

Lien entre l'approche entièrement quantique
et la théorie des perturbations dépendant du temps (suite)

C - Résolution, par la méthode de Floquet-Shirley, de l'équation de Schrödinger relative à un hamiltonien périodique dans le temps.

① Idee générale.

- On va essayer, dans ce § C, d'exploiter au maximum les symétries de l'hamiltonien, à savoir sa périodicité temporelle.
- On va chercher des solutions de l'équation de Schrödinger qui reflètent au mieux cette symétrie. Analogie avec les fonctions de Bloch, en Physique du Solide, dont la forme générale est déterminée par la périodicité spatiale de l'hamiltonien.
- En cherchant à préciser davantage ces solutions, on va montrer qu'on est conduit tout naturellement à diagonaliser une matrice infinie, l'hamiltonien de Floquet-Shirley, présentant des liens étroits avec l'hamiltonien de la théorie entièrement quantique (atome habillé).
- On négligera tout phénomène dissipatif et on travaillera directement sur le vecteur d'état (au lieu de l'opérateur densité).

② Notations.

- Atome à r niveaux orthonormés $|i\rangle$ ($i=1,2,\dots,r$)
 $\langle j|i\rangle = \delta_{ij}$ (VI-1)

- Hamiltonien atomique H_0
 $H_0|i\rangle = E_i|i\rangle$ (VI-2)

- Interaction avec l'onde incidente traitée classiquement.
 Hamiltonien d'interaction $V(t)$, périodique de période T
 $V(t) = V(t+T)$ (VI-3)

- Soit $|\psi_i(t)\rangle$ la solution de l'équation de Schrödinger, correspondant à la condition initiale $|\psi_i(0)\rangle = |i\rangle$. Comme l'opérateur d'évolution est unitaire (H hermitique), et conserve par suite la norme et le produit scalaire, on a :

$$\langle \psi_j(t) | \psi_i(t) \rangle = \delta_{ij} \quad \forall t \quad (VI-4)$$

- Toute superposition linéaire des $|\psi_i(t)\rangle$, avec des coefficients c_i indépendants de t , est, bien sûr, solution de l'équation de Schrödinger. Réciproquement, soit $|\psi(t)\rangle$ la solution la plus générale d'une telle équation. A $t=0$, on peut écrire $|\psi(0)\rangle = \sum_i c_i |i\rangle$, de sorte qu'on en déduit d'après la définition des $|\psi_i(t)\rangle$

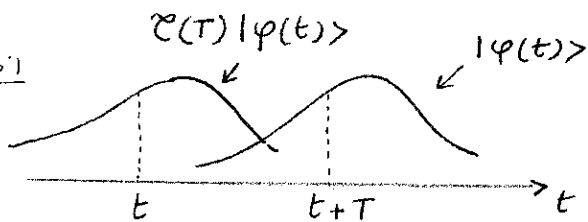
$$|\psi(t)\rangle = \sum_i c_i |\psi_i(t)\rangle \quad \text{avec } c_i \text{ indépendant de } t \quad (VI-5)$$

③ Existence d'une classe particulière de solutions de l'ép. de Schrödinger

(i) Theorème de Floquet

- Introduisons l'opérateur linéaire $\mathcal{C}(T)$, translation d'une quantité $-T$ sur l'axe des temps.

Fig 1



Chaque composante de $U(T)|\psi(t)\rangle$ a, au point t , la même valeur que la même composante de $|\psi(t)\rangle$ au point $t+T$ (cf fig. 1). On en déduit

$$U(T)|\psi(t)\rangle = |\psi(t+T)\rangle \quad (VI-6)$$

$U(T)$ conserve le produit scalaire et la norme. Donc

$$U(T) : \text{unitaire} \quad (VI-7)$$

- L'opérateur $i\frac{\partial}{\partial t}$ ne change visiblement pas dans la transformation $t \rightarrow t+T$. De même, comme $V(t)$ est périodique de période T , l'hamiltonien $H(t) = H_0 + V(t)$ commute avec $U(T)$. Il en est de même de l'opérateur $i\frac{\partial}{\partial t} - H(t)$. Donc

$$\text{si } |\psi(t)\rangle \text{ solution eq. Schr.} \Rightarrow U(T)|\psi(t)\rangle = |\psi(t+T)\rangle \text{ est aussi solution} \quad (VI-8)$$

