



ECOLE
POLYTECHNIQUE
DE BRUXELLES

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES

SYNTHÈSE

Physique quantique et statistique

PHYS-H-200

Auteur :
Nicolas ENGLEBERT

30 avril 2015

Pré-requis du cours de M. Haelterman

Introduction à la mécanique quantique

La conjecture de de Broglie

S'il n'y a pas d'interactions, l'énergie d'une particule vaut son énergie cinétique :

$$\omega = \frac{2\pi}{h} \cdot \frac{1}{2}mv^2 \Leftrightarrow \omega = \frac{2\pi}{h} \cdot E \Rightarrow E = \frac{h}{2\pi}\omega$$

Le vecteur d'onde est associé à la quantité de mouvement ($\vec{p} = m\vec{v}$)

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{h}m\vec{v} \Leftrightarrow \frac{2\pi}{h}\vec{p} \Rightarrow \vec{p} = \frac{h}{2\pi}\vec{k}$$

En posant $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ on trouve la conjoncture de de Broglie :

$$\left\{ \begin{array}{l} E = \hbar\omega \\ \vec{p} = \hbar\vec{k} \\ \text{Fonction d'onde : } \Psi = A.e^{i(kz-\omega t)} \end{array} \right.$$

La relativité restreinte

Transformations de Lorentz

$$\left\{ \begin{array}{l} z' = \frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}z - \frac{v}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}t \\ t' = \frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}t - \frac{\frac{v^2}{c^2}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}z \end{array} \right.$$

Contraction des longueurs et dilatation du temps

En posant $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$:

$$\left\{ \begin{array}{ll} t_0 = t'_0\gamma & > t'_0 \\ l_0 = \frac{l'_0}{\gamma} & < l'_0 \end{array} \right.$$

Dynamique relativiste

Force relativiste

Dans le petit diagramme, on pouvait représenter une accélération par un changement incessant de référentiel : $\frac{d\theta_i}{dT'_i} = cste$. La force serait ainsi :

$$f = E_0 \frac{d\theta_i}{dT'_i}$$

Sachant que $dT_i = dT'_i \cos \theta_i$:

$$f = E_0 \cos \theta_i \frac{d\theta_i}{dT_i}$$

Exprimé avec un angle réel :

$$f = E_0 \cosh \theta \frac{d\theta}{dT}$$

Énergie relativiste

On peut retrouver l'énergie (cinétique) en intégrant f

$$E = \int_0^z f \cdot dz = E_0 \int_0^z \cosh \theta \frac{d\theta}{dT} \cdot dz = E_0 \int_0^\theta \cosh \theta \frac{dz}{dT} d\theta$$

Or $\frac{dz}{dT} = \tanh \theta$:

$$E = E_0 \int_0^\theta \overbrace{\cosh \theta \tanh \theta}^{\sinh \theta} d\theta$$

Comme $\cosh \theta = \frac{1}{\sqrt{1 - \tanh^2 \theta}}$ et que $V = \tanh \theta$

$$E_c = E_0 \frac{1}{\sqrt{1 - V^2}} - E_0$$

Pour valider cette relation, il faut retrouver à faible vitesse $\frac{1}{2}mv^2$. Ceci n'est possible que si $E_0 = mc^2$.

En remplaçant $E_0 = mc^2$ et $V = v^2/c^2$:

$$E_c = \underbrace{mc^2 \frac{1}{1 - \frac{v^2}{c^2}}}_{E} - mc^2$$

On remarque que l'énergie totale E est la somme de son énergie cinétique et de son énergie au repos :

$$E = E_c + mc^2$$

On peut également dire que :

$$E = mc^2 \cosh \theta \quad (= \gamma mc^2)$$

Impulsion relativiste

On trouve l'impulsion en intégrant f par rapport au temps.

$$p = mc \sinh \theta \quad (= \gamma mv)$$

Petite relation

C'est assez râlant d'entamer une nouvelle page, mais c'est assez important ! Pour rappel, nous avons $\begin{cases} E = mc^2 \cosh \theta \\ p = mv \sinh \theta \end{cases}$. Connaissant la relation $\cosh^2 - \sinh^2 = 1$ on peut dire que

$$E_0^2 = m^2 c^4 = E^2 - c^2 p^2$$

Si la masse est nulle, nous avons $E^2 = cp^2 \Leftrightarrow \frac{E}{c} = p$.

Première partie

Physique quantique

Chapitre 1

Introduction

1.1 Fondement microscopiques de la physique

La *physique quantique* porte sur l'étude des lois et propriétés du monde microscopique alors que la *physique statistique* tente d'expliquer les lois du monde macroscopique en se basant sur les propriétés du monde microscopique sous-jacent, mais sans en considérer tous les détails.

Pour se faire, on a défini quelques principes fondamentaux :

1. L'univers possède trois dimensions spatiales et une de temps : *espace temps*.
2. L'univers est formé d'entités élémentaires appelées *particules*.
3. Tous les phénomènes observés sont le résultat d'*interactions* entre ces particules.
4. Certaines grandeurs mesurables sont *conservées*.

1.2 L'espace-temps et la relativité restreinte

On peut associer mathématiquement à un événement (comme le fait d'être en un point $\vec{r} = (x, y, z)$ à l'instant t) un *quadrivecteur* :

$$(ct, x, y, z) = (ct, \vec{r}) \quad (1.1)$$

En introduisant la relativité restreinte, deux postulats s'expriment :

1. Les lois de la nature ont la même forme dans deux systèmes de référence quelconques en translation à vitesse constante l'un par rapport à l'autre.
2. La vitesse de la lumière dans le vide est indépendante du mouvement de sa source.

