

Chapitre 2

Particules identiques

Ce chapitre expose les problèmes particuliers que soulève en Mécanique Quantique la description des systèmes composés de particules identiques, débouchant sur la nécessité d'un nouveau postulat. Après l'énoncé de celui-ci, on montrera le rôle joué par les opérateurs de permutation, – notamment par le traitement de quelques exemples – et une initiation à la Seconde Quantification sera exposée.

2.1 Indiscernabilité des particules identiques en Mécanique Quantique

On a déjà rencontré un concept spécifiquement quantique, le spin, dont il est impossible de donner une image classique en termes de rotation d'une particule sur elle-même. Le spin s'évanouit à la limite classique : s'il est possible de concevoir des moments cinétiques orbitaux arbitrairement élevés, on ne connaît pas de moment de spin aussi grand que l'on veut.

Un autre concept¹ s'évanouissant à la limite classique est l'indiscernabilité des particules identiques en Mécanique Quantique, provenant de la disparition de la notion de trajectoire : dans un cadre quantique, on ne peut plus, après avoir numéroté les particules dans l'état de départ, les suivre à la trace pour les identifier dans l'état final. Il en résulte notamment qu'une question comme "quelle est la probabilité de trouver l'électron 1 en \vec{r}_1 et l'électron 2 en \vec{r}_2 ?" n'a pas de sens. À l'inverse, la question "quelle est la probabilité de trouver *un* électron en \vec{r}_1 et *un* en \vec{r}_2 " est sensée. L'impossibilité de distinguer plusieurs particules identiques cohabitant au sein d'un même système – c'est-à-dire finalement l'invariance des propriétés physiques dans tout *échange* des variables dynamiques des particules – se traduira par une symétrie de *permutation* de la fonction d'onde. Cette invariance sera énoncée sous la forme d'un nouveau postulat, aux conséquences extraordinaires : il est l'un des fondements de l'explication de la stabilité de la matière constituée et de ses propriétés².

Deux particules sont dites identiques si toutes leurs grandeurs intrinsèques (masse, charge, spin, *etc.*) sont les mêmes. Un proton et un électron ont même spin mais sont distincts par leurs masses. Un électron et un positron ont même masse et même spin mais ont des charges opposées. Aucune expérience ne permet de distinguer deux particules identiques – sauf si l'on sait qu'elles sont par exemple dans deux régions distinctes

¹Comme on le verra, ces deux concepts spécifiquement quantiques sont intimement liés.

²Un exemple : c'est parce que la matière est formée de fermions – les bosons étant des particules associées aux interactions (champs) – que la limite thermodynamique existe ; en particulier, pour qu'un système de particules de charges opposées soit stable, il faut que l'une des espèces soit constituée de fermions. Le Principe de Pauli sauve la situation : sans lui, l'énergie de l'état fondamental varierait comme $N^{7/5}$ en fonction du nombre N de particules et la limite thermodynamique (qui exige $E \propto N$) tout simplement n'existerait pas ! ([2], § 2. 2. 1).

de l'espace³. Aucune propriété d'un système contenant des particules identiques n'est modifiée si l'on procède à l'échange de deux telles particules.

En Mécanique Classique, la description d'un système composé de particules identiques ne pose aucun problème particulier. Il est possible de numéroter (ou de colorier) les particules dans l'état initial, puis de les suivre une à une sur leur trajectoire. A tout instant, il est possible d'identifier par son dossard la particule portant au départ un numéro donné ; c'est bien ce suivi de proche en proche qui fait de leur numéro (ou de leur couleur) une "constante du mouvement" individuelle.

En Mécanique Quantique, il en va tout autrement : comme il n'existe plus de trajectoire, on ne peut plus suivre les particules à la trace. Même s'il est encore parfois possible de les numéroter au départ, à la condition expresse qu'elles se trouvent dans des régions distinctes de l'espace, il n'est plus possible de retrouver leur numéro dans l'état final si leurs paquets d'ondes se sont enchevêtrés entre temps. L'impossibilité de distinguer deux particules identiques disparaît strictement dans la limite classique : alors, les paquets d'ondes restent parfaitement localisés, ne s'étalent pas et ne se mélangent pas ; leur centre suit la trajectoire classique, qui reprend alors tout son sens. En définitive, le non-recouvrement des paquets d'onde restitue *de facto* la discernabilité classique et l'impossibilité de distinguer deux particules identiques disparaît⁴.

Considérons la collision, observée dans le repère du centre de masse, de deux particules identiques venant à la rencontre l'une de l'autre. Lorsqu'elles sont à l'infini l'une de l'autre, il est possible de numéroter 1 celle qui vient de gauche et 2 celle qui vient de droite. Après la collision, l'observation de l'une d'entre elles porte sur son énergie, son impulsion, son angle de diffusion, *etc.* Mais l'identification s'arrête ici : on ne peut retrouver son numéro puisqu'il est impossible de retracer sa trajectoire et d'en déduire que la particule observée est celle venue d'un côté ou de l'autre. Tant que les deux paquets d'ondes sont distincts, on peut schématiser les déplacements de leurs centres ; dès qu'ils s'interpénètrent, il n'y a plus deux paquets d'ondes identifiables mais une zone diffuse dans l'espace où la probabilité de trouver les *deux* particules est non-nulle. Après séparation, le "flou" lié à l'intrication des paquets d'ondes lors de la collision introduit une forme d'irréversibilité, et rend impossible toute autre identification que les grandeurs physiques intrinsèques de chaque particule (masse, charge, spin, *etc.*), lesquelles sont identiques puisque précisément les particules le sont.

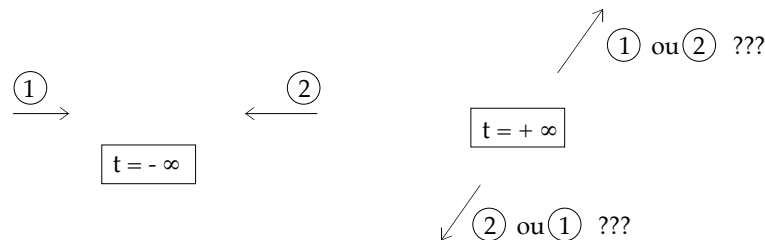


Figure 2.1: Illustration de la collisions de deux spins $\frac{1}{2}$.

Un exemple ([4], § XIV. 3) permet alors de saisir comment l'impossibilité de distinguer deux particules identiques conduit à une difficulté pour l'application des postulats déjà énoncés. Soit deux particules identiques de spin $S = \frac{1}{2}$, dont on ignore pour simplifier les degrés de liberté orbitaux. L'espace des états est de dimension 4, et est engendré par les vecteurs $|m_1\rangle \otimes |m_2\rangle \equiv |m_1, m_2\rangle$ avec $m_i = \pm\frac{1}{2}$. En l'absence de tout autre degré de liberté, le spin de chaque particule est la seule et unique observable pouvant faire l'objet d'une mesure individuelle. En ce sens, connaître les deux spins constitue l'information maximale permise par la Mécanique Quantique, telle qu'elle a été exposée jusqu'à maintenant.

Supposons que l'on sait que l'un des spins est dans l'état $+\frac{1}{2}$, l'autre dans l'état $-\frac{1}{2}$. Cette connaissance peut résulter par exemple d'une mesure individuelle de S_{1z} et de S_{2z} qui a donné $+\frac{\hbar}{2}$ pour un spin, $-\frac{\hbar}{2}$ pour

³voir à ce sujet la discussion de Messiah [1] "Faut-il toujours antisymétriser la fonction d'onde ?"

⁴La même conclusion subsiste encore approximativement si les paquets d'onde ne s'étalent pas trop et restent bien séparés. Par ailleurs, si le potentiel extérieur ne varie pas trop vite dans l'espace, leur centre suit en gros la trajectoire classique (Théorème d'Ehrenfest).

l'autre⁵. Juste après cette mesure, l'état est $|+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$, ou $|-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$, ou n'importe quelle combinaison linéaire des deux. Il est en effet certain que tout état du genre :

$$|\psi\rangle = a|+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle + b|-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle, \quad |a|^2 + |b|^2 = 1. \quad (2.1)$$

sur lequel on refait immédiatement une mesure de S_{1z} et de S_{2z} donne avec probabilité 1 ce qu'a donné la première mesure. Les postulats énoncés jusqu'à présent ne permettent nullement de fixer⁶ les coefficients a et b . En définitive, tout état du type (2.1) à la fois représente la connaissance maximale du système et est dégénéré (la dégénérescence correspondante est appelée dégénérescence d'échange)⁷. Clairement, cette ambiguïté sur l'état initial va conduire à l'impossibilité de faire des prévisions sur ce système.

À titre d'exemple, soit à trouver la probabilité $P(a, b)$ pour qu'une mesure simultanée de S_{1x} et S_{2x} , effectuée juste après la préparation ci-dessus, donne la valeur $+\frac{\hbar}{2}$ pour chaque spin. L'état propre $|+\frac{1}{2}\rangle_x$ de S_x se décompose comme suit sur les états propres de S_z , $|\pm\frac{1}{2}\rangle$:

$$|\frac{1}{2}\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|+\frac{1}{2}\rangle + |-\frac{1}{2}\rangle \right). \quad (2.2)$$

Pour les deux spins, le produit tensoriel se développe suivant :

$$|\frac{1}{2}\rangle_{1x} \otimes |\frac{1}{2}\rangle_{2x} = \frac{1}{2} \left(|+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + |+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle + |-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle + |-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \right). \quad (2.3)$$

Suivant les postulats déjà énoncés, la probabilité $P(a, b)$ de trouver $+\frac{\hbar}{2}$ pour chaque spin le long de Ox en effectuant une mesure sur l'état $|\psi\rangle$ (2.1) est le module au carré du produit scalaire :

$$P(a, b) = |(\langle\psi|, |\frac{1}{2}\rangle_{1x} \otimes |\frac{1}{2}\rangle_{2x})|^2. \quad (2.4)$$

Le calcul à partir de (2.3) et (2.1) donne immédiatement $P(a, b) = |\frac{1}{2}(a+b)|^2$. Sans surprise, cette probabilité est *indéterminée*, elle dépend des deux coefficients arbitraires a et b : en raison de l'identité des particules, aucun moyen n'existe pour fixer ces derniers, on ne peut d'aucune façon préciser davantage l'état de départ : cette ambiguïté conduit à l'impossibilité de prévoir le résultat de la deuxième mesure.

Cette difficulté peut être résolue en adoptant une prescription, qui sera en fait un postulat supplémentaire devant permettre de fixer a et b et d'obtenir alors une réponse unique à la question posée. L'énoncé de ce postulat sera donné au paragraphe suivant. Avant d'en venir là, quelques remarques méritent d'être faites.

Soit un système de N particules identiques ; oubliant pour l'instant leurs interactions mutuelles, il est possible de définir l'état de chacune d'entre elles par un jeu de nombres quantiques, α . L'état du système sera spécifié complètement en disant qu'il y a n_1 particules dans l'état α_1 , n_2 dans l'état α_2 , etc. On ne peut pas en dire plus en précisant par exemple que les n_1 premières sont dans α_1 , les n_2 suivantes dans α_2 etc. Pour un ensemble d'électrons, il est possible de calculer la probabilité de trouver *un* électron en un certain point avec un spin donné, mais c'est n'importe lequel des électrons constituant le système ; l'identification ne peut être poussée plus loin. En définitive, pour des particules identiques sans interaction, les bonnes variables quantiques sont les nombres d'occupation des différents états à une particule⁸. Cette reformulation porte le nom (impropre) de *Seconde Quantification*.

⁵Les deux opérateurs S_{1z} et S_{2z} commutent puisqu'ils agissent sur des variables différentes.

⁶L'arbitraire vient précisément de l'identité des particules : toute action extérieure (au moyen d'un champ par exemple) ne peut produire un effet sélectif puisque tous les attributs intrinsèques des deux particules sont strictement les mêmes.

⁷On peut objecter à l'argument en disant qu'il existe un moyen de fixer a et b : il suffit de procéder à une mesure du spin *total*. Si l'on a trouvé $S = 1$ alors l'état issu de la mesure est l'état triplet pour lequel $a = b = \frac{1}{\sqrt{2}}$; si on a trouvé $S = 0$, c'est l'état singulet, caractérisé par $a = -b = \frac{1}{\sqrt{2}}$. Ce faisant, la connaissance acquise porte sur un système de deux particules, où les caractéristiques individuelles de chacune se fondent dans le collectif.