- Appliquons $U(T)$ à l'une des solutions $|\psi_i(t)\rangle$ ($i=1,2,\dots,r$) de l'eqn. de Schrödinger introduites à la fin du § 2. Le ket obtenu est, d'après VI-8, une autre solution, qui d'après VI-5 peut toujours être développée sur les $\{|\psi_j(t)\rangle\}$, les coefficients C_{ji} du développement étant, d'après (VI-5), indépendants de t .

$$C_{ji} = \langle \psi_j(t) | U(T) | \psi_i(t) \rangle \text{ indépendant de } t \quad (VI-9)$$

A partir de maintenant, nous supposons r fini. La matrice unitaire C_{ij} , de dimension r , est donc diagonalisable. Elle admet des valeurs propres, de module 1, qu'on peut donc écrire e^{-iq_e} (q_e : nombre réel), les vecteurs propres correspondants $|\bar{l}\rangle$ étant orthogonaux (propriété générale des matrices unitaires). Si une valeur propre est dégénérée, on peut toujours choisir des vecteurs orthogonaux dans le sous-espace propre. Soit $\langle i | \bar{l} \rangle$ la matrice unitaire permettant de diagonaliser C_{ij} . Si l'on introduit les r kets

$$|\bar{\psi}_e(t)\rangle = \sum_i \langle i | \bar{l} \rangle |\psi_i(t)\rangle \quad (VI-10)$$

on a
$$U(T) |\bar{\psi}_e(t)\rangle = e^{-iq_e} |\bar{\psi}_e(t)\rangle \quad (VI-11)$$

$$\langle \bar{\psi}_e(t) | \bar{\psi}_{e'}(t) \rangle = \delta_{ee'} \quad (VI-12)$$

Les coefficients $\langle i | \bar{l} \rangle$ obtenus en diagonalisant une matrice indépendante de t (cf VI-9) sont indépendants de t . Donc $|\bar{\psi}_e(t)\rangle$ superposition linéaire de $|\psi_i(t)\rangle$ avec des coefficients indépendants de t , est aussi solution de l'équation de Schrödinger.

Conclusion (théorème de Floquet) :

Si l'évolution d'un système à r niveaux (r fini) est régie par un hamiltonien périodique dans le temps, de période T , on peut trouver un ensemble orthonormal complet de r solutions de l'équation de Schrödinger, $|\bar{\psi}_e(t)\rangle$ ($e=1,2,\dots,r$) satisfaisant d'après (VI-11) et (VI-6) à

$$\mathcal{U}(T) |\bar{\Psi}_e(t)\rangle = |\bar{\Psi}_e(t+T)\rangle = e^{-iq_e T} |\bar{\Psi}_e(t)\rangle \quad (VI-13)$$

c-à-d qui sont simplement multipliés par un facteur de phase quand on les translate de $-T$.

Remarque : lien avec la théorie des groupes. Le groupe de symétrie du problème est le groupe des translations d'un multiple entier ≥ 0 de T dans le temps, groupe abélien, ayant donc des représentations irréductibles de dimension 1. $|\bar{\Psi}_e(t)\rangle$ est le vecteur de base de la représentation irréductible, de caractère e^{-iq_e} .

