{c}_2(t) e^{-i\omega_2 t} = \langle 2 | \hat{W} | 1 \rangle c_1(t) e^{-i\omega_1 t} + \langle 2 | \hat{W} | 2 \rangle c_2(t) e^{-i\omega_2 t} \end{cases} \quad (5)$$

Posons $\langle \mu | \hat{W} | \nu \rangle = W_{\nu\mu}$, \hat{W} étant hermitique, $W_{11}, W_{22} \in \mathbb{R}$ et $W_{12} = W_{21}^*$.

(Attention à la notation qui peut paraître inhabituelle) : $\hat{W} = \begin{pmatrix} W_{11} & W_{21} \\ W_{12} & W_{22} \end{pmatrix}$

Posons $\omega_0 = \omega_2 - \omega_1$ (6)

(5) s'écrit alors

$$\begin{cases} i\hbar \dot{c}_1(t) = W_{11} c_1(t) + W_{21} e^{-i\omega_0 t} c_2(t) \\ i\hbar \dot{c}_2(t) = W_{12} e^{-i\omega_0 t} c_1(t) + W_{22} c_2(t) \end{cases} \quad (7)$$

Effectuons le changement de variables

$$\begin{cases} c_1(t) = A e^{-i\omega t} \\ c_2(t) = B e^{-i(\omega - \omega_0)t} \end{cases} \quad (8)$$

(7) devient un système linéaire homogène à coefficients constants

$$\begin{cases} (W_{11} - \hbar\omega) A + W_{21} B = 0 \\ W_{12} A + (W_{22} - \hbar\omega + \hbar\omega_0) B = 0 \end{cases}$$

Qui admet une solution non triviale si son déterminant est nul

$$\begin{vmatrix} W_{11} - \hbar\omega & W_{21} \\ W_{12} & W_{22} - \hbar(\omega - \omega_0) \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \omega_{I,II} = \frac{W_{11}}{\hbar} + \frac{1}{2} \gamma \pm \sigma \quad (9)$$

Avec $\begin{cases} \hbar\gamma = W_{22} - W_{11} + \hbar\omega_0 \\ \hbar\sigma = \sqrt{\frac{1}{4} \gamma^2 + |W_{12}|^2} \end{cases} \quad (10)$

On obtient alors

$$B_{I,II} = \frac{\hbar\omega_{I,II} - W_{11}}{W_{21}} A_{I,II} \quad (11)$$

Et donc d'après (8) et (11) :

$$\begin{cases} c_1(t) = A_I e^{-i\omega_I t} + A_{II} e^{-i\omega_{II} t} \\ c_2(t) = \frac{1}{W_{21}} e^{i\omega_I t} (\hbar\omega_I - W_{11}) A_I e^{-i\omega_I t} + (\hbar\omega_{II} - W_{11}) A_{II} e^{-i\omega_{II} t} \end{cases}$$

Les conditions initiales permettent de déterminer A_I et A_{II}

D'où, après un calcul élémentaire :

$$\begin{cases} c_1(t) = \exp\left[-i\left(\frac{W_{11}}{\hbar} + \frac{1}{2}\gamma\right)t\right] \left[\cos \sigma t + i \frac{\gamma}{2\sigma} \sin \sigma t \right] \\ c_2(t) = -i \frac{W_{12}}{\hbar\sigma} \exp\left[-i\left(\frac{W_{11}}{\hbar} + \frac{1}{2}\gamma - \omega_0\right)t\right] \sin \sigma t \end{cases} \quad (12)$$

La probabilité de trouver le système dans l'état excité au temps t est donc :

$$|c_2(t)|^2 = \frac{|W_{12}|^2}{\hbar^2 \sigma^2} \sin^2 \sigma t = \frac{4|W_{12}|^2}{(\hbar\gamma)^2 + 4|W_{12}|^2} \sin^2 \sigma t$$

Les termes diagonaux de la perturbation se « cachent » dans l'expression de γ !