⁸Ce formalisme n'est heureusement pas caduc en présence d'interactions. Si celles-ci sont faibles, on parle alors de quasi-particules, ou de particules habillées ; si elles sont fortes, on redéfinit de nouveaux modes pour lesquels il existe à nouveau des nombres d'occupation.

L'indiscernabilité des particules identiques a des conséquences extraordinaires, constituant le fondement de l'explication de la stabilité de la matière et de ses propriétés⁹.

D'une façon générale, à la notion d'indiscernabilité s'attachent deux grandes familles de particules, les fermions (spin demi-entier, $S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$) et les bosons (spin entier, $S = 0, 1, 2, \dots$) ; chaque famille obéit à une statistique radicalement différente de celle à laquelle l'autre est soumise (Fermi-Dirac *vs* Bose-Einstein), donnant lieu à des comportements collectifs aux différences spectaculaires ; très schématiquement : les fermions n'aiment pas cohabiter dans la même case quantique, les bosons au contraire ont tendance à se rassembler (d'où, à basse température, le phénomène de condensation de Bose).

La structure des atomes, et la classification périodique, résulte¹⁰ du "Principe d'exclusion de Pauli", affirmation de principe énoncée à l'aube de la Mécanique Quantique mais qui est en réalité une conséquence du fait que les électrons au sein d'un même atome sont des fermions indiscernables. La distinction entre isolants et conducteurs résulte également de l'identité des électrons dans un métal et de leur sujétion à la statistique de Fermi - Dirac. Il convient d'ailleurs de signaler dès à présent que la nature fermionique ou bosonique d'un système composite dépend subtilement des interactions entre ses composants élémentaires : à basse température, les électrons d'un métal peuvent s'associer par paires¹¹ ayant toutes les caractéristiques de bosons¹² (paires de Cooper). Ces bosons composites peuvent se condenser et produisent l'état supraconducteur.

2.2 Le postulat de symétrisation

La difficulté stigmatisée dans la section précédente est éliminée par l'adoption du postulat suivant :

Pour un système contenant N particules identiques, les seuls états physiques sont soit symétriques (pairs) soit antisymétriques (impairs) dans l'échange de deux quelconques de ces particules.

Autrement dit, soit $\Psi(1, 2, \dots, N)$ la fonction d'onde d'un tel système où i dénote l'ensemble des degrés de liberté (spin et coordonnées d'espace au sens large) ; notons que i n'est pas le numéro d'une particule, mais le numéro d'un point de l'espace-spin d'une particule. Le postulat ci-dessus affirme que les seuls états possibles, suivant la nature des particules composant le système, sont :

1. les états symétriques tels que :

$$\Psi(\dots, i, \dots, j, \dots) = +\Psi(\dots, j, \dots, i, \dots) , \quad (2.5)$$

que l'on note génériquement Ψ_S et appartiennent à un sous-espace \mathcal{E}_S de l'espace des états \mathcal{E} .

2. les états antisymétriques tels que :

$$\Psi(\dots, i, \dots, j, \dots) = -\Psi(\dots, j, \dots, i, \dots) , \quad (2.6)$$

que l'on note génériquement Ψ_A et appartiennent à un sous-espace \mathcal{E}_A de l'espace des états \mathcal{E} .

On appelle bosons les particules pour lesquelles la fonction d'onde doit être symétrique, fermions celles pour lesquelles la fonction d'onde doit être antisymétrique. Toutes les particules connues actuellement vérifient en outre la règle empirique suivante :

⁹Voir la note 2.

¹⁰Il en va de même du noyau, tel qu'il est décrit par le modèle en couches.

¹¹On peut trouver énigmatique que deux électrons qui, suivant la loi de Coulomb, se repoussent fortement, peuvent néanmoins s'associer pour former un édifice stable. Suivant la théorie standard, dite théorie BCS, il existe de surcroît une interaction *attractive* colportée par les vibrations du réseau (phonons) permettant la formation de paires liées, dont on peut se faire la représentation physique suivante. Lorsqu'un électron se propage dans le réseau d'ions, il le déforme ; la déformation du réseau entraînant avec elle le fond continu de densité électronique, une lacune positive apparaît, *via* la conservation locale de la charge. Un autre électron survenant alors est attiré par cette polarisation positive et le résultat net est bien une interaction attractive dynamique entre les deux électrons, celui qui a créé la lacune positive et celui qui est attiré par elle. La supraconductivité n'existe qu'à basse température car les paires de Cooper sont fragiles et se cassent dès que l'énergie thermique $k_B T$ devient comparable à leur énergie de liaison.

¹²Compte tenu des règles relatives à l'addition des moments cinétiques, il faut évidemment un nombre *pair* de fermions pour former un spin total entier.

- les particules de spin entier sont des bosons, et sont donc décrits par des états symétriques satisfaisant (2.5)
- les particules de spin demi-entier sont des fermions, et sont donc décrits par des états antisymétriques satisfaisant (2.6).

Selon ce que l'on sait actuellement, la matière est faite de fermions, tandis que les bosons se chargent de médier les interactions. Dès que ce postulat est admis pour les particules considérées comme élémentaires, il s'applique également aux particules composites. En effet, échanger deux telles particules complexes revient à échanger simultanément toutes les particules composant la première avec toutes les particules composant la deuxième. L'état est inchangé si les constituants élémentaires sont des bosons (aucun changement de signe) ou s'il s'agit de fermions en nombre pair, un nombre pair de fermions donnant un spin entier donc un spin de boson. A l'inverse, des particules complexes formées d'un nombre impair de fermions sont des fermions (spin total demi-entier) et l'échange de deux telles particules par l'échange¹³ de leurs constituants élémentaires donnera globalement un signe $-$.

Il est important de remarquer que, dans tous les cas, l'échange de deux particules laisse toujours invariant le *module carré* de la fonction d'onde. De fait, échanger deux particules identiques ne doit pas modifier l'information contenue dans la fonction d'onde ; il faut donc que l'on ait :

$$|\Psi(\dots, i, \dots, j, \dots)|^2 = |\Psi(\dots, j, \dots, i, \dots)|^2 . \quad (2.7)$$

soit :

$$\Psi(\dots, i, \dots, j, \dots) = e^{i\alpha} \Psi(\dots, j, \dots, i, \dots) . \quad (2.8)$$

En définitive, le postulat de symétrisation affirme que la phase α ne peut être¹⁴ que 0 (bosons) ou π (fermions).

Remarques importantes

1. La propriété de symétrie dans l'échange se réfère essentiellement à la fonction d'onde *complète*, dépendant des degrés de liberté orbitaux ("coordonnées", c'est-à-dire coordonnées ou impulsions suivant la représentation choisie) et de ceux de spin. Pour en revenir à l'exemple des deux spins $\frac{1}{2}$ traité plus haut – en ne considérant toujours que les variables de spin –, on verra que le postulat de symétrisation permet de retenir, pour la partie de la fonction d'onde ne dépendant que du spin, deux combinaisons linéaires et deux seulement (définies comme suit, à une phase près) :

- (a) $a = +1$ et $b = +1$ correspondant à la composante $M_S = 0$ de l'état triplet (spin total $S = 1$) et donnant la combinaison :

$$|\chi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \left| -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \right) . \quad (2.9)$$

- (b) $a = +1$ et $b = -1$ correspondant à l'état singulet (spin total $S = 0$) et donnant la combinaison :

$$|\chi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle - \left| -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \right) . \quad (2.10)$$

La fonction de spin de l'état singulet est antisymétrique dans l'échange, celle de l'état triplet est au contraire symétrique – et pourtant il s'agit dans tous les cas d'un système de deux fermions dont l'état global doit être antisymétrique. La difficulté n'est qu'apparente : les vecteurs $|\chi_0\rangle$ et $|\chi_1\rangle$ ne prennent pas en compte les degrés de liberté orbitaux, il s'agit seulement de ce que l'on appelle parfois "l'état de spin", qui n'est que l'un des "morceaux" de l'état total (pour N quelconque, un tel état de spin peut en fait

¹³C'est pourquoi les deux isotopes de l'Hélium ${}^3\text{He}$ et ${}^4\text{He}$ ont des propriétés radicalement différentes. ${}^3\text{He}$ est un fermion, alors que ${}^4\text{He}$ est un boson ; la superfluidité de ce dernier à basse température est la manifestation de la condensation de Bose.

¹⁴Voir aussi la remarque 4 p. 6.

avoir une symétrie¹⁵ très différente : elle n'est pas quelconque mais entièrement déterminée par la valeur de M_S , et peut s'obtenir à l'aide de graphiques appelés *tableaux d'Young* [1]). La probabilité $P(a, b)$ (2.4) vaut 1 pour l'état triplet, 0 pour l'état singulet. Quoi qu'il en soit, le postulat de symétrisation supprime bien la difficulté présentée ci-dessus à propos des deux spins $\frac{1}{2}$, exemple qui doit être repris et complété afin de tenir compte des degrés orbitaux.

2. Pour des fermions, la fonction d'onde change de signe à chaque échange de deux particules – ce que l'on appelle une transposition dans la théorie du groupe des permutations. Si l'on fait deux échanges, la fonction d'onde au total ne change pas de signe. Par exemple :

$$\Psi_A(1, 2, 3, 4) = (-1)^2 \Psi_A(2, 1, 4, 3) . \quad (2.11)$$

Plus généralement, pour une permutation quelconque, Ψ acquiert un signe qui est la signature de la permutation, voir ci-dessous.

3. On rappellera ci-dessous qu'une permutation quelconque est factorisable en un produit de transpositions – ce qui permet de dire que les transpositions sont les “atomes” des permutations. Ceci étant réalisé, on voit qu'il faut, et il suffit, de dire ce que fait une fonction d'onde sous l'action d'une transposition, quelle que soit cette dernière. Pour des fermions, le postulat d'antisymétrisation affirme que toute transposition change le signe de la fonction d'onde
4. On rencontre parfois l'argument suivant. Considérons le cas $N = 2$; soit $f(1, 2)$ une fonction quelconque, et T la transposition qui échange 1 et 2 :

$$Tf(1, 2) = f(2, 1) ; \quad (2.12)$$

si on effectue à nouveau la transposition sur la fonction de droite, il vient :

$$Tf(2, 1) = f(1, 2) , \quad (2.13)$$

d'où l'on déduit $T^2 = \mathbf{1}$ – ce qui n'est pas un *scoop*. (2.13) montre aussi que les valeurs propres de T sont ± 1 , ce qui est indéniable, et que les fonctions propres de T , $\phi(1, 2)$, sont soit symétriques, soit antisymétriques puisqu'elles satisfont :

$$T\phi(1, 2) = (\pm 1)\phi(1, 2) . \quad (2.14)$$

Effectuons maintenant ces opérations avec une fonction d'onde $\Psi(1, 2)$; on est alors tenté d'écrire :

$$T\Psi(1, 2) = (\pm 1)\Psi(1, 2) , \quad (2.15)$$

ce qui tendrait à montrer que l'on peut se passer du postulat d'antisymétrisation – cette conclusion imposant l'idée que le raisonnement a une faille, ou n'est pas pertinent pour les états physiquement acceptables.

De fait, il n'en est rien et le postulat est bien nécessaire : imposer (2.15) à $\Psi(1, 2)$, c'est contraindre les états physiques à être propres de T , or rien ne l'exige : la seule nécessité est que Ψ et $T\Psi$ représentent le *même état physique*. Or si effectivement le carré de T est l'identité (l'opération qui ne fait rien), ceci n'exclut pas pour autant que l'on ait :

$$T^2\Psi(1, 2) = e^{i\alpha}\Psi(1, 2) . \quad (2.16)$$

En effet, T^2 ne fait rien à Ψ mais cette fonction et $e^{i\alpha}\Psi$ représentent un seul et même état¹⁶ : il n'y a donc *a priori* aucune contradiction à prendre α quelconque. Le postulat de symétrisation impose en fait

¹⁵En outre, dans le cas où le Hamiltonien ne dépend pas du spin, on pourra toujours construire la fonction à symétriser conformément au postulat à partir du *produit* d'une fonction d'espace par une fonction de spin. La symétrisation détruit en général la séparation des variables espace-spin : après cette opération, la fonction d'onde n'est plus un simple produit de deux facteurs, l'un dépendant des coordonnées seules, l'autre des variables de spin, mais est une combinaison linéaire de tels produits ; ceux-ci s'échangent mutuellement avec les bons signes lors d'une permutation, en sorte que la fonction d'onde totale a la symétrie requise. La séparation en un seul produit ne subsiste que dans deux cas : pour $N = 2$ d'une part, et pour les composantes $M_S = \pm S$ de l'état de spin maximum $S = N\frac{\hbar}{2}$ pour N fermions de spin $\frac{1}{2}$.