(ii) Etats quasi-périodiques - Quasi-énergies

- L'état $|\bar{\Psi}_e(t)\rangle$ est appelé "état quasi-périodique".

$$- \text{Posons } |\bar{\Psi}_e(t)\rangle = e^{iq_e t/T} |\bar{\Psi}_e(t)\rangle \quad (VI-14)$$

On déduit aisément de (VI-13)

$$|\bar{\Psi}_e(t+T)\rangle = e^{iq_e t/T} e^{iq_e} e^{-iq_e} |\bar{\Psi}_e(t)\rangle = |\bar{\Psi}_e(t)\rangle \quad (VI-15)$$

Donc $|\bar{\Psi}_e(t)\rangle$ est périodique. On peut donc, d'après (VI-14), écrire

$$|\bar{\Psi}_e(t)\rangle = e^{-iq_e t/T} |\bar{\Psi}_e(t)\rangle \quad (VI-16-a)$$

$$\text{avec } |\bar{\Psi}_e(t+T)\rangle = |\bar{\Psi}_e(t)\rangle \quad (VI-16-b)$$

$$- \text{Posons } \bar{E}_e = \frac{q_e}{T} \quad (VI-17)$$

On peut réécrire (VI-16) sous la forme

$$|\bar{\Psi}_e(t)\rangle = e^{-i\bar{E}_e t} |\bar{\Psi}_e(t)\rangle \quad (VI-18)$$

\bar{E}_e est appelé "quasi-énergie" (Ce serait un vraie énergie, si au lieu d'être seulement périodique, $|\bar{\Psi}_e(t)\rangle$ était constant)

- Dans (VI-13), q_e n'est défini en π à un multiple entier ≥ 0 de 2π . Donc \bar{E}_e n'est défini en π à un multiple entier ≥ 0 de

$$\omega = \frac{2\pi}{T} \quad (VI-19)$$

Mathématiquement, on peut écrire, avec s entier ≥ 0 :

$$|\bar{\Psi}_e(t)\rangle = e^{-i(\bar{E}_e + s\omega)t} e^{is\omega t} |\bar{\Psi}_e(t)\rangle \quad (VI-20)$$

où le ket $e^{is\omega t} |\bar{\Psi}_e(t)\rangle$ est toujours périodique. Donc,

$$\begin{aligned} \text{si } \bar{a} \bar{E}_e \text{ correspond } |\bar{\Psi}_e(t)\rangle \\ \bar{a} \bar{E}_e + s\omega \text{ correspond } e^{is\omega t} |\bar{\Psi}_e(t)\rangle \end{aligned} \quad (VI-21)$$

- Analogie avec les fonctions de Bloch en Physique du Solide.

Dans un potentiel spatialement périodique, on peut toujours trouver une base de fonctions propres de H , de la forme

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (VI-22)$$

où $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r})$ a la périodicité du réseau (Analogie entre VI-16 et VI-22)

\vec{k} est une "quasi-impulsion" définie à un vecteur du réseau réciproque près (analogue avec la quasi-énergie \bar{E}_q définie à un multiple de ω près) |VI-4

(iii) Sens physique des états quasi-périodiques

- La valeur moyenne de toute observable physique G , ne dépendant pas explicitement du temps, dans un état quasi-périodique $|\bar{\Psi}_q(t)\rangle$ s'écrit d'après (VI-18):

$$\langle \bar{\Psi}_q(t) | G | \bar{\Psi}_q(t) \rangle = \langle \bar{\Psi}_q(t) | G | \bar{\Psi}_q(t) \rangle \quad (VI-23)$$

C'est donc, d'après (VI-16-b), une fonction périodique de t , de période T .

Remarque: La même propriété demeure valable pour l'opérateur vireux $\vec{v} = \frac{1}{m} (\vec{p} - e \vec{A}(t))$, car le potentiel vecteur $\vec{A}(t)$, bien que dépendant du temps, est périodique.

- $|\bar{\Psi}_q(t)\rangle$ peut donc être interprété comme un état décrivant un régime d'oscillation forcé de l'atome dans l'onde incidente, obtenue en branchant adiabatiquement cette perturbation.

④ Comment trouver les états quasi-périodiques et les quasi-énergies?

On ne sait pas en général calculer explicitement les solutions exactes $|\Psi_i(t)\rangle$ introduites à la fin du § 2, et par suite la matrice \mathcal{P}_{ji} définie en (VI-9), à partir de laquelle on peut introduire les \bar{E}_q et les $|\bar{\Psi}_q(t)\rangle$. On va plutôt, dans ce § 4, développer les $|\bar{\Psi}_q(t)\rangle$ sur états non perturbés $|i\rangle$, et reporter (VI-18) dans l'équation de Schrödinger pour déterminer les coefficients de ce développement.