Ces deux postulats se vérifient si l'espace et le temps ne forment qu'une seule entité et que les relations entre les coordonnées d'espace et de temps sont données par les *transformations de Lorentz*. De façon générale, on appellera dès lors *quadrivecteur* :

$$A = (A_t, A_x, A_y, A_z) = (A_t, \vec{A}) \quad (1.2)$$

Le produit scalaire **invariant** (vis à vis des transformations de Lorentz) entre deux quadrivecteurs A et B est donné par

$$A \circ B = A_t B_t - \vec{A} \cdot \vec{B} = A_t B_t - A_x B_x - A_y B_y - A_z B_z \quad (1.3)$$

La **norme pseudo-euclidienne**¹ est définie par :

$$A \circ A = A_t^2 - \vec{A} \cdot \vec{A} \quad \begin{cases} A^2 > 0 : \text{type temps, cf } (ct, 0, 0, 0) \\ A^2 < 0 : \text{type espace, cf } (0, x, y, z) \\ A^2 = 0 : \text{type lumière} \end{cases} \quad (1.4)$$

1. Elle définit une distance dans l'espace temps, grandeur indépendante du système de référence choisi.

En effet, pour la lumière $A^2 = 0$:

$$c^2 t^2 - r^2 = 0 \quad (1.5)$$

Cette équation étant invariable, elle confirme que c est c pour tout référentiel.

Un autre vecteur important pour une particule de masse m est le *quadrivecteur énergie-impulsion* :

$$P = (E/c, \vec{p}) \quad (1.6)$$

Comme mentionné dans le rappel, l'énergie totale vaut l'énergie de masse au repos + l'énergie cinétique²

$$E = E_0 + T = mc^2 + T \quad (1.7)$$

On peut définir la vitesse de la particule à partir de son impulsion et énergie par la relation

$$\vec{v} = \frac{c^2}{E} \vec{p} \quad (1.8)$$

Il y a **invariance de la norme de P** entre un référentiel propre ($\vec{v} = \vec{p} = \vec{0} \Rightarrow T = 0$) et un référentiel inertiel quelconque :

$$P^2 = \frac{E^2}{c^2} - p^2 = \frac{E_0^2}{c^2} = m^2 c^2 > 0 \quad (1.9)$$

On peut ré-écrire ceci $E^2 - p^2 c^2 = m^2 c^4 \Leftrightarrow E = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2}$ ou encore :

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - (v/c)^2}} \quad (1.10)$$

Démonstration.

$$E^2 = m^2 c^4 + \left(\frac{v}{c}\right)^2 E^2 \quad (1.11)$$

$$E = \left(1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2\right) = m^2 c^4 \quad (1.12)$$

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - (v/c)^2}} \quad (1.13)$$

□

Quelques cas particuliers :

- Particule de masse nulle : $E = T = pc, v = c$
- Domaine ultrarelativiste : $T \gg mc^2, E \approx T \approx pc, v \lesssim c$

Dans le domaine non relativiste (ce cours) : $T \ll pc \ll mc^2$:

$$E = mc^2 \left(1 + \frac{p^2}{m^2 c^2}\right)^{1/2} \approx mc^2 + \frac{p^2}{2m}, T \approx \frac{p^2}{2m} \approx \frac{mv^2}{2} \quad (1.14)$$

2. Conservation de l'énergie totale E , mais pas de la masse !

1.3 Le modèle standard des particules

Dans la figure ci-dessous, les trois premières colonnes contiennent les particules de matière et la dernière les particules véhiculant les interactions, les *bosons de jauge*.

Toute particule possède une antiparticule³ de même masse et spin mais de charge opposée.

Il existe deux types de particules de matières, chacune au nombre de six :

1. Les leptons (deux dernières lignes)
 - Ne sont pas affectés par l'interaction nucléaire forte ; généralement plus légers.
 - Ils semblent être des particules élémentaires sans structure interne et de rayon nul.
 - Neutrinos et antineutrinos sont des leptons non chargés sensiblement à l'interaction faible (réagissent donc peu à la matière).
2. Les quarks (deux premières lignes)
 - Particules élémentaires mais jamais présent seul : toujours sous forme composite nommé *hadrons*
 - Les *mésons* sont constitués d'un quark et d'un antiquark.
 - Les *baryons* sont constitués de trois quarks et sont généralement plus lourds que les leptons (le plus commun est le proton (uud : charge totale +1) et le neutron (ddu : charge totale 0).

Les protons et neutrons étant très semblables, on les considérera comme particules élémentaires : *nucléon*.

Même si la charge se déduit directement de la charge des quarks, ce n'est pas le cas de la masse⁴ (à cause de $E = mc^2$, l'énergie d'interaction).

Pour les électrons, protons et neutrons on parle de particules de première génération (elles constituent la matière, toutes faites à partir de la col. 1).

Les particules de 2^e et 3^e générations sont plus lourdes et ont une durée de vie de $1\mu s$. On ne rencontre pas ces particules dans la matière usuelles d'où la nécessité d'employer des accélérateurs.

FIGURE 1.1 – Modèle standard des Particules élémentaires

Toutes les particules des trois premières colonnes sont des *fermions* qui ont un spin de 1/2 alors que la quatrième colonne est composée de *vectoriel* qui ont un spin de 1 (le photon pouvant tourner dans les deux sens). La cinquième colonne n'a pas de spin, ce sont le(s) *scalaire(s)*.
Brièvement, ce sont les *gluons* qui font tenir les particules positives ensemble dans le noyau.