La probabilité de trouver de nouveau au temps t le système dans son état fondamental est :

$$|c_1(t)|^2 = \cos^2 \sigma t + \left(\frac{\gamma}{2\sigma}\right)^2 \sin^2 \sigma t = 1 - \frac{4|W_{12}|^2}{(\hbar\gamma)^2 + 4|W_{12}|^2} \sin^2 \sigma t$$

Le système oscille entre les deux niveaux avec la période temporelle $\tau = \frac{\pi}{\sigma}$.

2. Perturbation périodique d'un système à 2 niveaux

L'équation de Schrödinger s'écrit maintenant $-\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = (\hat{H} + \hat{W} \cos \omega t) |\psi(t)\rangle$

De la même façon, on développe $|\psi(t)\rangle$ sur la base $\{|1\rangle, |2\rangle\}$

$$|\psi(t)\rangle = c_1(t) e^{-i\omega_I t} |1\rangle + c_2(t) e^{-i\omega_{II} t} |2\rangle$$

Les conditions initiales sont : $|\psi(0)\rangle = |1\rangle$ ou : $\begin{cases} c_1(0) = 1 \\ c_2(0) = 0 \end{cases}$ et on projette $|\psi(t)\rangle$ sur les vecteurs de

la base. On obtient le système d'équations différentielles suivant, vérifié par les coefficients c_1 et c_2 :

$$\begin{cases} -\frac{\hbar}{i} \dot{c}_1(t) e^{-i\omega_I t} = \cos \omega t \left[\langle 1 | \hat{W} | 1 \rangle c_1(t) e^{-i\omega_I t} + \langle 1 | \hat{W} | 2 \rangle c_2(t) e^{-i\omega_{II} t} \right] \\ -\frac{\hbar}{i} \dot{c}_2(t) e^{-i\omega_{II} t} = \cos \omega t \left[\langle 2 | \hat{W} | 1 \rangle c_1(t) e^{-i\omega_I t} + \langle 2 | \hat{W} | 2 \rangle c_2(t) e^{-i\omega_{II} t} \right] \end{cases}$$

Posons $\begin{cases} \omega_0 = \omega_2 - \omega_1 \text{ (pulsation de Bohr de la transition)} \\ \delta\omega = \omega - \omega_0 \text{ désaccord à la résonance ou detuning} \end{cases}$

On suppose que $|\delta\omega| \ll \omega_0$.

Le système précédent s'écrit :

$$\begin{cases} i\dot{c}_1(t) = \frac{1}{2\hbar} \left[W_{11} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) c_1(t) + W_{21} (e^{i\delta\omega t} + e^{-i(\omega+\omega_0)t}) c_2(t) \right] \\ i\dot{c}_2(t) = \frac{1}{2\hbar} \left[W_{12} (e^{i\delta\omega t} + e^{-i(\omega+\omega_0)t}) (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) c_1(t) + W_{22} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) c_2(t) \right] \end{cases}$$

En moyenne, sur un intervalle de temps $\frac{2\pi}{\omega}$, les contributions des hautes fréquences angulaires sont nulles.

Cela revient à remplacer c_1 et c_2 par $C_\mu(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{t-\tau}^{t+\tau} dt' c_\mu(t')$ avec $\tau = \frac{\pi}{\omega}$, $\mu = 1, 2$.

Ceci constitue ce que l'on appelle : « **l'approximation résonnante** ».