(i) Développement en série de Fourier des états et du potentiel.

- Développons les états $|\bar{\Psi}_q(t)\rangle$ apparaissant dans (VI-18) sur la base $\{|i\rangle\}$

$$|\bar{\Psi}_q(t)\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} c_{i\ell}(t) |i\rangle \quad (VI-24)$$

Comme $|\bar{\Psi}_q(t)\rangle$ est périodique, il en est de même des $c_{i\ell}(t)$ et on peut donc développer en série de Fourier

$$c_{i\ell}(t) = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} c_{i\ell}^p e^{ip\omega t} \quad (VI-25)$$

Nous poserons

$$c_{i\ell}^p = (i, p | \bar{\ell}) \quad (VI-26)$$

de sorte que

$$|\bar{\Psi}_q(t)\rangle = \sum_i \sum_p (i, p | \bar{\ell}) e^{ip\omega t} |i\rangle \quad (VI-27)$$

- De même, on peut développer les éléments de matrice de la perturbation $V(t)$ en série de Fourier

$$\langle i | H_0 + V(t) | j \rangle = E_i \delta_{ij} + V_{ij}(t) \quad (VI-28)$$

$$V_{ij}(t) = \sum_r V_{ij}^r e^{ir\omega t} \quad (VI-29)$$

(ii) Hamiltonien de Floquet - Shirley

- Écrivons que l'état quasi-périodique (VI-18) est solution de l'équation de Schrödinger $(i\frac{\partial}{\partial t} - H(t))|\psi(t)\rangle = 0$. Pour cela reportons (VI-27) dans (VI-18), puis (VI-18) dans l'équation de Schrödinger, et égalons à 0 le terme en $e^{i p \omega t}$ dans le coefficient de $|i\rangle$. On obtient :

$$(-p\omega + \bar{E}_0 - E_i)(i, p | \bar{e}) - \sum_j \sum_r V_{ij}^r (j, p-r | \bar{e}) = 0 \quad (VI-30)$$

- Introduisons un nouvel espace des états abstrait, où les kets de base $|i, p\rangle$ seraient repérés par 2 nombres quantiques: $i=1, 2, \dots, r$ (nombre quantique atomique), p entier ≥ 0 . Considérons des opérateurs de cet espace définis par

$$\begin{cases} \langle i, p | \mathcal{H}_A | j, q \rangle = \delta_{ij} \delta_{pq} E_i \\ \langle i, p | \mathcal{H}_R | j, q \rangle = \delta_{ij} \delta_{pq} p\omega \\ \langle i, p | \mathcal{V} | j, q \rangle = V_{ij}^{p-q} \end{cases} \quad (VI-31)$$

D'autre part, réinterprétons le coefficient $\langle i, p | \bar{e} \rangle$ introduit en (VI-26) comme la composante sur $\langle i, p |$ d'un certain ket $|\bar{e}\rangle$

$$\langle i, p | \bar{e} \rangle = \langle i, p | \bar{e} \rangle \quad (VI-32)$$

L'équation (VI-30) peut alors s'interpréter comme la projection sur $\langle i, p |$ de l'équation aux valeurs propres

$$(\mathcal{H}_A + \mathcal{H}_R + \mathcal{V})|\bar{e}\rangle = \bar{E}_0 |\bar{e}\rangle \quad (VI-33)$$

L'hamiltonien $\mathcal{H}_A + \mathcal{H}_R + \mathcal{V}$, représenté dans la base $\{|i, p\rangle\}$ par une matrice infinie, est l'hamiltonien de Floquet-Shirley.