1.4 Les quatre interactions fondamentales

Chacune sont attractive et/ou répulsive. La *portée* est une longueur mesurant son rayon d'action. La force a une portée finie qui décroît d'un facteur e sur chaque portée a suivant :

$$V(r) \sim \frac{e^{-r/a}}{r} \quad (r \mapsto \infty) \quad (1.15)$$

3. Les particules véhiculant les interactions sont leurs propres antiparticules sauf W^\pm

4. L'énergie est exprimée en électron-volt (énergie de masse : E/c^2)

Interaction	Attractive ou Répulsive	Ordre de grandeur de la portée	Ordre de grandeur relatif
Nucléaire forte	A/R	10^{-15} m	1
Electromagnétique	A/R	infini	10^{-2}
Nucléaire faible	A/R	10^{-18} m	10^{-5}
Gravitationnelle	A	infini	10^{-36}

FIGURE 1.2 – Les 4 interactions

Ces interactions fondamentales sont au nombre de quatre :

1. L'interaction gravitationnelle (échelle macroscopique)
 - Toujours attractive mais très faible : aucun rôle en P.Q.
 - Expliquée par une courbure de l'espace-temps par des *géodésiques* : le plus court trajet entre deux points.
2. L'interaction électromagnétique (échelle macroscopique et microscopique)
 - Attractive ou répulsive
 - Explique la structure de la matière (cohésion des atomes et molécules) : sera décrite dans le cours grâce aux potentiels (scalaire ou vecteur)
3. L'interaction nucléaire faible (aucun effet macroscopique car « inter. forte »)
 - Explique la désintégration β à l'origine de l'instabilité du n^0 (souvent très lente car très faible et très courte portée⁵).
 - Relie hadrons et leptons
4. L'interaction nucléaire forte
 - Assure la stabilité et la diversité de la matière (lie le noyau atomique (décrite par l'échange de *gluons*))(cohésion des noyaux atomiques)

1.4.1 Désintégration β^- du neutron

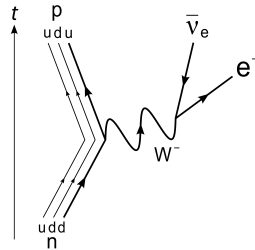


FIGURE 1.3 – Désintégration β^- d'un neutron en termes de quarks

C'est la désintégration β qui rend le neutron (libre) instable, se désintégrant en un p^+ , un e^- et un $\bar{\nu}_e$ (anti-neutrino électronique). Ceci s'explique par la transformation d'un quark down en un quark up au cours de l'émission d'un boson de jauge virtuel W^- , lui-même se désintégrant en un e^- et un $\bar{\nu}_e$. De ces 2 leptons, seul l' e^- est facilement détectable (d'où β^- , β^+ étant l'émission d'un e^+)

La faiblesse de cette interaction rend la désintégration souvent très lente (ex : lenteur de l'évolution du soleil). La portée de l'interaction est proportionnelle à la masse de la particule échangée, la masse très élevée des bosons de jauge faibles rendent la portée de l'interaction très courte, alors que celle de l'interaction électromagnétique est infinie due à $m = 0$ du photon.

5. La portée est inversement proportionnelle à la masse de la particule échangée. Le boson de jauge ayant une grande masse, ça explique la courte portée. Pour l'EM, c'est infini car le photon a une masse nulle

1.5 Lois de conservations

On définit une *loi de conservation* quand on suppose qu'une certaine grandeur est *toujours* conservée lors d'interactions. Si un processus viole cette loi, il sera dit *interdit*.

Six lois sont importantes pour ce cours : conservation de l'*énergie*, de l'*impulsion*, du *moment cinétique*, de la *charge*, du *nombre leptonique* et du *nombre baryonique*.

Chapitre 2

Les origines de la physique quantique

2.0 Introduction (slides)

Alors que Newton pensait en 1704 que la lumière était des particules, Young proposa que la lumière était une onde. Selon son expérience, il y aura interférences constructives si :

$$d \sin \theta = n\lambda \quad (n \in \mathbb{Z}) \quad (2.1)$$

2.0.1 Les spectres atomiques

Kirchhoff envoyait de la lumière (type halogène) sur un gaz froid et mesurait la lumière transmise. En observant celle-ci, il a remarqué que certaines fréquences et λ manquaient : *raies d'absorption* qui correspondait précisément aux *raies d'émission* : chaque élément a un spectre caractéristique.

Petit plus pour comprendre : *On sait que seuls certaines valeurs d'énergies sont accessibles : les changements d'états correspondent donc eux aussi à des valeurs précises.*

Un gaz chaud qui se refroidit émet des photons qui constitue un spectre composé d'un ensemble précis de raies lumineuse : les raies d'émission. Inversement, si le gaz froid est éclairé, il absorbera des photons et l'on parlera de raies d'absorption.

Balmer proposa plus tard une formule décrivant les longueurs d'ondes des raies et permettant la prédiction des raies invisibles :

$$\lambda_n = 364.6 \frac{n^2}{n^2 - 4} \text{ nm} \quad (2.2)$$

Plus tard, Rydberg généralisa le résultat de Balmer en introduisant la *constante de Rydberg* : $R = 0,01097 \text{ nm}^{-1}$:

$$\frac{1}{\lambda_{n'n}} = R \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (2.3)$$

C'est ce qui était utilisé dans l'*ancienne théorie des quanta* : pour un atome quelconque, on a donc :

$$\frac{1}{\lambda_{n'n}} = K_{n'} - K_n \quad \text{où } K_n = \frac{R}{n^2} \quad (2.4)$$

Cela donnait comme interprétation des raies des sauts quantiques entre état d'énergie $E_n = hcK_n$.

2.1 La constante de Planck

C'est en essayant de décrire le corps noir¹ que Planck a su quantifier l'énergie : quantum d'énergie est proportionnel à la fréquence $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ et à une certaine constante (action²) :

$$h \approx 6,63 \times 10^{-34} \text{ Js} \quad (2.5)$$

Cette constante a été rendue importante par Einstein qui a montré que la quantification n'était pas propre au corps noir mais à tout rayonnement (par étude de l'effet photoélectrique, la masse restant constante dans 2 expériences indépendantes) !