Dans le cadre de cette approximation, le système précédent s'écrit :

$$\begin{cases} i\dot{C}_1(t) = \frac{1}{2\hbar} W_{21} e^{i\delta\omega t} C_2 \\ i\dot{C}_2(t) = \frac{1}{2\hbar} W_{21} e^{-i\delta\omega t} C_1 \end{cases} \quad (1)$$

Soit en différentiant :

$$\begin{cases} \ddot{C}_1(t) - i\delta\omega\dot{C}_1(t) + \frac{1}{4}\Omega^2 C_1(t) = 0 \\ \ddot{C}_2(t) + i\delta\omega\dot{C}_2(t) + \frac{1}{4}\Omega^2 C_2(t) = 0 \end{cases} \quad \text{où } \Omega^2 = \frac{W_{21}W_{12}}{\hbar^2} = \frac{|W_{12}|^2}{\hbar^2}$$

Posons $\Omega_R = \sqrt{\Omega^2 + (\delta\omega)^2}$ (pulsation de Rabi généralisée).

On obtient par intégration du système précédent :

$$\begin{cases} C_1(t) = e^{i\frac{\delta\omega}{2}t} \left(\cos \frac{\Omega_R t}{2} + A \sin \frac{\Omega_R t}{2} \right) \\ C_2(t) = e^{-i\frac{\delta\omega}{2}t} \left(B \sin \frac{\Omega_R t}{2} \right) \end{cases}$$

Où les constantes d'intégration A et B sont calculables à partir de (1) :

$$A = -i \frac{\delta\omega}{\Omega_R} \quad \text{et} \quad B = -i \frac{W_{12}}{\hbar\Omega_R}$$

La probabilité de trouver le système dans l'état excité à la date t est donc :

$$P_{|2\rangle}(t) = |C_2|^2 = \frac{\Omega}{\Omega^2 + (\delta\omega)^2} \sin^2 \frac{\Omega_R t}{2}$$

Et celle de le trouver à nouveau dans l'état fondamental est :

$$P_{|1\rangle}(t) = \cos^2 \frac{\Omega_R t}{2} + \frac{(\delta\omega)^2}{\Omega^2 + (\delta\omega)^2} \sin^2 \frac{\Omega_R t}{2}$$

L'excitation est un processus typique de résonance. Aux temps $t_n = n \frac{2\pi}{\Omega_R}$ ($n = 1, 2, 3, \dots$), le système est de nouveau dans son état fondamental.

3. Méthode de perturbation de Dirac

Soit un système atomique ayant des états stationnaires *non dégénérés* $|\psi_k\rangle$. On suppose qu'il se trouve dans son état fondamental au temps $t = 0$ et qu'une perturbation (*dépendant ou non du temps*) est branchée, induisant des transitions vers les autres états $|\psi_l\rangle$.

On se propose de calculer la probabilité de trouver le système, après branchement de la perturbation au temps t , dans un état $|\psi(l)\rangle$. La perturbation est supposée petite.

Les états non perturbés satisfont l'équation de Schrödinger

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dt} |\psi_k\rangle = \hat{H} |\psi_k\rangle \text{ avec } |\psi_k\rangle = |k\rangle e^{-i\omega_k t}, \quad E_k = \hbar\omega_k \text{ et } \langle l|k\rangle = \delta_{kl} \quad (1)$$

Après branchement de la perturbation \hat{W} on a l'équation d'évolution

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dt} |\psi\rangle = (\hat{H} + \hat{W}) |\psi\rangle \quad (2)$$

Avec un état $|\psi\rangle$ qui peut être développé sur la base des états propres de \hat{H}

$$|\psi\rangle = \sum_k a_k(t) |\psi_k\rangle \text{ avec } \sum_k |a_k(t)|^2 = 1 \quad (3)$$

Chaque $|a_k(t)|^2$ est la probabilité de trouver le système dans l'état $|\psi_k\rangle$ au temps t . On introduit la somme (3) dans l'équation différentielle (2). On trouve :

$$-\frac{\hbar}{i} \sum_k (\dot{a}_k(t) - i\omega_k a_k(t)) |\psi_k\rangle = \sum_k (\hbar\omega_k + \hat{W}) a_k(t) |\psi_k\rangle$$

Soit en projetant sur $|l\rangle$ et en faisant usage de la relation $\langle l|k\rangle = \delta_{kl}$

$$\dot{a}_l(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_k e^{-i(\omega_k - \omega_l)t} \langle l|\hat{W}|k\rangle a_k(t) \quad (4)$$

Jusqu'ici rien n'a été négligé dans cette équation. Il est à noter le fait que le taux de transition de chaque état $|l\rangle$ dépend de tous les états du système combinés avec $|l\rangle$ sous l'action de la

perturbation. C'est naturellement une conséquence de $\sum_k |a_k(t)|^2 = 1$. Si un coefficient $a_l(t)$ est changé, les autres coefficients sont liés et changent de façon que la somme reste constante.