¹⁶La phase α est ici bien sûr supposée constante. Une phase variable (fonction de la coordonnée) se rencontre par exemple lorsque l'on effectue une transformation de jauge, voir [4], ch. III, complément H_{III}.

$\alpha = 0$ ou π . En définitive, l'argument tendant à prouver que ces deux valeurs sont une *conséquence* de $T^2 = \mathbf{1}$ est spécieux¹⁷ : on a bel et bien besoin du postulat d'antisymétrisation.

Il est facile de voir que la symétrie de permutation de l'état d'un système donné ne change pas au cours du temps. Remarquons d'abord que pour un système de particules identiques, le Hamiltonien est inaltéré si on échange deux ou plusieurs particules : puisqu'elles sont identiques, elles figurent exactement de la même façon dans H . Il en va d'ailleurs de même pour toute autre observable de ce système : s'il n'en était pas ainsi, la mesure de cette observable permettrait justement de distinguer les particules or celles-ci sont précisément réputées identiques¹⁸. Par exemple, si \vec{S}_i désigne le spin de l'une quelconque des particules d'un système de N particules identiques, le spin total est :

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^N \vec{S}_i \quad (2.17)$$

et est manifestement un opérateur invariant dans toute permutation. De même, soit le Hamiltonien d'un système de N particules identiques en interaction deux à deux par l'opérateur $W(r_{ij})$ où $r_{ij} = \|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|$; $W(r_{ij})$ est par exemple l'interaction de Coulomb $\frac{e'^2}{r_{ij}}$ entre deux électrons. Toutes les particules ont notamment la même masse m par hypothèse et sont en général soumises individuellement à un champ de force donnant à chacune l'énergie potentielle $V(\vec{r}_i)$. Dans ces conditions, le Hamiltonien s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V(\vec{r}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N W(r_{ij}) ; \quad (2.18)$$

le facteur $\frac{1}{2}$ évite de compter deux fois l'interaction entre deux particules données¹⁹. À nouveau, H est visiblement symétrique dans toute permutation des indices.

Montrons maintenant que la propriété de symétrie de permutation (symétrie ou antisymétrie) se conserve au cours du temps. Ceci assure qu'il ne peut y avoir de contradiction entre les postulats généraux énoncés antérieurement et le postulat de symétrisation, étant entendu que toute observable pouvant faire l'objet d'une mesure est nécessairement totalement symétrique. Chaque espace \mathcal{E}_A ou \mathcal{E}_S , où se trouve le vecteur d'état d'un système à un instant donné, est stable par l'évolution dans le temps et tout ce qui a été dit précédemment reste vrai dans ce sous-espace dont le système ne peut sortir.

Soit un état initial $\Psi(1, 2, \dots, N ; t)$ de symétrie donnée (symétrique ou antisymétrique). Par l'équation de Schrödinger, on a :

$$\Psi(1, 2, \dots, N ; t + dt) = \Psi(1, 2, \dots, N ; t) + \frac{dt}{i\hbar} H(1, \dots, N) \Psi(1, 2, \dots, N ; t) + \mathcal{O}(dt^2) . \quad (2.20)$$

Effectuons l'échange de deux quelconques des particules dans les deux membres. Il vient :

$$\Psi(\dots, j, \dots, i, \dots ; t + dt) = \Psi(\dots, j, \dots, i, \dots ; t) + \frac{dt}{i\hbar} H(1, \dots, N) \Psi(\dots, j, \dots, i, \dots ; t) + \mathcal{O}(dt^2) . \quad (2.21)$$

H ne change pas. Si $\Psi(\dots ; t)$ est une fonction paire (symétrique) Ψ_S , le second membre ne change pas et est donc égal à $\Psi_S(\dots, i, \dots, j, \dots ; t + dt)$, d'où :

$$\Psi_S(\dots, j, \dots, i, \dots ; t + dt) = \Psi_S(\dots, i, \dots, j, \dots ; t + dt) \quad (2.22)$$

¹⁷Merci à Gaëtan Borot pour une discussion très éclairante sur ce sujet.

¹⁸Notons que la réciproque est fautive : pour deux particules non-identiques, le Hamiltonien peut néanmoins être symétrique. Ainsi, le Hamiltonien du couple électron-positron libre (réduit à l'interaction électrostatique) est symétrique, et pourtant l'électron et le positron, différant par leur charge, ne sont pas deux particules identiques.

¹⁹De ce point de vue, le terme à deux corps dans (2.18) s'écrit tout autant :

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N W(r_{ij}) . \quad (2.19)$$

et la fonction d'onde à l'instant $t + dt$ est encore paire. Au contraire, si $\Psi(\dots; t)$ est une fonction impaire (antisymétrique) Ψ_A , on a maintenant :

$$\Psi_A(\dots, j, \dots, i, \dots; t+dt) = -\Psi_A(\dots, i, \dots, j, \dots; t) - \frac{dt}{i\hbar} H(1, \dots, N) \Psi_A(\dots, i, \dots, j, \dots; t) + \mathcal{O}(dt^2) , \quad (2.23)$$

puisque les deux fonctions au second membre changent de signe par hypothèse mais pas H . Il en résulte :

$$\Psi_A(\dots, j, \dots, i, \dots; t + dt) = -\Psi_A(\dots, i, \dots, j, \dots; t + dt) . \quad (2.24)$$

Ainsi, de proche en proche, le caractère de symétrie de l'état initial se perpétue au cours du temps : c'est ce que l'on appelle parfois une règle de super-sélection. Ceci a des conséquences importantes : par exemple, un système de bosons ne peut évoluer en se fragmentant en un nombre impair de fermions. Tout morcellement ne peut donc se faire que par émission de fermions par paires de façon à préserver le caractère bosonique de l'état. De même, un système de fermions ne peut créer un boson "libre" que si celui-ci est formé de deux fermions. D'un autre côté, deux fermions peuvent échanger des bosons virtuels, particules véhiculant l'interaction entre les deux fermions.

2.3 Permutations. Opérateurs de symétrisation et d'antisymétrisation

Soit $\mathcal{S}_N \equiv \{P_\lambda\}$ l'ensemble des permutations de N objets. Une permutation peut se noter :

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & N \\ i_1 & i_2 & \dots & i_n \end{pmatrix} , \quad (2.25)$$

la deuxième ligne donnant le résultat de la permutation des N premiers entiers écrits dans l'ordre naturel dans la première ligne. Cet ensemble est visiblement un groupe ; le produit de deux permutations est une permutation, que l'on détermine comme suit :

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & N \\ i_1 & i_2 & \dots & i_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & N \\ j_1 & j_2 & \dots & j_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & \dots & j_N \\ k_1 & k_2 & \dots & k_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & N \\ j_1 & j_2 & \dots & j_n \end{pmatrix} . \quad (2.26)$$

Le produit au second membre n'est autre que :

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & N \\ k_1 & k_2 & \dots & k_n \end{pmatrix} . \quad (2.27)$$

L'élément neutre est la permutation identité $\begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & N \\ 1 & 2 & \dots & N \end{pmatrix}$; manifestement, tout élément a un inverse. Il y a $N!$ éléments dans \mathcal{S}_N , qui est appelé groupe symétrique.

Les P_λ agissent sur les fonctions d'onde comme suit ; si :

$$P_\lambda = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & N \\ i_1 & i_2 & \dots & i_N \end{pmatrix} , \quad (2.28)$$

alors :

$$P_\lambda \Psi(1, 2, \dots, N) = \Psi(i_1, i_2, \dots, i_N) , \quad (2.29)$$

Les P_λ sont visiblement des opérateurs unitaires ; en effet, un produit scalaire tel que :

$$(P_\lambda \Psi, P_\lambda \Phi) \quad (2.30)$$

est une intégration sur les variables d'espace continues et une sommation sur les variables de spin discrètes ; toutes ces sommations portent sur des variables muettes et le résultat ne dépend en aucune façon de toute permutation effectuée sur *l'ensemble* de ces variables. Il vient donc :

$$(P_\lambda \Psi, P_\lambda \Phi) = (\Psi, \Phi) \quad (2.31)$$

qui est la relation caractéristique d'un opérateur unitaire. Toute permutation étant unitaire, son adjoint est son inverse :

$$P_\lambda^\dagger = P_\lambda^{-1} . \quad (2.32)$$

En général, une permutation n'est pas égale à son inverse, et n'est donc pas hermitique – sauf dans le cas des permutations particulières appelées transpositions, voir ci-dessous.

Un lemme sera utile, dit “lemme de réarrangement”. Soit une permutation P_μ donnée ; En effectuant tous les produits $P_\mu P_\lambda$ où λ décrit le groupe *entier*, on obtient une fois et une seule les $N!$ permutations. En effet : le produit $P_\mu P_\lambda$ est par définition de la structure de groupe une certaine permutation P_ν . Quand on effectue ces $N!$ produits, si on trouvait deux fois la même permutation P_ν , cela signifierait qu'il existe λ_1 et λ_2 tels que :

$$P_\mu P_{\lambda_1} = P_\nu \quad P_\mu P_{\lambda_2} = P_\nu \iff P_{\lambda_1} = P_\mu^{-1} P_\nu \quad P_{\lambda_2} = P_\mu^{-1} P_\nu \quad (2.33)$$

d'où $P_{\lambda_1} = P_{\lambda_2}$. Le lemme de réarrangement peut s'écrire formellement :

$$P_\lambda \mathcal{S}_N = \mathcal{S}_N . \quad (2.34)$$

Certaines permutations jouent un rôle particulièrement important, ce sont les transpositions. Une transposition échange deux objets seulement ; notant T_{ij} la permutation qui se borne à échanger i et j , on a donc par définition :

$$T_{ij} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \dots & i-1 & i & i+1 & \dots & j-1 & j & j+1 & \dots & N \\ 1 & 2 & 3 & \dots & i-1 & j & i+1 & \dots & j-1 & i & j+1 & \dots & N \end{pmatrix} , \quad (2.35)$$

que l'on peut noter plus simplement :

$$T_{ij} = \begin{pmatrix} i & j \\ j & i \end{pmatrix} . \quad (2.36)$$

Comme toute permutation, les transpositions sont unitaires, mais comme leur carré est l'identité, elles sont également hermitiques :

$$T_{ij}^2 = \mathbf{1} \iff T_{ij} = T_{ij}^{-1} = T_{ij}^\dagger . \quad (2.37)$$

Enfin, évidemment, $T_{ij} = T_{ji}$.

Un résultat important est le suivant : toute permutation peut se décomposer en produit de transpositions, la décomposition n'étant pas unique (on peut en écrire autant qu'on veut) mais le nombre σ de transpositions apparaissant dans le produit a une parité parfaitement définie, que l'on appelle la parité de la permutation ; le nombre $(-1)^\sigma$ est appelé signature de la permutation – la signature d'une transposition est égale à -1 . Par exemple, la permutation circulaire :

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.38)$$

peut se décomposer comme suit :

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 3 & 2 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix} = T_{12} T_{23} . \quad (2.39)$$

Pour cette permutation, σ vaut 2 (ou n'importe quel nombre pair), il s'agit donc d'une permutation paire. Les deux permutations circulaires, pour $N = 3$, ont pour signature $(-1)^2 = +1$.

La signature de la permutation P_λ , $(-1)^{\sigma_\lambda}$, permet d'exprimer simplement le résultat d'une permutation quelconque agissant sur une fonction d'onde de fermions :

$$P_\lambda \Psi_A(1, 2, \dots, N) = (-1)^{\sigma_\lambda} \Psi_A(1, 2, \dots, N) \quad \forall P_\lambda \quad (\text{fermions}) ; \quad (2.40)$$

si on permute deux arguments (ou un nombre pair d'arguments) d'une fonction antisymétrique, celle-ci au total ne change pas de signe. Evidemment, pour des bosons, on a :

$$P_\lambda \Psi_S(1, 2, \dots, N) = \Psi_S(1, 2, \dots, N) \quad \forall P_\lambda \quad (\text{bosons}) . \quad (2.41)$$

Ces définitions étant données, on peut maintenant montrer comment construire les fonctions physiquement acceptables, c'est-à-dire ayant la symétrie requise vis-à-vis des permutations. L'idée est de savoir engendrer, à partir d'une fonction Φ donnée obtenue d'une façon ou d'une autre, la bonne fonction Φ_A ou Φ_S , suivant la nature du système considéré.