2.2 Particules de lumière

En interprétant le résultat de Planck (énergie quantifiée dans un corps noir), Einstein a proposé que le rayonnement quelconque ne peut exister que sous forme de quanta discrets d'énergie, c'est à dire de multiple entier d'une quantité proportionnelle à la fréquence de se rayonnement. Comme λ et ν sont relié par $\lambda = c/\nu$ les formes d'énergies accessibles sont donné par :

$$E = h\nu \quad (2.6)$$

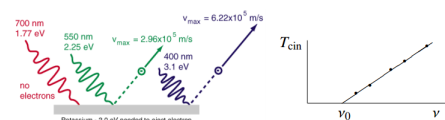


FIGURE 2.1 – Effet photoélectrique

Cette sainte formule explique l'effet photoélectrique. En envoyant de la lumière rouge sur un métal, rien ne se passe. Par contre en envoyant de la lumière verte (plus petite longueur d'onde \rightarrow fréquence plus élevée \rightarrow énergie plus grande) on arrive à extraire des électrons : il faut donc une fréquence "minimale" pour extraire un électron du métal³.

La lumière est constitué de quanta d'énergie et l'énergie d'un quantum est $\propto \nu$: si l'énergie d'un quantum dépasse l'énergie de liaison des e^- dans le métal un électron peut être arraché et le reste de l'énergie du quantum se retrouve sous forme d'énergie cinétique donné par :

$$T_{cin} = h\nu - W \quad (2.7)$$

où W est le travail pour extraire un électron. A $T_c = 0$, $W = h\nu_0$. Comme $\omega = 2\pi\nu = 2\pi c/\lambda$ on peut écrire :

$$E = \hbar\omega \quad (2.8)$$

Plus tard, Einstein proposa (1909) une relation liant le nombre d'onde et l'impulsion :

$$\vec{p} = \hbar\vec{k} \quad (2.9)$$

En associant le nombre d'onde à l'impulsion, on peut écrire le *quadrivecteur d'onde* :

$$K = (\omega/c, \vec{k}) \quad (2.10)$$

Comme $E = h\nu$, $\nu = c/\lambda$ et $k = 2\pi/\lambda$ on sait que $\omega = kc$ on peut écrire que $E = pc$. Cette relation caractérise une particule de masse nulle : le *photon*.

La preuve expérimentale a été donnée par *Comptons* en réalisant des collisions "photon-électron".

1. Rayonnement EM dans un four, voir partie *Physique statistique*

2. Car unité "énergie . temps"

3. La pente de la droite vaut h/e : la cste h apparaît également ici !

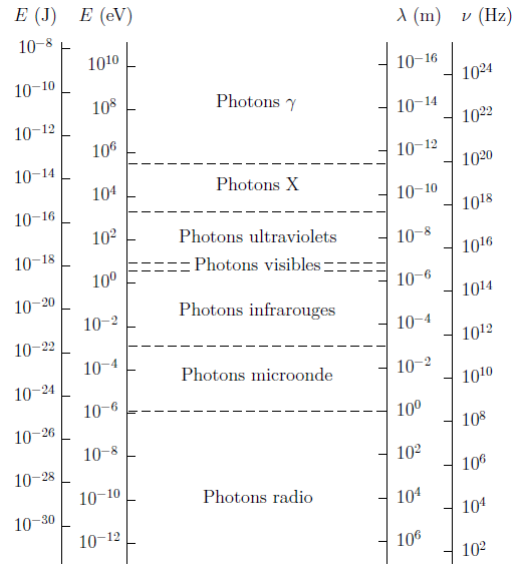


FIGURE 2.2 – Particule de rayonnement électromagnétique (**a connaître par coeur**)

Remarque : (??) et (??) unifié grâce à (??) $\Rightarrow P = \hbar K$

NB : $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$

2.3 Ondes de matière

En 1923, *de Broglie* a avancé l'hypothèse qu'une onde est associée au mouvement de **tous** les types de particules (même celles sans masse) : *ondes de matière*. La *longueur d'onde de de Broglie* est donné par $\lambda = h/p$: elle caractérise une onde qui accompagne le mouvement de la particule et dépend de sa vitesse. Si l'onde et la particule ont la même direction, on peut introduire un vecteur \vec{k} pour ré-écrire la relation sous sa forme générale :

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \quad (2.11)$$

La formule introduite pour le photon est donc valable **pour toute particule**.

En se basant sur la notion relativiste du quadrivecteur, la relation précédente entraîne pour toute particule la relation :

$$E = \hbar \omega \quad (2.12)$$

Lors de la propagation d'une onde, le lien entre ω et \vec{k} est la *relation de dispersion* : $\omega = f(k)$.

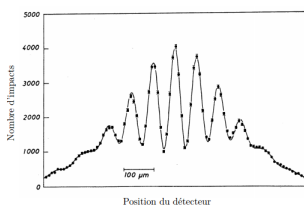


FIGURE 2.3 – Caractère ondulatoire de la matière

Pour mettre en évidence ce caractère ondulatoire de la matière, on a mené une série d'expérience ou l'onde associée au mouvement d'une particule/molécule est amenée à interférer avec elle-même (deux trous suffisamment proche pour ne pas négliger la longueur d'onde de de Broglie) donnant des figures d'interférences. En envoyant des particules à travers les fentes, on obtient des courbes représentant des maxima et des minima typiques de l'interférences de deux ondes.