Si la perturbation est petite on peut en première approximation insérer dans le membre de droite de (4) la valeur initiale

$$a_k(0) = \delta_{k0} \quad (5)$$

Alors, le jeu des équations (4) devient pour $l \neq 0$:

$$\dot{a}_l(t) = -\frac{i}{\hbar} e^{-i(\omega_0 - \omega_l)t} \langle l | \hat{W} | 0 \rangle$$

Et par intégration de cette dernière équation on obtient :

$$a_l(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \langle l | \hat{W} | 0 \rangle e^{-i(\omega_0 - \omega_l)t'} \quad (6)$$

Notre approximation est valide si $|\langle l | \hat{W} | 0 \rangle| \frac{t}{\hbar} \ll 1 \Leftrightarrow (\omega_l - \omega_0)t \ll \frac{\hbar(\omega_l - \omega_0)}{|\langle l | \hat{W} | 0 \rangle|}$

Perturbation périodique – Résonance

Soit une perturbation $\hat{W}(t) = \hat{w}e^{-i\omega t} + \hat{w}^\dagger e^{i\omega t}$ (1) (*dite du champ tournant*). On se propose de discuter la résonance d'absorption et l'effet d'une largeur finie en fréquence du champ d'irradiation sur les transitions.

Injectons (1) dans (6). Au premier ordre des perturbations, on obtient après intégration :

$$a_l(t) = -\frac{i}{\hbar} \left\{ \langle l | \hat{w} | 0 \rangle \frac{e^{i(\omega_l - \omega_0 - \omega)t} - 1}{i(\omega_l - \omega_0 - \omega)} + \langle l | \hat{w}^\dagger | 0 \rangle \frac{e^{i(\omega_l - \omega_0 + \omega)t} - 1}{i(\omega_l - \omega_0 + \omega)} \right\} \quad (2)$$

L'énergie d'excitation $E_{ex} = \hbar(\omega_l - \omega_0)$ devant être positive, le premier terme est résonnant si $\hbar\omega = E_{ex}$ alors que le second terme n'est jamais résonnant. Par conséquent, si la condition de Bohr $\omega = \omega_l - \omega_0$ (3) est satisfaite, le système peut absorber de l'énergie du champ alternatif appliqué.

$$|a_l(t)|^2 = \frac{4}{\hbar^2} |\langle l | \hat{w} | 0 \rangle|^2 \frac{\sin^2 \frac{(\omega_l - \omega_0 - \omega)t}{2}}{(\omega_l - \omega_0 - \omega)^2}$$

Cette formule doit être corrigée pour tenir compte de la largeur finie en fréquence du champ d'irradiation. Soit $\rho(\omega)d\omega$ son intensité entre ω et $\omega + d\omega$. On a alors :

$$|a_l(t)|^2 = \int d\omega \rho(\omega) \frac{4}{\hbar^2} |\langle l | \hat{w} | 0 \rangle|^2 \frac{\sin^2 \frac{(\omega_l - \omega_0 - \omega)t}{2}}{(\omega_l - \omega_0 - \omega)^2}$$

Ou en posant $\frac{(\omega_l - \omega_0 - \omega)t}{2} = x$:

$$|a_l(t)|^2 = 2t \int dx \rho \left(\omega_l - \omega_0 + \frac{2x}{t} \right) \left| \langle l | \frac{\hat{w}}{\hbar} | 0 \rangle \right|^2 \frac{\sin^2 x}{x^2}$$