- Si l'on a trouvé un vecteur propre $|\bar{e}\rangle$ de $\mathcal{H} = \mathcal{H}_A + \mathcal{H}_R + \mathcal{V}$, de valeur propre \bar{E}_0 , il est facile de voir, d'après les propriétés des éléments de matrice (VI-31), que l'on a du même coup une infinité d'autres vecteurs propres $|\bar{e}_s\rangle$, de valeur propre $\bar{E}_0 + s\omega$ (s entier ≥ 0), $|\bar{e}_s\rangle$ étant défini à partir de $|\bar{e}\rangle$ par une "translation" du nombre quantique p

$$\langle i, p+s | \bar{e}_s \rangle = \langle i, p | \bar{e} \rangle \quad (VI-34)$$

Cette propriété ne fait que traduire la propriété (VI-21) des états quasi-périodiques.

- Bien que l'hamiltonien de Floquet-Shirley soit représenté par une matrice infinie, il est facile de voir que dans une "zone de Brillouin" de largeur ω sur l'axe des énergies, il y a seulement r valeurs propres, toutes les autres valeurs propres s'en déduisant par des translations $s\omega$ (s entier ≥ 0)

- Cas particulier d'un système à 2 niveaux et d'une perturbation sinusoïdale. On utilise la représentation du spin fictif.

L'indice i prend 2 valeurs $+, -$: $|+\rangle, |-\rangle$

$$H_0 = \omega_0 J_z \quad E_+ = \frac{\omega_0}{2} \quad E_- = -\frac{\omega_0}{2} \quad (VI-35)$$

$$V(t) = 2\omega_1 J_x \cos \omega t \quad (VI-36)$$

On a alors

$$\langle E, p | \mathcal{H}_A + \mathcal{H}_R | E', q \rangle = \delta_{EE'} \delta_{pq} \left(E \frac{\omega_0}{2} + p\omega \right) \quad (VI-37)$$

Quant à V , ses seuls éléments de matrice non nuls s'écrivent :

$$\langle +, p | V | -, q \rangle = \langle -, p | V | +, q \rangle = \frac{\omega_1}{2} \delta_{p, q \pm 1} \quad (VI-38)$$

(iii) Analogies et différences entre l'hamiltonien de Floquet-Shirley et l'hamiltonien de l'atome habillé.

- On se limite pour simplifier à un système à 2 niveaux et à une perturbation sinusoïdale (voir le § précédent).

- Revenons à l'hamiltonien de l'atome habillé

$$H = H_A + H_R + V = \omega_0 J_z + \omega a^\dagger a + \lambda J_x (a + a^\dagger) \quad (VI-39)$$

Considérons les éléments de matrice de H dans la base $\{|E, n\rangle\}$ au voisinage d'une valeur \bar{n} de n très élevée et telle que :

$$\lambda \sqrt{\bar{n}} = \omega_1 \quad (VI-40)$$

On a :

$$\langle E, \bar{n} + p | H_A + H_R | E', \bar{n} + q \rangle = \delta_{EE'} \delta_{pq} \left(E \frac{\omega_0}{2} + \bar{n}\omega + p\omega \right) \quad (VI-41)$$

Si p et q sont 2 entiers ≥ 0 , très petits devant $\sqrt{\bar{n}}$, on peut remplacer $\sqrt{\bar{n} + p}$ par $\sqrt{\bar{n}}$, ce qui donne d'après (VI-40) :

$$\langle +, \bar{n} + p | V | -, \bar{n} + q \rangle = \langle -, \bar{n} + p | V | +, \bar{n} + q \rangle = \frac{\omega_1}{2} \delta_{p, q \pm 1} \quad (VI-42)$$

Tous les autres éléments de matrice de V étant nuls.

En comparant (VI-41) et (VI-42) à (VI-37) et (VI-38), on voit qu'au voisinage de $n = \bar{n}$, et à une translation globale $\bar{n}\omega$ des énergies près, la matrice représentant l'hamiltonien de l'atome habillé a la même structure que la matrice de Floquet-Shirley

- Par contre, si l'on considère des valeurs de n différant notablement de \bar{n} , ~~la structure de~~ la matrice représentant l'hamiltonien de l'atome habillé change de manière importante. Par exemple au voisinage de $n = 2\bar{n}$, ω_1 doit être remplacé par $\omega_1 \sqrt{2}$.