Cette expérience à ensuite été reproduite avec des systèmes plus complexe ($Na + Na_2$) envoyé simultanément entre deux fentes, à même vitesse. On observe sur la figure (a) ci-dessous une superposition des franges qui seraient obtenues avec chacun des deux faisceaux séparé⁴.

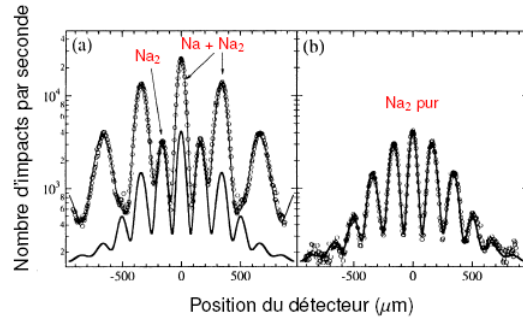


FIGURE 2.4 – Figure d'interférence

Les franges obtenues avec les atomes seuls ont un espacement double des franges obtenues avec les molécules, ce qui est en accord avec $\lambda = h/p$:

$$\frac{\lambda(Na)}{\lambda(Na_2)} = \frac{h/p(Na)}{h/p(Na_2)} = \frac{p(Na_2)}{p(Na)} = \frac{m(Na_2)}{m(Na)} = 2 \quad (2.13)$$

Les page 27 - 29 sont à lire à titre informatif.

4. La différence entre (a) et (b) donne les franges obtenues avec les atomes seuls

Chapitre 3

L'équation de Schrödinger

3.0 Équations d'ondes libres pour la lumière (Slide only)

3.0.1 Électromagnétisme : formulation relativiste

Pour unifier l'électricité et le magnétisme en relativité restreinte, on définit le *quadrivecteur potentiel* :

$$A \equiv \left(\frac{V}{c}, \vec{A} \right) \quad (3.1)$$

où V est le potentiel scalaire et \vec{A} le potentiel vecteur, l'équivalent du potentiel scalaire pour le champ magnétique \vec{B} .

On peut dès lors (*C.f.* cours d'électricité) dire que $\vec{E} = -\vec{\nabla}V - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$ et $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} = \text{rot } \vec{A}$. On y remarque que lorsque \vec{A} varie dans le temps \vec{B} est non nul. La division par c permet d'obtenir la cohérence dimensionnelle (m^{-1}).

De façon générale, on définit le *quadrigradient* ∇ et le *quadrilaplacien* (ou *d'Alembertien*, traduisant la courbure) \square :

$$\nabla \equiv \left(\frac{\partial}{c\partial t}, \vec{\nabla} \right) \quad (3.2)$$

$$\square \equiv \nabla^2 \quad (3.3)$$

En développant le d'Alembertien, on trouve :

$$\square = \left(\frac{\partial}{c\partial t}, \vec{\nabla} \right) \circ \left(\frac{\partial}{c\partial t}, \vec{\nabla} \right) = \frac{\partial^2}{c^2 \partial t^2} - \Delta = \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (3.4)$$

L'équation d'onde est donc : $\square \vec{B} = 0$. Celles-ci sont :

- *Invariantes relativistes* \Rightarrow invariance de c dans le vide (du au fait que la norme pseudo-euclidienne est valable partout : quelque soit le référentiel, on a la même équation d'onde ce qui implique l'invariance de c).
- Vectorielles et réelles
- Linéaires : combili = solution
- Aux dérivées partielles : résolution par *transformée de Fourier* (phaseurs) \vec{k} = nombre d'onde et ω est la fréquence angulaire
- Interprétation : comme le photon à une masse nulle et qu'il se déplace à vitesse c , il ne peut accélérer

$$\vec{B}_{\vec{k}}(\vec{r}, t) = \text{Re} \left[\vec{B}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \right] \quad (3.5)$$

3.0.2 Électromagnétisme : ondes planes et paquets d'ondes

La transformée de Fourier permet de passer d'une équation aux dérivées partielles en équation algébrique (relation de dispersion).

$$\frac{\partial}{\partial t} \rightarrow \times(i\omega), \quad \vec{\nabla} \rightarrow \times(i\vec{k}) \quad (3.6)$$

En appliquant ce principe, on trouve pour $\square \vec{B} = 0$:

$$-\frac{\omega^2}{c^2} + k^2 = 0 \Leftrightarrow \omega(k) = kc \Leftrightarrow \nu : \frac{c}{\lambda} \quad (3.7)$$

3.1 Origine

A chaque particule est associée une onde, c'est ce qui a été découvert par *de Broglie*. Une fois ces ondes découvertes, on a commencé à chercher leur équation et c'est à *Erwin Schrödinger* que revient le mérite. Son équation permet d'expliquer *tous* les résultats expérimentaux connus à ce jour dans la mesure où des calculs suffisamment précis sont possibles.

3.2 Équation d'onde d'une particule libre

Une particule est libre quand elle n'est soumise à aucune interaction extérieure et son mouvement peut être entièrement caractérisé par sa masse m et 2 grandeurs indépendantes : \vec{p} et E .¹

Le mouvement d'une particule est rectiligne, il est naturel de lui associer une onde qui se propage de la sorte :

$$\psi(\vec{r}, t) = e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (3.8)$$

On sait que le *nombre d'onde* k est relié à λ et que ω est relié à la fréquence ν . L'onde se propage à la *vitesse de phase* ω/k . Les grandeurs \vec{k} et ω sont reliées par une *relation de dispersion*.