Avant de donner la méthode générale, on peut en comprendre l'idée centrale en considérant le cas simple de $N = 2$ particules. Une fonction $\Phi(1, 2)$ étant donnée, il est facile d'en déduire les fonctions ayant la bonne symétrie ; ainsi, la combinaison linéaire $\Phi(1, 2) + \Phi(2, 1)$ est symétrique dans l'échange, en revanche $\Phi(1, 2) - \Phi(2, 1)$ est antisymétrique dans l'échange ; ces deux fonctions sont donc respectivement du type Φ_S et Φ_A et peuvent en outre s'écrire²⁰ :

$$\Phi_S = (1 + T_{12}) \Phi(1, 2) \quad \Phi_A = (1 - T_{12}) \Phi(1, 2) \quad (2.42)$$

On voit ainsi qu'en faisant agir sur une fonction quelconque la bonne combinaison linéaire d'opérateurs de permutation, on obtient la fonction ayant la symétrie voulue. C'est cette idée que l'on généralise maintenant, en définissant les deux projecteurs Y_S et Y_A :

$$Y_S = \frac{1}{N!} \sum_{\lambda=1}^{N!} P_\lambda \quad Y_A = \frac{1}{N!} \sum_{\lambda=1}^{N!} (-1)^{\sigma_\lambda} P_\lambda \quad (2.43)$$

que l'on peut collectivement dénoter Y_I :

$$Y_I = \frac{1}{N!} \sum_{\lambda=1}^{N!} \varepsilon_\lambda P_\lambda \quad \varepsilon_\lambda = \begin{cases} 1 & (\text{I=S, bosons}) \\ (-1)^{\sigma_\lambda} & (\text{I=A, fermions}) \end{cases} . \quad (2.44)$$

Il est facile de voir que $[Y_S, Y_A] = 0$ et que, plus précisément :

$$Y_S Y_A = Y_A Y_S = 0 . \quad (2.45)$$

En effet, notons d'abord que :

$$P_\nu = P_\lambda P_\mu \implies \sigma_\nu = \sigma_\lambda + \sigma_\mu \iff \varepsilon_\nu = \varepsilon_\lambda \varepsilon_\mu \iff \varepsilon_\lambda = \varepsilon_\mu \varepsilon_\nu , \quad (2.46)$$

par définition des σ : le nombre de transpositions en lesquelles se décompose P_ν est la somme des deux nombres correspondants pour P_λ et P_μ ; la dernière égalité dans (2.46) s'obtient en multipliant la précédente membre à membre par ε_μ et sachant que $\varepsilon_\mu^2 = 1$ dans tous les cas. Maintenant :

$$Y_A Y_S = \frac{1}{N!^2} \sum_{\lambda, \mu=1}^{N!} \varepsilon_\lambda P_\lambda P_\mu = \frac{1}{N!^2} \sum_{\nu, \mu=1}^{N!} \varepsilon_\mu \varepsilon_\nu P_\nu = \frac{1}{N!^2} \left(\sum_{\mu=1}^{N!} \varepsilon_\mu \right) \sum_{\nu=1}^{N!} \varepsilon_\nu P_\nu . \quad (2.47)$$

On trouve visiblement la même expression en effectuant le produit dans l'autre sens, soit $Y_S Y_A$, d'où $[Y_S, Y_A] = 0$. Maintenant, soit T une transposition quelconque ; comme $T Y_A = -Y_A$:

$$T Y_A Y_S = -Y_A Y_S = -Y_S Y_A , \quad (2.48)$$

où la dernière égalité vient de la commutation des Y_I entre eux. En multipliant à nouveau à gauche par T , et puisque $T^2 = \mathbf{1}$:

$$T^2 Y_A Y_S = -T Y_S Y_A \iff Y_A Y_S = -T Y_S Y_A ; \quad (2.49)$$

par ailleurs, $T Y_S = Y_S$, d'où finalement :

$$Y_A Y_S = -Y_S Y_A , \quad (2.50)$$

²⁰Ces combinaisons linéaires ne sont pas normalisées, même si Φ l'est.

ce qui, allié au fait que les Y_I en fait commutent, établit (2.45). Par comparaison avec (2.47), on en déduit aussi que :

$$\sum_{\mu=1}^{N!} \varepsilon_{\mu} = 0 . \quad (2.51)$$

De plus, Y_I est bien un projecteur :

$$Y_I^2 = \frac{1}{N!^2} \sum_{\lambda=1}^{N!} \sum_{\mu=1}^{N!} \varepsilon_{\lambda} \varepsilon_{\mu} P_{\lambda} P_{\mu} = \frac{1}{N!^2} \sum_{\nu=1}^{N!} \varepsilon_{\nu} P_{\nu} \sum_{\lambda=1}^{N!} 1 . \quad (2.52)$$

La dernière forme est obtenue à partir du lemme de réarrangement. La deuxième sommation donne le simple facteur $N!$, de sorte que :

$$Y_I^2 = Y_I . \quad (2.53)$$

Y_I est donc idempotent ; en outre, il s'agit visiblement d'un opérateur hermitique puisque chaque P_{λ} est unitaire : dans la sommation dont on a pris l'adjoint, P_{λ}^{\dagger} peut être remplacé par P_{λ}^{-1} , qui est un autre terme de la même sommation, avec évidemment²¹ le même ε_{λ} . Comme Y_I est idempotent et hermitique, c'est un projecteur.

Calculons maintenant le produit $P_{\mu} Y_I$, où P_{μ} est une permutation quelconque mais donnée. Il vient :

$$P_{\mu} Y_I = \frac{1}{N!} \sum_{\lambda=1}^{N!} \varepsilon_{\lambda} P_{\mu} P_{\lambda} = \frac{1}{N!} \sum_{\nu=1}^{N!} \varepsilon_{\mu} \varepsilon_{\nu} P_{\nu} \equiv \varepsilon_{\mu} Y_I . \quad (2.54)$$

Soit maintenant une fonction quelconque Φ ; le résultat de l'action de Y_I sur Φ produit soit une fonction de symétrie I, soit une fonction identiquement nulle, voir plus loin. En effet, par exemple avec Y_A , on trouve, compte tenu de (2.54) :

$$P_{\mu} Y_A \Phi = (-1)^{\sigma_{\mu}} Y_A \Phi . \quad (2.55)$$

La fonction $Y_A \Phi$ est donc une fonction antisymétrique dans toute transposition. De la même façon, on a :

$$P_{\mu} Y_S \Phi = Y_S \Phi . \quad (2.56)$$

Ainsi, Y_I projette toute fonction donnée de symétrie quelconque sur le sous-espace \mathcal{E}_I ayant la symétrie voulue. Cette opération engendre donc la bonne fonction, sauf toutefois dans un cas : celui où la fonction Φ de départ a déjà la symétrie "orthogonale" à celle voulue. Alors, l'action de Y_I projette un vecteur orthogonal au sous-espace de projection et on trouve zéro²² (usuellement, un peu de discernement permet de voir d'emblée si l'on est dans un tel cas particulier !). Notons enfin que deux fonctions de symétrie différente A et S sont, d'après (2.45), orthogonales par construction.

Remarquons que la fonction construite par $Y_I \Phi$ n'est pas en général normalisée à l'unité, même si Φ l'est, et qu'il convient de la normaliser après coup. D'une façon générale, les fonctions normalisées de symétrie requise seront :

$$\Psi_A = C_A Y_A \Phi \quad \Psi_S = C_S Y_S \Phi , \quad (2.57)$$

où les C_I sont des constantes de normalisation. Compte tenu des propriétés de Y_I , on a :

$$\| \Psi_I \|^2 = |C_I|^2 \langle \Phi | Y_I \Phi \rangle = \frac{1}{N!} |C_I|^2 \sum_{\lambda=1}^{N!} \varepsilon_{\lambda} \langle \Phi | P_{\lambda} \Phi \rangle ; \quad (2.58)$$

l'expression de C_I dépend donc de tous les produits scalaires $\langle \Phi | P_{\lambda} \Phi \rangle$.

²¹La factorisation de P_{λ}^{-1} s'obtient en renversant l'ordre des facteurs dans celle de P_{λ} : ceci ne change pas le nombre de facteurs !
²²Autre façon de voir : si Φ a déjà une symétrie I ou S, alors $Y_I \Phi = \Phi$. Dès lors $Y_I \Phi = Y_I Y_I \Phi = \delta_{II'} \Phi$ en vertu de (2.45).

Traitons un exemple avec $N = 3$. Soit $\Phi(1, 2, 3)$ une fonction quelconque. La fonction symétrique engendrée à partir de Φ est :

$$\begin{aligned}\Psi_S &= C_S \left[\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 2 & 3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix} \right. \\ &\quad \left. + \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix} \right] \Phi(1, 2, 3) \\ &= C_S \frac{1}{3!} [\Phi(1, 2, 3) + \Phi(2, 1, 3) + \Phi(3, 2, 1) + \Phi(1, 3, 2) + \Phi(2, 3, 1) + \Phi(3, 1, 2)] .\end{aligned}\quad (2.59)$$

Il est manifeste que cette dernière fonction est complètement symétrique dans toute permutation. De même :

$$\begin{aligned}\Psi_A &= C_A \left[\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 2 & 3 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix} \right. \\ &\quad \left. + \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix} \right] \Phi(1, 2, 3) \\ &= C_A \frac{1}{3!} [\Phi(1, 2, 3) - \Phi(2, 1, 3) - \Phi(3, 2, 1) - \Phi(1, 3, 2) + \Phi(2, 3, 1) + \Phi(3, 1, 2)] .\end{aligned}\quad (2.60)$$

Il est non moins évident que Ψ_A change de signe dans toute transposition mais ne change pas si l'on applique l'une des deux permutations circulaires de \mathcal{S}_3 . D'un autre côté, on voit bien sur cet exemple que si Φ est déjà complètement symétrique, la fonction Ψ_A ainsi fabriquée est identiquement nulle : il y a autant de signes + que de signes -. Enfin, il est visible que Ψ_A et Ψ_S sont orthogonales²³.

Pour illustrer le plus simplement possible la différence fondamentale entre bosons et fermions, considérons un système formé de deux particules identiques dont l'état est construit à partir d'un simple produit de deux fonctions ψ et ϕ supposées orthonormalisées. Compte tenu du postulat de symétrisation, les seuls états physiquement acceptables sont de la forme :

$$\Psi(1, 2) = C [\mathbf{1} + \varepsilon T_{12}] \psi(1)\phi(2) \quad (2.61)$$

où $\varepsilon = +1$ s'il s'agit de bosons, $\varepsilon = -1$ s'il s'agit de fermions ; comme ψ et ϕ sont orthonormalisées, on a simplement (à une phase près) $C = \frac{1}{\sqrt{2}}$. Ceci peut s'écrire en notation de Dirac :

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\mathbf{1} + \varepsilon T_{12}] |\psi \phi\rangle \quad (2.62)$$

à condition de convenir implicitement que dans le ket (et plus tard dans les bras) les variables sont écrites dans l'ordre naturel de gauche à droite. Soit A une observable à une particule, $A(1, 2) = a(1) + a(2)$, dont le spectre est supposé entièrement discret, pour simplifier :

$$a |a_n\rangle = a_n |a_n\rangle \quad A |a_n a_m\rangle = (a_n + a_m) |a_n a_m\rangle . \quad (2.63)$$

Cherchons maintenant la probabilité pour qu'une mesure de A sur les deux particules fournisse la valeur a_n pour l'une et a_m pour l'autre. L'état issu de la mesure ayant fourni ces valeurs est lui aussi un état de deux particules identiques. En tant que tel, il doit satisfaire le postulat de symétrisation et est donc de la forme :

$$|\Psi'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\mathbf{1} + \varepsilon T_{12}] |a_n a_m\rangle . \quad (2.64)$$

La probabilité de trouver ce résultat est donc :

$$P = |\langle \Psi' | \Psi \rangle|^2 = \left| \frac{1}{2} \langle a_n a_m | [\mathbf{1} + \varepsilon T_{12}^\dagger] [\mathbf{1} + \varepsilon T_{12}] |\psi \phi\rangle \right|^2 . \quad (2.65)$$

²³Dans le langage de la Théorie de la Représentation (linéaire) des Groupes, on dit que Ψ_S et Ψ_A se transforment respectivement suivant les représentations irréductibles symétrique et antisymétrique. Deux fonctions se transformant suivant deux représentations irréductibles inéquivalentes sont forcément orthogonales.