Le facteur $\frac{\sin^2 x}{x^2}$ a un maximum prononcé en $x = 0$ et décroît rapidement de part et d'autre, si bien

que $|x| < \pi$ apporte la contribution principale à l'intégrale $\int dx \frac{\sin^2 x}{x^2} = \pi$

Pour cette valeur de x on a $\left| \frac{2x}{t} \right| < \left| \frac{2\pi}{t} \right|$, or on doit avoir $|\langle l | \hat{w} | 0 \rangle| \ll \frac{\hbar}{t}$ et puisque cet élément de matrice doit usuellement être petit comparé à l'énergie d'excitation, on trouve que l'argument de ρ doit être remplacé simplement par $\omega_l - \omega_0$. Un argument similaire est obtenu pour l'élément de matrice qui peut être traité comme une constante, indépendante de x . Si bien que :

$$|a_l(t)|^2 \approx 2\pi t \left| \langle l | \frac{\hat{w}}{\hbar} | 0 \rangle \right|^2 \rho(\omega - \omega_0) \quad (3)$$

La probabilité de trouver le système dans un état $|l\rangle$ quelconque croît proportionnellement au temps. On définit la probabilité de transition par :

$$P_{|l\rangle}(t) = \frac{1}{t} |a_l(t)|^2 \quad (4)$$

Indépendamment du temps :

$$P_{|l\rangle}(t) = 2\pi \left| \langle l | \frac{\hat{w}}{\hbar} | 0 \rangle \right|^2 \rho(\omega - \omega_0) \quad (5)$$

Ce résultat montre une grande similarité avec la « règle d'or de Fermi ».

• Rappel concernant le développement en perturbation

Les 3 représentations :

- Soit $|\psi_S(t_0)\rangle$ un vecteur d'état en **représentation de Schrödinger**, i.e. son évolution dans le temps est régie par l'équation de Schrödinger. La représentation de Schrödinger emploie une transformation unitaire **ACTIVE** :

$$|\psi_S(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\psi_S(t_0)\rangle = \hat{U}^\dagger(t_0, t) |\psi_S(t_0)\rangle$$

où $\hat{U}(t, t_0)$ est l'opérateur d'évolution.

Le vecteur est transformé mais tous les opérateurs sont constants dans le temps (à moins qu'ils ne dépendent **EXPLICITEMENT** du temps). Les vecteurs de base sont inchangés. Les opérateurs sont définis par leur action sur les vecteurs de base.

- La **représentation de Heisenberg** utilise une transformation unitaire équivalente mais **PASSIVE**. Le vecteur d'état est constant :

$$|\psi_H\rangle = |\psi_S(t_0)\rangle = \hat{U}(t_0, t) |\psi_S(t)\rangle = \hat{U}^\dagger(t, t_0) |\psi_S(t)\rangle$$

Les vecteurs de base sont modifiés et par conséquent, les opérateurs aussi. L'opérateur $\hat{A}_H(t)$ (dans la nouvelle base) s'exprime en fonction de $\hat{A}_S(t)$ (dans l'ancienne base) par la relation :

$$\hat{A}_H(t) = \hat{U}(t_0, t) \hat{A}_S(t) \hat{U}^\dagger(t_0, t) = \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{A}_S(t) \hat{U}(t, t_0)$$

Passage d'une représentation à l'autre :

La représentation de Heisenberg est obtenue par une transformation unitaire, pour tout instant t , à partir de la représentation de Schrödinger :

$$|\psi_H\rangle = \hat{U}(t_0, t) |\psi_S(t)\rangle = \hat{U}^\dagger(t, t_0) |\psi_S(t)\rangle = |\psi_S(t_0)\rangle$$

Les éléments de matrice de tout opérateur \hat{A} sont indépendants de la représentation.