Quand $E(p)$ ne représente que l'énergie purement cinétique dans un contexte non-relativiste, celle-ci vaut :

$$E(p) = p^2/2m = T \quad (3.9)$$

En utilisant $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ et $E = \hbar \omega$ on trouve la relation de dispersion d'une onde accompagnant une particule massive non relativiste

$$\omega(k) = \hbar k^2/2m \quad (3.10)$$

Dans un espace à une dimension, on aurait alors :

$$\psi_k(x, t) = e^{i[kx - (\hbar k^2/2m)t]} \quad (3.11)$$

Cherchons une ED dont toutes ces ondes planes sont solutions. La dérivée par rapport à t donne un terme $\propto k^2$ alors que la dérivée seconde par rapport à x est $\propto k^2$.

$$\frac{\partial}{\partial t} \Rightarrow k^2, \quad \frac{\partial}{\partial x} \Rightarrow k, \quad \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Rightarrow k^2 \quad (3.12)$$

1. Les autres n'interviennent pas ici.

2. Voir le principe de correspondance dans les slides

Comme $\frac{\partial \psi}{\partial x^2} = -k^2$ et $\frac{\partial \psi}{\partial t} = -i\hbar \frac{k^2}{2m}$, on trouve dès lors l'équation recherchée :

$$i\hbar \frac{\partial \phi_k}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \phi_k}{\partial x^2} \quad (3.13)$$

Comme cela ne dépend pas de k , Erwin a postulé que la *fonction d'onde* $\psi(x, t)$ est une solution de l'équation aux dérivées partielles :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \quad (3.14)$$

Il s'agit d'une équation *linéaire* et *complexe* tandis que ϕ est la *fonction d'onde*.

Cette équation possède des *solutions particulières séparables* qui a dès lors pour solution générale :

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} C(k) \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (3.15)$$

où C est une fonction complexe arbitraire de k .

Cette combinaison linéaire est souvent appelées *paquet d'onde*.

Supposons que $C(k)$ ne prenne des valeurs non négligeable que sur un intervalle Δk autour d'une valeur $k_0 \neq 0$

La contribution principale de l'intégrale provient des valeurs $\in \Delta k$, en partant de la relation de dispersion

$$\omega(k) = \frac{\hbar k^2}{2m} = \frac{\hbar}{2m} \underbrace{[k_0^2 + 2k_0(k - k_0) + (k - k_0)^2]}_{k^2} \quad (3.16)$$

$$= \omega_0 + v(k - k_0) + \frac{\hbar}{2m}(k - k_0)^2 \quad \text{avec } \omega_0 = \omega(k_0), \quad v_g = \frac{\hbar k_0}{m} \quad (3.17)$$

Si on néglige le dernier terme, on obtient

$$\psi(x, t) \approx e^{-i(\omega_0 - vk_0)t} \int_{-\infty}^{+\infty} C(k) e^{ik(x - vt)} dk \quad (3.18)$$

La fonction réelle $|\psi|^2$ se propage a vitesse v sans se déformer (du moins tant que l'approximation reste valable).

Cette équation nous montre que le paquet d'ondes se propage comme une particule libre à condition d'interpréter la vitesse de groupe comme la vitesse de déplacement de la particule. L'onde et la particule se propage ensemble (mais aucune autre information!).

L'approximation est valable si (temps court)

$$\frac{\hbar \Delta^2 t}{2m} \ll 1 \Leftrightarrow t \ll \frac{2m}{\hbar \Delta k^2} \quad (3.19)$$

Si plus satisfaite \Rightarrow l'approximation fausse \Rightarrow *Étalement du paquet d'ondes* dû à la relation de dispersion, les ondes qui constituent le paquet n'ont pas la même vitesse de phase (car dépend de k) et donc finissent par se disperser. Plus Δk est petit, plus l'étalement se fait lentement.

Rappel :

$$v_g = \frac{d\omega}{dt} \quad v_\varphi = \frac{\omega}{k} \quad (3.20)$$

3.3 Particule dans un puits de potentiel

Comme en mécanique classique, on peut écrire que l'énergie est la somme d'une énergie potentiel et cinétique, ce qui sera repris dans une fonction H , l'Hamiltonien (représente l'énergie totale), fonction de la position et de l'impulsion :

$$E = T + V(\vec{r}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \equiv H \quad (3.21)$$

En appliquant la règle de correspondances :

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad p_x \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad 3D : \vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla} \quad (3.22)$$

On obtient une équation aux dérivées partielles linéaire et homogène³ (en généralisant en 3D)

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V(\vec{r}) \psi \quad (3.23)$$

On peut faire apparaître le fameux opérateur H défini un peu plus haut pour avoir :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}, t) \equiv H \psi(\vec{r}, t) \quad (3.24)$$

On y retrouve :

- L'énergie cinétique est un opérateur différentiel : $T = \frac{\vec{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$
- L'énergie potentielle est un opérateur multiplicatif : $V(\vec{r})$
- L'énergie total est un opérateur hamiltonien : $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r})$
- Une zone interdite : $V(\vec{r}) = \infty$ impose par condition au limites que $\psi(\vec{r}, t) = 0 \forall t \rightarrow$ diffraction et séparation du paquet d'onde (voir exemples slides 10)

3.4 Équation de Schrödinger stationnaire

Potentiel V indépendant du temps

Dans ce cas-ci, on peut chercher des solutions de l'équation $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \psi$ par la méthode de séparation des variables (Annexe 3C). Posons $\psi(\vec{r}, t) = \chi(t) \phi(\vec{r})$ ⁴ et remplaçons-la dans l'équation d'onde que nous venons d'obtenir :

$$i\hbar \phi(\vec{r}) \frac{d}{dt} \chi(t) = \chi(t) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \phi(\vec{r}) \quad (3.25)$$

En divisant tout par ψ :

$$i\hbar \frac{1}{\chi} \frac{d\chi}{dt} = \frac{1}{\phi(\vec{r})} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \phi(\vec{r}) + V(\vec{r}) \phi(\vec{r}) \right] \equiv E \quad (3.26)$$