Il apparaît deux termes : celui venant de $\mathbf{1}$ est dit “terme direct”, celui venant de T_{12} est appelé “terme d'échange”. Comme T_{12} est hermitique et que son carré est l'identité, il vient simplement :

$$P = |\langle a_n a_m | [\mathbf{1} + \varepsilon T_{12}] | \psi \phi \rangle|^2 = |\langle a_n a_m | \psi \phi \rangle + \varepsilon \langle a_n a_m | \phi \psi \rangle|^2 . \quad (2.66)$$

Ainsi, dans l'amplitude donnant la probabilité P , les bosons interfèrent avec le signe $+$, les fermions avec le signe $-$. Bien évidemment, la probabilité P est nulle pour deux fermions.

Remarque

Les opérateurs Y_I permettent de fabriquer automatiquement les fonctions ayant la symétrie voulue, à partir d'une fonction Φ convenablement choisie. Par exemple, Φ peut être sélectionnée en tant que fonction propre d'un ECOC ; dans le cas le plus simple, Φ est seulement propre du Hamiltonien, $H\Phi = E\Phi$.

Il est bien clair que l'action de Y_I sur Φ ne modifie pas son statut d'état propre ; en effet, H est invariant dans toute permutation, donc $[P_\lambda, H] = 0 \forall \lambda$, donc également $[Y_I, H] = 0$. On a donc :

$$Y_I H \Phi = Y_I E \Phi = E Y_I \Phi , \quad (2.67)$$

d'une part ; d'autre part, en vertu de $Y_I H = H Y_I$, il vient :

$$Y_I H \Phi = H (Y_I \Phi) = E (Y_I \Phi) , \quad (2.68)$$

où les parenthèses ne sont là que pour la clarté. (2.68) montre que si Φ est propre de H , alors $Y_I \Phi$ est encore propre²⁴ de H . Le même argument vaut pour toute observable d'un système de N particule identiques. En définitive, les projecteurs fabriquent les fonctions de bonne symétrie sans altérer leur éventuel caractère d'état propre.

2.4 Etats d'un système de particules indépendantes : différence fondamentale entre bosons et fermions

On dit que N particules sont indépendantes s'il n'existe aucune interaction entre deux quelconques d'entre elles ; autrement dit, le Hamiltonien du système qu'elles constituent ne contient aucun terme dépendant simultanément des grandeurs dynamiques (coordonnées, impulsions, spins, *etc.*) de deux d'entre elles. Il n'empêche que chacune d'entre elles peut être soumise individuellement à un champ de forces dérivant d'un potentiel et lui donnant l'énergie potentielle $V(\vec{r}_i)$. Dans ces conditions, H s'écrit :

$$H(1, 2, \dots, N) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V(\vec{r}_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^N H_1(i) . \quad (2.69)$$

H est la somme de Hamiltoniens à une particule, H_1 , tous identiques et ne différant dans la sommation que par l'indice i des variables dont ils dépendent. Désignons maintenant par ψ_k et E_k les modes propres de H_1 :

$$H_1 \psi_k(\rho) = E_k \psi_k(\rho) \quad (2.70)$$

où ρ dénote collectivement les coordonnées d'espace et la variable de spin. Si H_1 ne dépend pas du spin, la fonction ψ_k peut toujours être prise comme le produit d'une fonction ϕ_k par une fonction de spin χ , ϕ_k étant propre de H_1 :

$$\psi_k(\rho) \equiv \phi_k(\vec{r}) \chi(m_s) \quad H_1 \phi_k(\vec{r}) = E_k \phi_k(\vec{r}) . \quad (2.71)$$

Suivant la terminologie usuelle, la fonction $\psi_k(\rho)$ est appelée spin-orbitale, la fonction $\phi_k(\vec{r})$ est appelée orbitale. Dans la suite, quand c'est possible, on continue à raisonner en toute généralité avec les spin-orbitales.

²⁴D'ailleurs, comme toutes les fonctions $P_\lambda \Phi$ sont propres de H avec la même valeur propre E , n'importe quelle combinaison $[\sum_\lambda c_\lambda P_\lambda] \Phi$ reste propre. Les combinaisons résultant des deux projecteurs $Y_I \Phi$ ne sont que deux combinaisons particulières.

Comme H est une somme d'opérateurs H_1 à un corps, tout produit de spin-orbitales ψ_k sera fonction propre de H avec la valeur propre égale à la somme des valeurs propres associées aux spin-orbitales :

$$\begin{aligned} H \prod_{j=1}^N \psi_{k_j}(\rho_j) &= \sum_{i=1}^N \prod_{j=1}^N H_1(\rho_i) \psi_{k_j}(\rho_j) = \sum_{i=1}^N \left[\prod_{j=1, j \neq i}^N \psi_{k_j}(\rho_j) \right] H_1(\rho_i) \psi_{k_i}(\rho_i) \\ &= \sum_{i=1}^N \left[\prod_{j=1, j \neq i}^N \psi_{k_j}(\rho_j) \right] E_{k_i} \psi_{k_i}(\rho_i) = \sum_{i=1}^N E_{k_i} \prod_{j=1}^N \psi_{k_j}(\rho_j) \end{aligned} \quad (2.72)$$

On a donc :

$$H \prod_{j=1}^N \psi_{k_j}(\rho_j) = E_{k_1, k_2, \dots, k_N} \prod_{j=1}^N \psi_{k_j}(\rho_j) \quad E_{k_1, k_2, \dots, k_N} = \sum_{j=1}^N E_{k_j} , \quad (2.73)$$

un résultat qui est physiquement évident : en l'absence d'interactions, l'énergie du système des N particules est simplement la somme des énergies individuelles. Ceci étant, le produit $\prod_{j=1}^N \psi_{k_j}$, qui joue le rôle de la fonction notée Φ dans la discussion générale, n'est visiblement pas une fonction physiquement acceptable vis-à-vis du postulat de symétrisation ; il convient maintenant de lui appliquer l'un des opérateurs Y_1 (2.44) afin d'obtenir une fonction (non normalisée) de symétrie convenable. Considérons d'abord le cas des bosons. Une bonne fonction est :

$$\Psi_S(1, 2, \dots, N) = C_S Y_S \prod_{i=1}^N \psi_{k_i}(\rho_i) \equiv C_S Y_S \Phi(1, 2, \dots, N) \quad (2.74)$$

l'énergie associée à Ψ_S étant la somme des E_{k_i} , conformément à (2.73). En particulier, l'état fondamental des N bosons sera construit en prenant pour chaque ψ_{k_i} l'état fondamental de H_1 , ψ_1 , d'énergie E_1 donnant une énergie totale $E_{1, 1, \dots, 1} = N E_1$. Ainsi, l'état fondamental²⁵ d'un système de bosons sans interactions est un état dans lequel tous les bosons sont chacun dans son état fondamental ; on dit que tous les bosons sont *condensés* dans le même état. Cette propriété remarquable ouvre la possibilité, à température finie et pour un système à nombre de bosons fixé, au phénomène appelé condensation de Bose²⁶. L'état fondamental des N bosons est alors :

$$\Psi_{\text{fond. bosons}} = \psi_1(\rho_1) \psi_1(\rho_2) \dots \psi_1(\rho_N) . \quad (2.75)$$

Cette fonction est visiblement symétrique et il ne servirait à rien de lui appliquer Y_S . Si les spin-orbitales $\psi_k(\rho)$ sont orthonormalisées, $\Psi_{\text{fond. bosons}}$ est *de facto* normalisée à l'unité.

Pour les fermions, il en va tout autrement. Comme la fonction d'onde totale doit être antisymétrique dans l'échange de deux fermions, on voit tout de suite que si deux fermions sont placés dans le même état quantique, la fonction d'onde est identiquement nulle. Pour bien voir ce fait fondamental, soit un système de deux fermions indépendants et plaçons-les tous deux dans le même état ψ_k (même partie orbitale, même valeur pour la projection du spin). La fonction antisymétrique convenable s'obtient en appliquant Y_A qui, pour $N = 2$, s'écrit simplement :

$$Y_A = \frac{1}{2!} \left[\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 1 \end{pmatrix} \right] . \quad (2.76)$$

D'où il résulte :

$$\Psi_A(1, 2) = C_A Y_A \psi_k(1) \psi_k(2) = \frac{C_A}{2!} [\psi_k(1) \psi_k(2) - \psi_k(2) \psi_k(1)] \equiv 0 . \quad (2.77)$$

²⁵ Il s'agit bien sûr de l'état à température *nulle*.

²⁶ À température finie, le jeu des fluctuations thermiques peut supprimer la condensation de Bose si la dimensionnalité d est faible : l'argument standard montre qu'il n'y a pas de condensation de Bose si $d \leq 2$ (il donne $T_C \propto [\zeta(d/2)]^{-2/d}$ où ζ est la fonction de Riemann). Pour $d > 2$, la condensation se produit à une certaine température T_C : pour $T < T_C$, une fraction *macroscopique* de bosons est dans l'état fondamental ; cette fraction tend vers 1, quand la température tend vers zéro, suivant la loi-puissance $1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^{\frac{d}{2}}$ ($d > 2$).

Il est tout à fait remarquable qu'une transition de phase se produise pour un système de particules sans interactions au sens classique. En réalité, le postulat de symétrisation introduit une "interaction" (quantique !), que l'on peut schématiquement qualifier d'attractive pour les bosons et de répulsive pour les fermions (*trou de Fermi*, voir ci-dessous) ; en atteste aussi la première correction quantique de la fonction de partition du gaz parfait classique, qui se traduit par un terme additionnel que l'on peut interpréter comme une interaction effective (dépendant de la température), attractive pour les bosons, répulsive pour les fermions. Par ailleurs, la question de la condensation en présence d'interaction entre les bosons est actuellement un problème largement ouvert.

Ainsi, pour des fermions, l'antisymétrie exige que deux d'entre eux n'occupent pas le même état quantique, faute de quoi l'état est identiquement nul – en d'autres termes n'existe pas en tant qu'état possible ; c'est ce qui fut historiquement (et empiriquement) énoncé sous la forme du "Principe d'exclusion de Pauli", pour rendre compte des spectres atomiques, de la structure en couches des atomes et de la classification périodique.