$$\begin{aligned} \langle \psi_S(t) | \hat{A}_S(t) | \Phi_S(t) \rangle &= \langle \psi_S(t) | \hat{U}(t, t_0) \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{A}_S(t) \hat{U}(t, t_0) \hat{U}^\dagger(t, t_0) | \Phi_S(t) \rangle \\ &= \langle \psi_H | \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{A}_S(t) \hat{U}(t, t_0) | \Phi_H \rangle = \langle \psi_H | \hat{A}_H(t) | \Phi_H \rangle \end{aligned}$$

Les prédictions de la mécanique quantique sont indépendantes de la représentation.

• La représentation d'interaction (dite : intermédiaire)

Supposons que le Hamiltonien d'un système quelconque soit $\hat{H}_{0S}(t)$ (en représentation de Schrödinger) et l'opérateur (unitaire) d'évolution correspondant, soit $\hat{U}_0(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{0S}(t-t_0)}$. Nous avons :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}_0(t, t_0) = \hat{H}_{0S}(t) \hat{U}_0(t, t_0) \text{ avec } \hat{U}_0(t_0, t_0) = \hat{I} \text{ et } \hat{U}_0(t, t_0) \hat{U}_0^\dagger(t, t_0) = \hat{I} \quad (1)$$

Supposons maintenant que le système soit perturbé de telle façon que son Hamiltonien devienne $\hat{H}_S(t) = \hat{H}_{0S}(t) + \hat{W}_S(t)$. Pour un tel système, le vecteur d'état en représentation d'interaction, $|\psi_I(t)\rangle$ est défini à partir du vecteur d'état en représentation de Schrödinger par :

$$\boxed{|\psi_I(t)\rangle = \hat{U}_0^\dagger(t, t_0) |\psi_S(t)\rangle}$$

Comment évolue $|\psi_I(t)\rangle$?

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |\psi_I(t)\rangle &= i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}_0^\dagger(t, t_0) |\psi_S(t)\rangle = i\hbar \left[\left(\frac{d}{dt} \hat{U}_0^\dagger(t, t_0) \right) |\psi_S(t)\rangle + \hat{U}_0^\dagger(t, t_0) \frac{d}{dt} |\psi_S(t)\rangle \right] \\ &= -\hat{U}_0^\dagger(t, t_0) \hat{H}_{0S}(t) |\psi_S(t)\rangle + \hat{U}_0^\dagger(t, t_0) \hat{H}_S(t) |\psi_S(t)\rangle \end{aligned}$$

(où nous avons utilisé $(1)^\dagger = -i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}_0^\dagger(t, t_0) = \hat{U}_0^\dagger(t, t_0) \hat{H}_0(t)$)

Nous pouvons maintenant écrire :

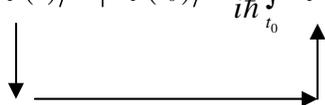
$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi_I(t)\rangle = \underbrace{-\hat{U}_0^\dagger \hat{H}_{0S}(t) \hat{U}_0}_{\hat{H}_{0I}(t)} \underbrace{\hat{U}_0^\dagger |\psi_S(t)\rangle}_{|\psi_I(t)\rangle} + \underbrace{\hat{U}_0^\dagger \hat{H}_S(t) \hat{U}_0}_{\hat{H}_I(t)} \underbrace{\hat{U}_0^\dagger |\psi_S(t)\rangle}_{|\psi_I(t)\rangle}$$

$$= -H_{0I}(t)|\psi_I(t)\rangle + \left[\underbrace{H_{0I}(t) + W_I(t)}_{\hat{H}_I(t)} \right] |\psi_I(t)\rangle = W_I(t)|\psi_I(t)\rangle$$

c'est-à-dire :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi_I(t)\rangle = \hat{W}_I(t) |\psi_I(t)\rangle$$

qu'on peut encore écrire sous la forme d'une équation intégrale :

$$\begin{aligned} d|\psi_I(t)\rangle &= \frac{1}{i\hbar} \hat{W}_I(t) |\psi_I(t)\rangle dt \\ \int_{t_0}^t d|\psi_I(t')\rangle &= \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t \hat{W}_I(t') |\psi_I(t')\rangle dt' \\ |\psi_I(t)\rangle &= |\psi_I(t_0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t \hat{W}_I(t') |\psi_I(t')\rangle dt' \end{aligned}$$