Le membre de gauche ne dépend que de t et le second que de \vec{r} . Comme ils sont égaux $\forall t, \vec{r}$ ils doivent être constant : E . Ainsi, la *constante de séparation* E est l'énergie de la particule :

$$i\hbar \frac{d\chi}{dt} = E \chi \quad (3.27)$$

Cette équation diff du premier ordre se résout facilement :

$$\chi(t) = \chi(0) e^{-iEt/\hbar} \quad (3.28)$$

3. Formule à connaître **par cœur**

4. On sépare les variables d'espace et temporelle

Dépendance spatiale

Égalons la partie en \vec{r} de l'équation (??) à E - c'est l'équation de Schrödinger stationnaire

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\phi(\vec{r}) + V(\vec{r})\phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r}) \quad (3.29)$$

Grâce à l'opérateur hamiltonien, l'équation stationnaire peut aussi s'écrire, en multipliant par ϕ l'équation (??) :

$$H\phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r}) \quad (3.30)$$

En choisissant $\chi(0) = 1$ la fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t) = \chi(t)\phi(\vec{r})$ devient :

$$\psi(\vec{r}, t) = e^{-iE_j t/\hbar}\phi_j(\vec{r}) \quad (3.31)$$

La solution générale n'est alors qu'une combinaison linéaire de cette solution !

Notons la condition aux limites : $\phi(\vec{r}) = 0$ si $V(\vec{r}) = \infty$. C'est par exemple les modes propres de vibration d'une corde/membrane.

Chapitre 4

Principes de la mécanique quantique

L'ordre des sections par rapport au syllabus est un peu modifiée, pour suivre (au mieux) le déroulement des slides.

4.3 Postulat sur l'état d'un système

Commençons par le POSTULAT I (*sur l'état d'un système (une particule)*) :

L'état physique d'une particule à un instant t est caractérisé par une **fonction d'onde complexe normée** $\psi(\vec{r}, t)$. Le carré du module $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ de cette fonction donne la **densité de probabilité de présence** de cette particule au point \vec{r} à l'instant t .

La particule n'est plus déterminée mais juste caractérisée par des probabilités de présence $\mathcal{P}(D, t)$ dans le domaine D à l'instant t :

$$\mathcal{P}(D, t) = \int_D |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r} \quad (4.1)$$

Pour un instant t , on prépare N systèmes identiques dans le même état (même ψ) et on détermine pour chacun si la particule est dans le domaine D . Le nombre de systèmes pour lesquels la particule est dans D est noté $n(D, t)$. On trouve alors la probabilité de présence expérimentale :

$$\mathcal{P}_{exp}(D, t) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n(D, t)}{N} = \frac{\text{nbre de cas favorables}}{\text{nbre de cas totaux}} \quad (4.2)$$

La densité de probabilité étant $\rho(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2$ et en considérant un domaine D représenté par $d\vec{r} = dx dy dz$, appliquer le théorème de la moyenne à $\mathcal{P}(D, t)$ donne :

$$\mathcal{P}(d\vec{r}, t) = \rho(\vec{r}, t) d\vec{r} \quad (4.3)$$

La densité $\rho(\vec{r}, t)$ est la probabilité de présence par unité de volume. La seule certitude est de toujours retrouver la particule si on intègre l'espace accessible tout entier :

$$\mathcal{P}(\mathbb{R}^3, t) = \int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r} \equiv \|\psi(t)\|^2 = 1 \quad (4.4)$$

La fonction d'onde doit donc être normée ce pourquoi on travaille sur l'ensemble des carrés sommables¹.

1. Une fonction mesurable f de \mathbb{R}^3 dans \mathbb{C} est de carré sommable lorsque l'intégrale $\int_{\mathbb{R}^3} |f(x)|^2 dx$ converge.

4.7 Principe de superposition, chat de Schrödinger et ordinateurs quantiques

Soit deux fonctions d'ondes $\psi_1(\vec{r}, t)$ et $\psi_2(\vec{r}, t)$ avec $\rho_i(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2$.

Toute combinaison linéaire normée de fonctions d'onde est une fonction d'onde.

$$\psi(\vec{r}, t) = \lambda_1 \psi_1(\vec{r}, t) + \lambda_2 \psi_2(\vec{r}, t), \quad \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C} \quad (4.5)$$

La densité de probabilité de ces deux ondes fait apparaître un terme d'interférence

$$\rho(\vec{r}, t) = \psi^*(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t) = |\lambda_1|^2 \rho_1(\vec{r}, t) + |\lambda_2|^2 \rho_2(\vec{r}, t) + \underbrace{2\text{Re} \lambda_1^* \lambda_2 \psi_1^*(\vec{r}, t) \psi_2(\vec{r}, t)}_{\text{Interférence}} \quad (4.6)$$

On voit apparaître le problème du principe de superposition. L'état étant à moitié ψ_1 et à moitié ψ_2 , la densité correspondante n'est pas la demi-somme des deux densités de probabilités, il y a un terme additif qui représente l'interférence entre les deux composantes : les états sont dit *enchevêtrés*.

Cela conduit à l'interprétation de la fonction d'onde :

- Mathématiquement ("interprétation de Copenhague" à la fonction d'onde est une amplitude de probabilité²)
- Physiquement : la fonction d'onde est une onde porteuse

4.5 Postulat d'évolution

POSTULAT VI (Évolution du système) :

L'évolution du système au cours du temps est régie par l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} = H\psi(t) \quad (4.7)$$

où H est l'observable (opérateur) associée à l'énergie du système

On postulera que l'opérateur H existe toujours : sa "bonne" forme se fait par comparaison des résultats de l'équation de Schrödinger avec l'expérience.