Pour fabriquer l'état fondamental d'un système de fermions sans interactions, il faut donc prendre successivement tous les états propres de H_1 et placer dans chacun d'entre eux un et un seul électron, compte tenu du spin. En notant $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots$ les états classés par ordre d'énergies croissantes $E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_n, \dots$, l'état fondamental se construit à l'aide de Y_A et du simple produit $\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N$: c'est bien l'état de plus basse énergie compatible avec le principe d'exclusion. Toutes choses égales par ailleurs²⁷, l'énergie totale d'un système de N fermions est donc considérablement plus grande que celle d'un système de N bosons puisque l'on est dans l'obligation d'aller chercher des états excités de H_1 , chaque état propre de H_1 ne pouvant recevoir qu'un seul fermion. En tout cas, le fondamental s'écrit comme suit à l'aide des spin-orbitales :

$$\Psi_A(1, 2, \dots, N) = C_A Y_A [\psi_1(\rho_1) \psi_2(\rho_2) \dots \psi_N(\rho_N)] . \quad (2.78)$$

Comme déjà mentionné, il arrive souvent que les états propres de H_1 ne dépendent pas de la variable de spin, m_s . En pareil cas, chaque ψ_k est le produit d'une orbitale $\phi_k(\vec{r})$ et d'une fonction de spin χ . Dans le cas d'électrons, $S = \frac{1}{2}$, la spin-orbitale est soit $\phi_k(\vec{r})\alpha(m_s)$, soit $\phi_k(\vec{r})\beta(m_s)$, où les deux fonctions α et β sont définies comme suit :

$$\alpha(m_s) \equiv \langle m_s | \alpha \rangle , \quad \beta(m_s) \equiv \langle m_s | \beta \rangle ; \quad (2.79)$$

avec ces définitions, l'état complet d'un électron (spin-orbitale) peut alors se noter :

$$\psi(\vec{r}, m_s; t) = \psi_{+\frac{1}{2}}(\vec{r}; t) \alpha(m_s) + \psi_{-\frac{1}{2}}(\vec{r}; t) \beta(m_s) . \quad (2.80)$$

En effet, si on choisit $m_s = +\frac{1}{2}$ au premier membre, on obtient bien l'égalité puisque, au second membre, seul le premier terme subsiste. Ainsi écrit, $\psi(\vec{r}, m_s; t)$ apparaît manifestement comme une combinaison linéaire d'états fabriqués en formant le produit tensoriel des états orbitaux ("d'espace") par les états de spin. Notons que les deux fonctions α et β sont orthogonales :

$$\sum_{m_s = \pm \frac{1}{2}} \alpha(m_s) \beta(m_s) = 0 . \quad (2.81)$$

On peut donc utiliser une fonction (orbitale) ϕ_k deux fois au plus, l'associant soit avec α , soit avec β . Ainsi, si le système contient un nombre pair d'électrons, tous ceux-ci sont appariés dans l'état fondamental et une bonne fonction pour cet état s'écrira :

$$\Psi_A(1, 2, \dots, N) = C_A Y_A \prod_{i=1}^{N/2} \phi_i(\vec{r}_{2i-1}) \alpha(m_{s\ 2i-1}) \phi_i(\vec{r}_{2i}) \beta(m_{s\ 2i}) . \quad (2.82)$$

Pour un nombre impair d'électrons, s'agissant toujours de l'état fondamental, le dernier état à une particule (celui de plus haute énergie) contiendra un électron non apparié, responsable d'un moment cinétique de spin total pour le système égal à $\frac{1}{2}$. L'état occupé de plus haute énergie s'appelle le niveau de Fermi. Il joue un rôle prééminent dans un métal, comme on le verra ci-dessous.

Ainsi, même s'ils sont sans interaction mutuelle au sens classique, deux fermions d'un même système sont malgré tout corrélés puisqu'ils ne peuvent se trouver dans le même état quantique. Par référence aux états orbitaux spécifiés par les trois nombres quantiques (n, l, m_l) , auxquels il convient d'ajouter le nombre $m_s (= \pm \frac{1}{2})$ pour $S = \frac{1}{2}$ associé au spin, on dit que deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques.

Revenons au cas de deux électrons, dont le spin total peut être 0 ou 1, suivant la composition des moments cinétiques ; avec deux fonctions d'espace ϕ_1 et ϕ_2 linéairement indépendantes, normalisées et orthogonales, on

²⁷notamment si la loi de dispersion est la même.

peut fabriquer un état singulet de spin total $S = 0$ et un état triplet de spin $S = 1$, ce dernier ayant trois composantes distinctes $M_S = 0, \pm 1$; la composante normalisée $M_S = +1$ du triplet est :

$$\Psi_{S=1, M_S=1}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) - \phi_2(\vec{r}_1)\phi_1(\vec{r}_2)] \alpha(m_{s_1})\alpha(m_{s_2}) , \quad (2.83)$$

et la probabilité de trouver les deux fermions l'un près de \vec{r}_1 , l'autre près de \vec{r}_2 est :

$$dP_{S=1}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{2} |\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) - \phi_2(\vec{r}_1)\phi_1(\vec{r}_2)|^2 d^3r_1 d^3r_2 . \quad (2.84)$$

En particulier, la probabilité élémentaire est nulle de trouver les deux électrons au même point :

$$dP_{S=1}(\vec{r}_1 = \vec{r}_2) = 0 . \quad (2.85)$$

C'est ce que l'on appelle le "trou de Fermi", que l'on traduit par l'expression : il y a une probabilité nulle de trouver deux électrons au même point avec la même projection de spin ; la présence d'un électron (ou d'un fermion) en un point interdit l'accès de ce point à un autre électron de même spin. Notons que cette propriété reste vraie pour les deux autres composantes $M_S = 0, -1$ du triplet, puisqu'elle ne dépend que de la partie spatiale. On devrait donc plutôt dire : *dans l'état triplet, il y a une probabilité nulle de trouver deux électrons au même point.*

Ce trou de densité n'existe pas pour l'état singulet (où les deux électrons ont forcément des spins contraires), puisqu'alors la fonction d'onde est :

$$\Psi_{S=0, M_S=0}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) + \phi_2(\vec{r}_1)\phi_1(\vec{r}_2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(m_{s_1})\beta(m_{s_2}) - \beta(m_{s_1})\alpha(m_{s_2})] . \quad (2.86)$$

et la densité $dP_{S=0}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ ne s'annule pas en $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$. C'est pourquoi on dit que deux électrons "de même spin" se "repoussent" davantage que deux électrons de spin contraire. Il est remarquable que cet antagonisme est indépendant de l'existence ou non d'une interaction ordinaire : il s'exerce en toute circonstance, et ne repose que sur le caractère fermionique. Par ailleurs, comme la répulsion électrostatique entre deux électrons est essentiellement positive et est donc un facteur déstabilisant sur le plan énergétique, on peut s'attendre à ce que, toutes choses égales par ailleurs, les états triplets soient plus bas en énergie que les états singulets correspondants : le principe de Pauli atténue la répulsion classique de Coulomb pour deux électrons formant un état triplet de spin.

Ainsi, l'interaction électrostatique, alliée au spin, assure que pour une configuration donnée, l'état triplet est plus stable que l'état singulet : bien que le Hamiltonien ne contienne pas le spin, l'énergie totale dépend de S ! C'est là une propriété fondamentale permettant de comprendre l'existence du paramagnétisme et plus généralement de mettre le doigt sur les briques élémentaires du magnétisme : les ampériens ne sont pas les fruits de forces magnétiques au sens classique d'une interaction, ils résultent fondamentalement du caractère fermionique des électrons et existent même si ces derniers sont en interaction purement électrostatique, à l'exclusion de toute autre force magnétique.

Les corrélations dues à l'échange et à l'antisymétrisation, traduites par l'expression imagée "trou de Fermi", portent le nom de corrélations dynamiques ; on retiendra qu'elles sont présentes même lorsque toute interaction classique directe est négligée ou absente. En ce sens, et même s'il n'y a pas d'interactions à deux corps dans le Hamiltonien, des particules identiques – qu'il s'agisse d'ailleurs de fermions ou de bosons – sont *forcément* corrélées.

A titre de transition vers le cas général de N particules, il est utile de remarquer que, pour $N = 2$, toute fonction antisymétrique peut s'écrire sous la forme d'un déterminant – qui est par définition une fonction (multilinéaire) antisymétrique. Ainsi, toute fonction de deux fermions construites sur deux spin-orbitales ψ_{k_1} et ψ_{k_2} (orthonormalisées) peut s'écrire :

$$\Psi_A(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi_{k_1}(1) & \psi_{k_2}(1) \\ \psi_{k_1}(2) & \psi_{k_2}(2) \end{vmatrix} . \quad (2.87)$$

Il est facile de se convaincre que la fonction d'onde antisymétrique (2.78) construite sur un produit de N fonctions²⁸ à une particule $\{\psi_{k_i}\}$ peut de même s'écrire sous la forme d'un déterminant, historiquement appelé déterminant de Slater :

$$\Psi_A(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{k_1}(1) & \psi_{k_2}(1) & \dots & \psi_{k_N}(1) \\ \psi_{k_1}(2) & \psi_{k_2}(2) & \dots & \psi_{k_N}(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{k_1}(N) & \psi_{k_2}(N) & \dots & \psi_{k_N}(N) \end{vmatrix} . \quad (2.88)$$

On vérifie aisément que $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la bonne constante assurant que Ψ_A est normalisée à l'unité quand les spin-orbitales sont elles-mêmes orthonormalisées. En effet, partant de (2.78) et en posant $\Phi = \prod_{i=1}^N \psi_{k_i}$, on a :

$$\langle \Psi_A | \Psi_A \rangle = |C_A|^2 \langle Y_A \Phi | Y_A \Phi \rangle = |C_A|^2 \langle \Phi | Y_A^\dagger Y_A | \Phi \rangle . \quad (2.89)$$

Puisque Y_A est hermitique et idempotent, ceci est égal à :

$$\langle \Psi_A | \Psi_A \rangle = |C_A|^2 \langle \Phi | Y_A \Phi \rangle = \frac{|C_A|^2}{N!} \langle \Phi | \sum_{\lambda=1}^{N!} \varepsilon_\lambda P_\lambda | \Phi \rangle . \quad (2.90)$$

Le produit scalaire contient $N!$ termes, mais seul celui venant de la permutation identité donne une contribution non-nulle, grâce à l'orthogonalité des spin-orbitales. D'où :

$$\langle \Psi_A | \Psi_A \rangle = \frac{|C_A|^2}{N!} \prod_{i=1}^N \langle \psi_{k_i} | \psi_{k_i} \rangle = \frac{|C_A|^2}{N!} = 1 \iff |C_A| = \sqrt{N!} . \quad (2.91)$$

Finalement :

$$|\Psi_A\rangle = \frac{\sqrt{N!}}{N!} \sum_{\lambda=1}^{N!} \varepsilon_\lambda P_\lambda |\Phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\lambda=1}^{N!} (-1)^{\sigma_\lambda} P_\lambda \prod_{i=1}^N \psi_{k_i} , \quad (2.92)$$

qui reproduit bien l'expression (2.88).

Sur la forme (2.88), on voit immédiatement que si deux fonctions ψ_{k_i} coïncident, la fonction d'onde est identiquement nulle : alors, le déterminant a deux colonnes identiques. Enfin, signalons la notation abrégée courante pour l'expression (2.88) :

$$\Psi_A(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \text{Det} [\psi_{k_1} \psi_{k_2} \dots \psi_{k_N}] . \quad (2.93)$$

Remarques

1. Le déterminant ci-dessus peut être construit à partir d'un modèle de particules indépendantes ; alors, chaque fonction ψ_{k_i} est connue d'avance. D'un autre côté, pour des fermions en interaction, on peut se poser la question de la meilleure fonction d'onde du type déterminant, au sens de la méthode variationnelle. Alors, les ψ_{k_i} sont d'avance inconnues et doivent être déterminées. L'écriture du principe variationnel conduit alors à des équations intégro-différentielles pour les fonctions ψ_{k_i} : ce sont les célèbres équations de Hartree-Fock, que l'on ne peut résoudre – hormis quelques cas triviaux sans grand intérêt – qu'avec une machine, par un processus itératif. Cette méthode est typiquement une méthode de champ moyen : en effet, comme fondamentalement la fonction d'onde globale retient une forme *produit* de fonctions à une particule, chaque électron (fermion) se meut en réalité dans le champ *moyen* de tous les autres ; de fait, les équations de Hartree-Fock font apparaître pour les ψ_{k_i} une équation aux valeurs propres contenant un terme potentiel représentant l'effet moyen de tous les autres électrons sur l'un d'entre eux²⁹. En pareil

²⁸ Bien noter que le déterminant est construit avec des spin-orbitales, pas avec des orbitales !

²⁹ De façon *caractéristique* pour un système de fermions, le potentiel de champ moyen fait apparaître *deux* termes ; le premier (terme direct) a une interprétation simple : c'est l'interaction d'un électron avec les autres, distribués suivant une densité donnée par le module carré des spin-orbitales. En revanche, le second (terme d'échange) résulte directement du postulat d'antisymétrisation et ne peut recevoir d'interprétation imagée. L'approximation dite de Hartree consiste à oublier le terme d'échange.

cas, bien sûr, l'énergie des N électrons n'est pas la somme des valeurs propres (énergies) de Hartree-Fock – alors on compterait deux fois l'interaction au sein d'une même paire. La méthode de Hartree-Fock s'emploie pour toute assemblée de fermions (matière stellaire, noyaux, atomes, molécules, gaz de Fermi dans les solides, etc.)