équation intégrale qui peut être **résolue par itérations.**

Le ket $|\psi_I(t)\rangle$ peut alors être développé en série de puissances de la forme :

$$|\psi_I(t)\rangle = \left\{ I + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \hat{W}_I(t') + \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{t_0}^t dt' \hat{W}_I(t') \int_{t_0}^{t'} dt'' \hat{W}_I(t'') + \dots \right\} |\psi_I(t_0)\rangle$$

La représentation d'interaction assigne une dépendance en temps aux vecteurs et aux opérateurs.

Quand doit-on utiliser la représentation d'interaction ?

La représentation d'interaction est souvent utilisée lorsque \hat{H}_{0S} est indépendant du temps et $\hat{W}_S(t)$ une petite correction par rapport à \hat{H}_{0S} . Supposons que le problème gouverné par \hat{H}_{0S} ait déjà été résolu, soit exactement, soit de façon approchée. Supposons que $\hat{W}_S(t) = 0$ pour $t \leq 0$. Alors $|\psi_I(0)\rangle = |\psi_S(0)\rangle$. En négligeant les termes d'ordre supérieur, à 1, nous avons :

$$|\psi_I(t)\rangle = |\psi_I(0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \hat{W}_I(t') |\psi_I(0)\rangle dt'$$

avec $\hat{W}_I(t) = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \hat{W}_S(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t}$

Soit $\{|n\rangle\}$ une base propre orthonormée de \hat{H}_0 et soit $|m\rangle$ l'état du système à $t = 0$, i.e. $|\psi_I(0)\rangle = |m\rangle$. Nous avons : $\hat{H}_0 |m\rangle = E_m |m\rangle$.

La probabilité $P(E_k, t)$ de trouver le système dans l'état propre $|k\rangle$ de \hat{H}_0 à l'instant t , i.e. la probabilité de trouver la valeur propre E_k , est $|\langle k | \psi_I(t) \rangle|^2$ (les prédictions en mécanique quantique sont indépendantes de la représentation).

$$\langle k | \psi_I(t) \rangle = \langle k | m \rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle k | \hat{W}_I(t') | m \rangle dt' = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{\frac{i}{\hbar}(E_k - E_m)t'} \langle k | \hat{W}_S(t') | m \rangle dt'$$

avec $\langle k | m \rangle = 0$. Nous avons donc :

$$P(E_k, t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{\frac{i}{\hbar}(E_k - E_m)t'} \langle k | \hat{W}_S(t') | m \rangle dt' \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{km}t'} \langle k | \hat{W}_S(t') | m \rangle dt' \right|^2$$

où $\omega_{km} = \frac{E_k - E_m}{\hbar}$ est la pulsation de Bohr de la transition $|k\rangle \leftrightarrow |m\rangle$.

C'est le résultat au **premier ordre**, de la théorie des perturbations dépendant du temps. $P(E_k, t)$ est la probabilité de transition $|k\rangle \leftrightarrow |m\rangle$ pour une durée t de l'interaction.

Si t est la durée de la perturbation « branchée » à l'origine $t = 0$ alors :

$$\int_0^t e^{i\omega_{km}t'} \langle k | \hat{W}_S(t') | m \rangle dt' = \int_0^\infty e^{i\omega_{km}t'} \langle k | \hat{W}_S(t') | m \rangle dt'$$

Et, au facteur $\frac{1}{\hbar^2}$ près, la probabilité au premier ordre est le module au carré de la transformée de Fourier de l'élément de matrice de la perturbation, transformée de Fourier prise pour la pulsation de Bohr $\omega_{km} = \frac{E_k - E_m}{\hbar}$ de la transition considérée.