Donc, alors qu'à chaque valeur de ω , correspond un hamiltonien de Floquet-Shirley différent, l'hamiltonien de l'atome habillé renferme toutes les valeurs possibles de l'interaction. Au fur et à mesure que l'on monte vers des valeurs de plus en plus élevées

de n , les éléments non diagonaux de V augmentent comme \sqrt{n}

- Utilisons l'équivalence locale entre les 2 hamiltoniens pour préciser des notations sur l'atome habillé qui seront utiles au § D.

Dans le cas général d'un système à r niveaux, l'état perturbé $|\tilde{\ell}, n\rangle$ de l'atome habillé correspondant à l'état propre $|\bar{\ell}\rangle$ de l'hamiltonien de Floquet-Shirley (pour $\omega_1 = \lambda\sqrt{n}$), est défini par

- 1) la valeur propre de $|\tilde{\ell}, n\rangle$ est $\bar{E}_\ell + n\omega$
- 2) la composante de $|\tilde{\ell}, n\rangle$ sur l'état non perturbé $\langle i, n' |$ est égale au coefficient $\langle i, n'-n | \bar{\ell} \rangle$ de la théorie classique

$$\langle i, n' | \tilde{\ell}, n \rangle = \langle i, n'-n | \bar{\ell} \rangle \quad (VI-43)$$

5) Evolution dans le temps

- Utilisons les résultats précédents pour montrer comment on peut trouver la solution de l'équation de Schrödinger correspondant à l'état initial

$$|\Psi(t_0)\rangle = \sum_i \gamma_i |i\rangle \quad (VI-44)$$

- les $\{|\bar{\Psi}_\ell(t_0)\rangle\}$ formant une base à t_0

$$|\Psi(t_0)\rangle = \sum_i \sum_\ell \gamma_i \langle \bar{\Psi}_\ell(t_0) | i \rangle |\bar{\Psi}_\ell(t_0)\rangle \quad (VI-45)$$

les $\{|\bar{\Psi}_\ell(t)\rangle\}$ étant des solutions de l'équation de Schrödinger,

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_i \sum_\ell \gamma_i \langle \bar{\Psi}_\ell(t) | i \rangle |\bar{\Psi}_\ell(t)\rangle \quad (VI-46)$$

En utilisant (VI-18), (VI-27), on obtient

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_i \sum_\ell \sum_p \sum_q \sum_j \gamma_i e^{-ip\omega t_0} e^{i\bar{E}_\ell t_0} (\bar{\ell} | i, p) e^{-i\bar{E}_\ell t} e^{iq\omega t} (j, q | \bar{\ell}) |j\rangle \quad (VI-47)$$

c-à-d encore

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{\substack{i, j \\ p, q}} |j\rangle \gamma_i e^{-ip\omega t_0} e^{-i\bar{E}_\ell(t-t_0)} e^{iq\omega t} (\bar{\ell} | i, p) (j, q | \bar{\ell}) \quad (VI-48)$$

La diagonalisation de l'hamiltonien de Floquet-Shirley, qui donne les \bar{E}_ℓ et les $(i, p | \bar{\ell})$ permet donc de résoudre complètement le problème de l'évolution dans le temps.

- Les fréquences de Bohr apparaissant dans les valeurs moyennes calculées à partir de (VI-48) sont :

$$s\omega + \bar{E}_\ell - \bar{E}_{\ell'} \quad s \text{ entier } \geq 0 \quad (VI-49)$$

En plus des fréquences $s\omega$ (pour $\ell = \ell'$) correspondant à un régime d'oscillation forcée, on voit apparaître les différences $\bar{E}_\ell - \bar{E}_{\ell'}$ entières quasi-énergies.

Références

J. H. SHIRLEY Phys. Rev (1965), 138, B 979 .
 Y. ZEL'DOVICH Soviet Physics JETP 24, 1006 (1967)
 Sov. Phys. Usp 16, 727 (1973)
 R. YOUNG, W. DEAL, N. KESTNER Molec. Phys 17, 369 (1969)
 H. SAMBE Phys. Rev. A7, 2203 (1973)