2. Montrons en détail que toutes les fonctions antisymétriques obtenues pour deux électrons peuvent bien s'écrire sous la forme de déterminant(s). En effet, la fonction (2.83) est identique à $\frac{1}{\sqrt{2}} \text{Det}[\phi_1\alpha \phi_2\alpha]$. Maintenant, comme tout déterminant est une fonction multilinéaire (alternée), l'application de l'opérateur $S_- = S_{1-} + S_{2-}$ produit³⁰ :

$$(S_{1-} + S_{2-}) \frac{1}{\sqrt{2}} \text{Det}[\phi_1\alpha \phi_2\beta] = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} [\text{Det}[\phi_1\beta \phi_2\alpha] + \text{Det}[\phi_1\alpha \phi_2\beta]] . \quad (2.94)$$

D'autre part $S_- \Psi_{S=1 M_S=1} = \hbar\sqrt{1(1+1) - 1(1-1)} \Psi_{S=1 M_S=0} \equiv \hbar\sqrt{2} \Psi_{S=1 M_S=0}$, de sorte que :

$$\Psi_{S=1 M_S=0} = \frac{1}{2} [\text{Det}[\phi_1\beta \phi_2\alpha] + \text{Det}[\phi_1\alpha \phi_2\beta]] . \quad (2.95)$$

Il est facile de vérifier que ceci est identique à $\frac{1}{2}(\phi_1\phi_2 - \phi_2\phi_1)(\alpha\beta + \beta\alpha)$; la composante $M_S = -1$ du triplet est évidemment $\frac{1}{\sqrt{2}} \text{Det}[\phi_1\beta \phi_2\beta]$. Pour obtenir la seule et unique composante du singulet $\Psi_{S=0 M_S=0}$, il suffit de se souvenir que cette fonction doit être orthogonale à $\Psi_{S=1 M_S=0}$. Deux déterminants différant par au moins une spin-orbitale sont orthogonaux si les spin-orbitales le sont ; la fonction orthogonale à (2.95) est donc :

$$\Psi_{S=0 M_S=0} = \frac{1}{2} [\text{Det}[\phi_1\beta \phi_2\alpha] - \text{Det}[\phi_1\alpha \phi_2\beta]] , \quad (2.96)$$

obtenue par un simple changement de signe dans la combinaison linéaire des deux déterminants. De toute évidence, toutes les fonctions complètes sont bien antisymétriques dans la transposition T_{12} .

2.5 Introduction à la Seconde Quantification

Compte tenu de l'indiscernabilité des particules identiques, la spécification complète de l'état d'un système s'énonce en affirmant que n_1 particules sont dans l'état ψ_1 , n_2 particules sont dans l'état ψ_2 , etc. Souvent, les états à une particule ψ_k sont ceux définis en l'absence d'interaction, mais ceci n'est nullement obligatoire. k généralement désigne l'ensemble des nombres quantiques associés à un ECOC.

En pratique, on est souvent contraint de considérer des situations où le nombre de particules n'est pas fixé une fois pour toutes. Par exemple, dans le cas du champ électromagnétique couplé à la matière, le nombre de photons n'est pas donné et constant puisque la matière peut absorber ou émettre des photons. Il en va de même pour les phonons, particules (*quanta*) décrivant la quantification des vibrations harmoniques d'un solide : le nombre (moyen) de phonons augmente avec la température puisque l'élévation de celle-ci augmente l'amplitude des vibrations du réseau. En Théorie Quantique des Champs, la non-conservation du nombre de particules au cours du temps est la règle. Une paire électron-positron peut s'annihiler sous forme de photons, étant entendu d'ailleurs que le processus inverse est tout autant possible.

Ainsi naît la nécessité de reformuler la Mécanique Quantique dans un cadre plus large où le nombre de particules est variable. De la sorte, un système quantique évolue dans un espace d'états "infiniment" plus vaste, appelé espace de Fock. On peut se le représenter comme un empilement de feuilles (secteurs) : dans chaque feuille, le nombre de particules est constant ; on passe d'une feuille à l'autre par l'action d'opérateurs de création ou d'annihilation de particules, qui généralisent ceux que l'on a rencontrés à propos de l'oscillateur harmonique, et dont il existe évidemment deux familles, l'une associée aux bosons, l'autre associée aux fermions. On verra que la distinction se tient fondamentalement dans les relations de commutation : les opérateurs de bosons satisfont des règles de commutation (comme dans le cas de l'oscillateur harmonique), les opérateurs de

³⁰étant entendu que $S_- \alpha = \hbar\sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1) - \frac{1}{2}(\frac{1}{2} - 1)}\beta \equiv \hbar\beta$.

fermions obéissent à des relations d'anticommutation. Cette distinction contient à elle seule la différence de symétrie vis-à-vis du groupe de permutations, en conformité avec le postulat de symétrisation.

Un état quelconque de l'espace de Fock est noté :

$$|n_1, n_2, \dots, n_k, \dots\rangle \quad (n_j \in \mathbb{N}) \quad (2.97)$$

et désigne un état produit tensoriel où il y a n_1 particules chacune dans l'état $|1\rangle$, n_2 particules chacune dans l'état $|2\rangle$, \dots ; les n_j sont les nombres d'occupation. On introduit alors des opérateurs de création a_k^\dagger et d'annihilation a_k tels que :

$$a_k^\dagger |n_1, n_2, \dots, n_k, \dots\rangle \propto |n_1, n_2, \dots, n_{k-1}, n_k + 1, n_{k+1}, \dots\rangle, \quad (2.98)$$

$$a_k |n_1, n_2, \dots, n_k, \dots\rangle \propto |n_1, n_2, \dots, n_{k-1}, n_k - 1, n_{k+1}, \dots\rangle. \quad (2.99)$$

Ce sont ces opérateurs qui permettent de passer d'un secteur à l'autre de l'espace de Fock, le nombre total de particules variant au plus d'une unité.

Ceci étant, il est possible de distinguer notamment :

- l'état vide :

$$|\text{vide}\rangle \equiv |n_1 = 0, n_2 = 0, \dots, n_k = 0, \dots\rangle. \quad (2.100)$$

Pour l'état vide, on a :

$$a_k |\text{vide}\rangle = 0; \quad (2.101)$$

cette relation exprime le fait que l'on ne peut détruire une particule qui n'existe pas

- les états à une particule :

$$|\Psi_k\rangle \equiv |n_1 = 0, n_2 = 0, \dots, n_{k-1} = 0, n_k = 1, n_{k+1} = 0, \dots\rangle, \quad (2.102)$$

que l'on peut construire en faisant agir un opérateur de création sur l'état vide, conformément à (2.98) :

$$|\Psi_k\rangle = a_k^\dagger |\text{vide}\rangle. \quad (2.103)$$

Par ailleurs, toujours grâce à l'argument suivant lequel il est impossible de détruire une particule qui n'existe pas, on a :

$$a_k |0, 0, \dots, n_{k'}, 0, \dots\rangle = 0 \quad \forall k \neq k', \quad (2.104)$$

- les états à deux particules, $|n_k, n_l\rangle$. Ils sont engendrés à partir du vide par action d'un produit tel que $a_k^\dagger a_l^\dagger$:

$$|\Psi_{kl}\rangle = a_k^\dagger a_l^\dagger |\text{vide}\rangle. \quad (2.105)$$

Si les particules sont des bosons, l'état doit être symétrique ; l'égalité suivante doit donc être vraie :

$$a_k^\dagger a_l^\dagger |\text{vide}\rangle = a_l^\dagger a_k^\dagger |\text{vide}\rangle \quad \forall k, l. \quad (2.106)$$

Elle doit l'être d'ailleurs quel que soit l'état sur lequel agit le produit $a_k^\dagger a_l^\dagger$. On en déduit, pour des bosons :

$$a_k^\dagger a_l^\dagger = a_l^\dagger a_k^\dagger \quad \forall k, l \iff [a_k^\dagger, a_l^\dagger] = 0 \quad (\text{bosons}). \quad (2.107)$$

La relation hermitique conjuguée est aussi vraie :

$$a_k a_l = a_l a_k \quad \forall k, l \iff [a_k, a_l] = 0 \quad (\text{bosons}). \quad (2.108)$$

Au contraire, s'il s'agit de fermions, l'état doit être antisymétrique dans toute transposition ; il faut que :

$$a_k^\dagger a_l^\dagger |\text{vide}\rangle = -a_l^\dagger a_k^\dagger |\text{vide}\rangle \quad \forall k, l \quad (2.109)$$

et, plus généralement³¹ :

$$a_k^\dagger a_l^\dagger = -a_l^\dagger a_k^\dagger \quad \forall k, l \iff \{a_k^\dagger, a_l^\dagger\} = 0 \quad (\text{fermions}), \quad (2.110)$$

qui entraîne à son tour :

$$a_k a_l = -a_l a_k \quad \forall k, l \iff \{a_k, a_l\} = 0 \quad (\text{fermions}). \quad (2.111)$$

³¹Les accolades désignent l'anticommutateur : $\{A, B\} \stackrel{\text{d\'ef}}{=} AB + BA$.

Les produits $a_k^\dagger a_l^\dagger a_m^\dagger$ agissant sur $|\text{vide}\rangle$ donnent des états à trois particules, et ainsi de suite : le produit d'un nombre quelconque d'opérateurs de création agissant sur le vide permet de construire les états à nombre quelconque de particules. L'ensemble de ces états constitue par définition l'espace de Fock.

Il convient de déterminer les constantes de proportionnalité dans (2.98) et (2.99), relations que l'on peut écrire plus précisément :

$$a_k^\dagger |\dots, n_k, \dots\rangle = C_{n_k+1} |\dots, n_k + 1, \dots\rangle, \quad (2.112)$$

$$a_k |\dots, n_k, \dots\rangle = C_{n_k}^* |\dots, n_k - 1, \dots\rangle. \quad (2.113)$$

Tous les nombres $n_{k'}$, $k \neq k'$ sont sous-entendus, et inchangés d'un membre à l'autre ; les deux constantes ne dépendent évidemment que du nombre d'occupation du mode que les opérateurs modifient (deux modes distincts ne se voient pas). De ces deux relations on déduit :

$$a_k^\dagger a_k |\dots, n_k, \dots\rangle = C_{n_k}^* a_k^\dagger |\dots, n_k - 1, \dots\rangle = |C_{n_k}|^2 |\dots, n_k, \dots\rangle. \quad (2.114)$$

Ainsi, les états de Fock sont propres du produit $N_k \equiv a_k^\dagger a_k$; l'opérateur N_k est appelé nombre d'occupation (de l'état k), il est hermitique et ses valeurs propres $n_k = |C_{n_k}|^2$ donnent le nombre de particules effectivement placées dans l'état k . Les relations (2.112), (2.113) et (2.114) sont vraies qu'il s'agisse de fermions ou de bosons mais, pour la clarté, traitons maintenant séparément chaque famille de particules.

- Pour les bosons, chaque état k peut accepter un nombre quelconque de particules ; la relation $n_k = |C_{n_k}|^2$ permet alors de fixer (à une phase près conventionnelle) la constante C_{n_k} . En décidant conventionnellement de prendre cette dernière réelle positive, il vient :

$$C_{n_k} = \sqrt{n_k}, \quad (2.115)$$

d'où il résulte, pour les bosons ($n_k \in \mathbb{N}$) (voir (2.112) et (2.113)) :

$$a_k^\dagger |\dots, n_k, \dots\rangle = \sqrt{1 + n_k} |\dots, n_k + 1, \dots\rangle \quad (2.116)$$

$$a_k |\dots, n_k, \dots\rangle = \sqrt{n_k} |\dots, n_k - 1, \dots\rangle. \quad (2.117)$$

La combinaison de ces deux équations redonne bien (2.114), compte tenu de (2.115) :

$$a_k^\dagger a_k |\dots, n_k, \dots\rangle = \sqrt{n_k} a_k^\dagger |\dots, n_k - 1, \dots\rangle = \sqrt{n_k} \sqrt{1 + (n_k - 1)} |\dots, (n_k - 1) + 1, \dots\rangle, \quad (2.118)$$

de sorte que :

$$a_k^\dagger a_k |\dots, n_k, \dots\rangle = n_k |\dots, n_k, \dots\rangle, \quad (2.119)$$

comme il se doit.