Si $\hat{W}_S(t)$ est indépendant du temps, i.e., un terme petit **et constant** est ajouté au temps $t = 0$ à l'Hamiltonien, alors :

$$P(E_k, t) = \frac{1}{\hbar^2} |\langle k | \hat{W}_S | m \rangle|^2 \left| \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(E_k - E_m)t} - 1}{\frac{i}{\hbar}(E_k - E_m)} \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} |\langle k | \hat{W}_S | m \rangle|^2 \left| \frac{e^{-\frac{i}{\hbar}E_m t} - e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t}}{\frac{i}{\hbar}(E_k - E_m)} \right|^2$$

$$= \frac{|\langle k | \hat{W}_S | m \rangle|^2}{(E_k - E_m)^2} \left| 2 \sin \frac{E_k - E_m}{2\hbar} t \right|^2 = \frac{|\langle k | \hat{W}_S | m \rangle|^2}{(\hbar \omega_{km})^2} 4 \sin^2 \left(\frac{\omega_{km} t}{2} \right)$$

où nous avons utilisé le fait que $|e^{i\theta} - e^{i\varphi}| = 2 \sin \left(\frac{\theta - \varphi}{2} \right)$

Au second ordre :

$$|\psi_I^{(2)}(t)\rangle = |\psi_I(t_0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \hat{W}_I(t') |\psi_I(t_0)\rangle + \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{t_0}^t dt' \hat{W}_I(t') \int_{t_0}^{t'} dt'' \hat{W}_I(t'') |\psi_I(t_0)\rangle$$

Supposons comme précédemment que $\hat{W}_S(t) = 0$ pour $t \leq 0$. Alors $|\psi_I(0)\rangle = |\psi_S(0)\rangle = |m\rangle$

$$\langle k | \psi_I^{(2)}(t) \rangle = \underbrace{\langle k | m \rangle}_{=0} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \langle k | \hat{W}_I(t') | m \rangle + \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \langle k | \hat{W}_I(t') \hat{W}_I(t'') | m \rangle$$

En injectant la relation de fermeture $\sum_j |j\rangle\langle j|$ de la base $\{|n\rangle\}$ de états propres de l'Hamiltonien non perturbé \hat{H}_{0S} entre $\hat{W}_I(t')$ et $W_I(t'')$, on obtient :

$$\begin{aligned} \langle k | \psi_I^{(2)}(t) \rangle &= \underbrace{\langle k | m \rangle}_{=0} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \langle k | \hat{W}_I(t') | m \rangle + \dots \\ &\dots \frac{1}{(i\hbar)^2} \sum_j \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \langle k | \hat{W}_I(t') | j \rangle \langle j | \hat{W}_I(t'') | m \rangle \end{aligned}$$

Soit en repassant en représentation de Schrödinger :

(En se rappelant que $\hat{W}_I(t) = \underbrace{e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_{0S}t}}_{U^\dagger(t,0)} \hat{W}_S(t) \underbrace{e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_{0S}t}}_{U(t,0)}$)

$$\begin{aligned} \langle k | \psi_I^{(2)}(t) \rangle &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{\frac{i}{\hbar}(E_k - E_m)t'} \langle k | \hat{W}_S(t') | m \rangle + \dots \\ &\dots \frac{1}{(i\hbar)^2} \sum_j \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' e^{\frac{i}{\hbar}(E_k - E_j)t'} \langle k | \hat{W}_S(t') | j \rangle \langle j | \hat{W}_S(t'') | m \rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_j - E_m)t''} \end{aligned}$$

Au second ordre interviennent des états propres $|j\rangle$ intermédiaires entre les états $|k\rangle$ et $|m\rangle$ susceptibles d'être couplés avec ces états.