- Pour les fermions, il reste vrai que $|C_{n_k}|^2$ est une fonction linéaire de n_k , en accord avec (2.114), mais maintenant n_k ne peut prendre que les deux valeurs 0 ou 1, en conformité avec le principe de Pauli. Un peu de réflexion montre que l'on a ($n_k = 0, 1$) :

$$a_k^\dagger |\dots, n_k, \dots\rangle = \sqrt{1 - n_k} |\dots, n_k + 1, \dots\rangle \quad (2.120)$$

$$a_k |\dots, n_k, \dots\rangle = \sqrt{n_k} |\dots, n_k - 1, \dots\rangle. \quad (2.121)$$

Il est possible de rassembler ces équations sous la forme :

$$a_k^\dagger |\dots, n_k, \dots\rangle = \sqrt{1 + \varepsilon n_k} |\dots, n_k + 1, \dots\rangle \quad (2.122)$$

$$a_k |\dots, n_k, \dots\rangle = \sqrt{n_k} |\dots, n_k - 1, \dots\rangle \quad (2.123)$$

avec :

$$\varepsilon = \begin{cases} +1 & \text{bosons} \\ -1 & \text{fermions} \end{cases} \quad (2.124)$$

Pour finir, ces équations permettent d'obtenir les relations de commutation (ou d'anticommutation) entre un opérateur de création a_k^\dagger et un opérateur d'annihilation a_l . On trouve immédiatement :

$$[a_k, a_l^\dagger] = \delta_{kl} \quad (\text{bosons}) , \quad (2.125)$$

$$\{a_k, a_l^\dagger\} = \delta_{kl} \quad (\text{fermions}) , \quad (2.126)$$

soit :

$$a_k a_l^\dagger - \varepsilon a_l^\dagger a_k = \delta_{kl} . \quad (2.127)$$

Dans tous les cas, $N_k = a_k^\dagger a_k$ est l'opérateur nombre de particules ; ses valeurs propres sont des entiers non-négatifs :

$$N_k = \begin{cases} 0, 1, 2, \dots & (\text{bosons}) \\ 0, 1 & (\text{fermions}) \end{cases} . \quad (2.128)$$

L'usage courant désigne par la lettre b les opérateurs de bosons, par c ceux des fermions. Avec cette convention, et à titre de récapitulation, les relations fondamentales s'écrivent :

- Fermions :

$$\{c_k, c_l^\dagger\} = \delta_{kl} , \quad \{c_k, c_l\} = \{c_k^\dagger, c_l^\dagger\} = 0 \quad \forall k, l \quad (2.129)$$

$$c_k | \dots, n_k, \dots \rangle = \sqrt{n_k} | \dots, n_k - 1, \dots \rangle , \quad c_k^\dagger | \dots, n_k, \dots \rangle = \sqrt{1 - n_k} | \dots, n_k + 1, \dots \rangle \quad (2.130)$$

- Bosons :

$$[b_k, b_l^\dagger] = \delta_{kl} , \quad [b_k, b_l] = [b_k^\dagger, b_l^\dagger] = 0 \quad \forall k, l \quad (2.131)$$

$$b_k | \dots, n_k, \dots \rangle = \sqrt{n_k} | \dots, n_k - 1, \dots \rangle , \quad b_k^\dagger | \dots, n_k, \dots \rangle = \sqrt{1 + n_k} | \dots, n_k + 1, \dots \rangle . \quad (2.132)$$

Le point essentiel à retenir est que la symétrie de permutation est *incluse* dans l'algèbre des opérateurs de création et d'annihilation. Par exemple, un état tel que $|\Psi_{kl}\rangle = a_k^\dagger a_l^\dagger |\text{vac}\rangle$ est un état à deux particules ayant la bonne symétrie. S'il s'agit de bosons, $b_k^\dagger b_l^\dagger |\text{vac}\rangle = +b_l^\dagger b_k^\dagger |\text{vac}\rangle = +|\Psi_{lk}\rangle$; au contraire, pour des fermions $|\Psi_{kl}\rangle = c_k^\dagger c_l^\dagger |\text{vac}\rangle = -c_l^\dagger c_k^\dagger |\text{vac}\rangle = -|\Psi_{lk}\rangle$.

Les opérateurs représentant les observables s'expriment très simplement, et de façon très transparente, en Seconde Quantification. Dans la suite, $|\Psi_k\rangle$ désigne un état propre pour une particule, de Hamiltonien H_1 :

$$H_1 |\Psi_k\rangle = \varepsilon_k |\Psi_k\rangle \quad \Longleftrightarrow \quad H_1 = \sum_k |\Psi_k\rangle \varepsilon_k \langle \Psi_k| . \quad (2.133)$$

On a, par définition :

$$|\Psi_k\rangle = a_k^\dagger |\text{vac}\rangle . \quad (2.134)$$

Considérons maintenant un ensemble de telles particules sans interaction, dont le Hamiltonien est la grandeur additive $H = \sum_i H_1(i)$; quelle est l'énergie moyenne E du système dans un état où il y a n_k particules dans l'état $|\Psi_k\rangle$, $k = 1, 2, \dots$? Visiblement, on a :

$$E = \sum_k n_k \varepsilon_k . \quad (2.135)$$

Le Hamiltonien peut donc s'écrire :

$$H = \sum_k \varepsilon_k a_k^\dagger a_k \equiv \sum_k \varepsilon_k N_k . \quad (2.136)$$

Bien entendu, il est possible de considérer une autre base d'états à une particule (toujours orthonormalisée), $\{|\Phi_\kappa\rangle\}$, sur laquelle H_1 n'est pas diagonal. Il existe une transformation unitaire U permettant d'écrire :

$$|\Psi_k\rangle = \sum_\kappa U_{\kappa k} |\Phi_\kappa\rangle , \quad U_{\kappa k} = \langle \Phi_\kappa | \Psi_k \rangle . \quad (2.137)$$

En considérant (2.134), on voit que la même transformation existe entre les opérateurs associés aux deux bases ; avec des notations évidentes :

$$a_k^\dagger = \sum_{\kappa} U_{\kappa k} A_{\kappa}^\dagger . \quad (2.138)$$

Ceci étant, H (2.136) se transforme comme suit :

$$H = \sum_{\kappa \lambda} \sum_k \varepsilon_k U_{\kappa k} U_{\lambda k}^* A_{\kappa}^\dagger A_{\lambda} ; \quad (2.139)$$

la somme sur k est :

$$\sum_k \varepsilon_k \langle \Phi_{\kappa} | \Psi_k \rangle \langle \Phi_{\lambda} | \Psi_k \rangle^* = \sum_k \langle \Phi_{\kappa} | \Psi_k \rangle \varepsilon_k \langle \Psi_k | \Phi_{\lambda} \rangle \equiv \langle \Phi_{\kappa} | H_1 | \Phi_{\lambda} \rangle , \quad (2.140)$$

de sorte que H s'écrit :

$$H = \sum_{\kappa \lambda} \langle \Phi_{\kappa} | H_1 | \Phi_{\lambda} \rangle A_{\kappa}^\dagger A_{\lambda} ; \quad (2.141)$$

D'où la forme générale d'une observable additive à un corps $\Omega = \sum_i \omega(i)$, exprimée en fonction des opérateurs de création et d'annihilation relatifs à des modes quelconques :

$$\Omega = \sum_{kl} \langle \Psi_k | \omega | \Psi_l \rangle a_k^\dagger a_l \equiv \sum_{kl} \omega_{kl} a_k^\dagger a_l . \quad (2.142)$$

Sur ses modes propres, Ω est diagonal et la somme ne contient alors que les termes $k = l$, ce qui fait réapparaître les nombres d'occupation (de ces modes propres), tout comme pour H en (2.136).

À titre d'illustration, montrons comment fonctionne le formalisme. Partons de la quantité $\langle \Psi_k | \Omega | \Psi_l \rangle$, élément de matrice d'une observable additive à un corps entre deux états à une particule engendrés à partir du vide selon (2.103). On peut de ce fait écrire, tenant compte de (2.142) :

$$\langle \Psi_k | \Omega | \Psi_l \rangle = \langle \text{vac} | a_k \Omega a_l^\dagger | \text{vac} \rangle = \sum_{k' l'} \langle \text{vac} | a_k a_{k'}^\dagger a_{l'} a_l^\dagger | \text{vac} \rangle \omega_{k' l'} . \quad (2.143)$$

L'idée consiste à jouer avec les relations de commutation³² afin de mettre les opérateurs d'annihilation à droite dans le produit, juste devant $|\text{vac}\rangle$: en vertu de (2.101), le terme correspondant sera nul. Le produit des quatre opérateurs dans (2.143) est aussi $a_k a_{k'}^\dagger (\delta_{ll'} + \varepsilon a_l^\dagger a_{l'})$ (voir (2.127)) ; comme $a_{l'} |\text{vac}\rangle = 0$, il reste :

$$\langle \Psi_k | \Omega | \Psi_l \rangle = \sum_{k' l'} \langle \text{vac} | a_k a_{k'}^\dagger \delta_{ll'} | \text{vac} \rangle \omega_{k' l'} ; \quad (2.144)$$

en recommençant la même opération avec les opérateurs restants, il vient :

$$\langle \Psi_k | \Omega | \Psi_l \rangle = \sum_{k' l'} \langle \text{vac} | (\delta_{kk'} + \varepsilon a_k^\dagger a_k) | \text{vac} \rangle \delta_{ll'} \omega_{k' l'} = \sum_{k' l'} \delta_{kk'} \delta_{ll'} \omega_{k' l'} = \omega_{kl} ; \quad (2.145)$$

Quant au premier membre, c'est très précisément :

$$\langle 0, 0, \dots, 0, 1_k, 0, \dots | \sum_i \omega(i) | 0, 0, \dots, 0, 1_l, 0, \dots \rangle ; \quad (2.146)$$

tant que l'indice i porte sur une particule qui n'existe pas (parce que le nombre d'occupation est nul dans le *bra* et dans le *ket*), le résultat est nul ; le seul terme non-nul est bien l'élément de matrice de ω avec une particule dans $|\Psi_k\rangle$ à gauche et dans $|\Psi_l\rangle$ à droite : c'est bien ω_{kl} , en conformité avec (2.145).

Considérons maintenant une observable à deux corps :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(i, j) . \quad (2.147)$$

³²Le jeu qui consiste à faire commuter les opérateurs d'un produit pour réduire de deux unités le nombre de facteurs s'appelle une *contraction*.

V est par exemple l'interaction entre particules, $V = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$. En généralisation immédiate de (2.142), on écrit³³ :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{k, l, k', l'} v_{k k' l l'} a_{k'}^\dagger a_k^\dagger a_l a_{l'} \quad (2.148)$$

et toute la question est d'identifier la quantité $v_{k k' l l'}$. Pour cela, on fait jouer les contractions comme ci-dessus, en partant de la quantité $\langle \Psi_m \Psi_n | V | \Psi_{m'} \Psi_{n'} \rangle$. Un calcul un peu long montre que $v_{k k' l l'}$ n'est autre qu'un élément de matrice à deux corps, donné par l'intégrale :

$$v_{k k' l l'} = \sum_{\text{spins}} \int d^3 r d^3 r' \Psi_k^*(\vec{r}) \Psi_{k'}^*(\vec{r}') v(\vec{r} - \vec{r}') \Psi_l(\vec{r}) \Psi_{l'}(\vec{r}') \equiv \langle \Psi_k \Psi_{k'} | v | \Psi_l \Psi_{l'} \rangle \quad (2.149)$$

Au total, un Hamiltonien ne contenant que des termes à un et à deux corps :

$$H = \sum_{i=1}^N H_1(i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N H_2(i, j) \quad (2.150)$$

s'écrit comme suit :

$$H = \sum_{k l} \varepsilon_{kl} a_k^\dagger a_l + \frac{1}{2} \sum_{k, l, k', l'} v_{k k' l l'} a_{k'}^\dagger a_k^\dagger a_l a_{l'} \quad , \quad (2.151)$$

où :

$$\varepsilon_{kl} = \langle \Psi_k | H_1 | \Psi_l \rangle \quad , \quad v_{k k' l l'} = \langle \Psi_k \Psi_{k'} | H_2 | \Psi_l \Psi_{l'} \rangle \quad . \quad (2.152)$$

Le point remarquable est que l'expression (2.151) est indépendante du nombre (fixe ou variable) de particules, N .

³³Attention à l'ordre des indices !

Bibliographie

- [1] A. Messiah, *Mécanique Quantique*, tome II (Dunod, Paris 1965)
- [2] N. Goldenfeld, *Lectures on Phase Transitions and the Renormalization Group*, sect. 2. 2. 1 (Addison - Wesley, New York, 1997)
- [3] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics* (John Wiley, New York, 1970)
- [4] Cl. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, *Mécanique Quantique* (Hermann, Paris, 1973)
- [5] H. A. Bethe et E. E. Salpeter, *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms* (Springer, Berlin, 1957)
- [6] J. C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure, I*, Appendice 19 (McGraw - Hill, New York, 1960)