Il s'agit d'une ED d'ordre 1 vis-à-vis du temps. Il suffit de choisir une fonction d'onde initiale à un instant donné pour déduire la fonction d'onde : l'évolution est déterministe et dicté par les C.I.

Mais, l'information que l'on pourra obtenir sur le système sera probabiliste et ce à tout instant. Notons également que l'opérateur hamiltonien H étant linéaire, il obéit au principe de superposition.

4.1 Propriétés mathématiques

On travaille dans l'espace des *fonctions de carré sommable* $L^2(\mathbb{R}^3)$ en considérant le sous-ensemble des fonctions dérivables deux fois $L^2(\mathbb{R}^3) \cap C^2(\mathbb{R}^3)$.

Dans cet espace³, le *produit scalaire* (de deux fonctions) est défini par

$$\langle \phi | \psi \rangle = \underbrace{\int d\vec{r} \phi^*(\vec{r})}_{\text{"bra"}} \underbrace{\psi(\vec{r})}_{\text{"ket"}} \quad (4.8)$$

2. Fonction à valeurs complexes associée à la probabilité de trouver le système dans un état particulier.

3. Notons qu'il s'agit d'un espace fonctionnel de dimension infinie. Les ondes planes ne font pas partie de cet ensemble mais les paquets d'onde bien.

On peut retrouver (Cf. *Mécanique Quantique I*) ce produit grâce à la notation de Dirac :

— "ket" $|\psi\rangle$ = élément de l'espace fonctionnel

— "bra" $\langle\phi|$ = élément de l'espace dual (forme $L^2 \rightarrow \mathbb{C} : |\psi\rangle \rightarrow \langle\phi|\psi\rangle$)

Les fonctions d'ondes physiques sont donc de carrés sommables et possède une norme définie par

$$\|\psi\| = \langle\psi|\psi\rangle^{1/2} = \left[\int |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} \right]^{1/2} < \infty \quad (4.9)$$

Opérateurs et opérateurs hermétiques (Cf. Algèbre linéaire)

Un opérateur A transforme une fonction en une autre

$$\phi(\vec{r}) = A\psi(\vec{r}) \quad (4.10)$$

Une *fonction propre* $u_a(\vec{r})$ de l'opérateur A est une fonction non nulle telle que $Au_a(\vec{r}) \propto u_a(\vec{r}) \forall \vec{r}$:

$$Au_a(\vec{r}) = au_a(\vec{r}) \quad (4.11)$$

où a est la valeur propre correspondante. Lorsque tous les fonctions propres u_a associé à une valeur propre a sont \propto cette valeur propre est *non dégénérée* (*dégénérée* dans le cas contraire). L'EV de fonctions linéairement indépendante associé à une même valeur propre (au moins 2) est le *sous-espace propre* de cette valeur propre est de même dimension que le *degré de dégénérescence* d_a de cette valeur propre.

L'ensemble des valeurs propres de A constitue le *spectre* de cet opérateur. Il peut être discret (isolé) ou continu (non isolé).

Un opérateur A est hermétique⁴ ssi

$$\int \phi^*(\vec{r}) A\psi(\vec{r}) d\vec{r} = \left[\int \psi^*(\vec{r}) A\phi(\vec{r}) d\vec{r} \right]^*, \quad \forall \phi, \psi \quad (4.12)$$

Ce qui peut s'écrire plus simplement grâce aux règles de Dirac : $\langle\phi|A|\phi\rangle = \langle\psi|A|\phi\rangle^*$.

Dans le cas particulier où $\psi = \phi$ on trouve : $\langle\psi|A|\psi\rangle = \langle\psi|A|\psi\rangle^*$.

Observables et commutateurs

Un *observable* est un opérateur hermétique dont les fonctions propres forment un *ensemble complet*⁵

Nous admettons que les principaux opérateurs hermétiques possédant un sens physique sont des observables (dans ce cours).

Le produit d'opérateur est en général non commutatif : $AB\psi(\vec{r}) \neq BA\psi(\vec{r})$. On définit ainsi l'opérateur *commutateur* de A et B :

$$[A, B] = AB - BA \quad (4.13)$$

On en tire le théorème :

Deux observables A et B commutent \Leftrightarrow *elles possèdent un ensemble complet (base) de fonction propres communes* u_{ab} .

4. Notons pour la suite que toutes les valeurs propres d'un opérateur hermétique sont réelles.

5. Toute fonction de $L^2(\mathbb{R}^3)$ possède un développement de Fourier sur la base constituée par ses fonctions propres (c'est à dire que $\{u_a(\vec{r})\} = \text{base}$).

Démonstration.

$$\begin{cases} Au_{ab} = au_{ab} \\ Bu_{ab} = bu_{ab} \end{cases} \Rightarrow [A, B]u_{ab} = (AB - BA)u_{ab} = (ABu_{ab} - BAu_{ab}) \quad (4.14)$$

$$= (Abu_{ab} - Bau_{ab}) = (Au_{ab}b - Bu_{ab}a) \quad (4.15)$$

$$= (ab - ba)u_{ab} = 0 \quad (4.16)$$

$$\Rightarrow AB - BA = 0 \Rightarrow AB = BA \quad (4.17)$$

□

4.4 Postulats sur les mesures

POSTULAT II (Description des grandeurs physiques) :

Une grandeur physique mesurable est décrite par une observable.

Une grandeur physique est mesurable avec un appareil et un observable est un objet mathématique (opérateur hermitique avec base d'états propres).

La construction des observables se fait par la règle de correspondance :

$$A(\vec{r}, \vec{p}) \rightarrow \text{opérateur } A(\vec{r}, -i\hbar\vec{\nabla}) \quad (4.18)$$

Il faut avant tout **symétriser** les opérateurs qui ne commutent pas. Par exemple⁶, $\vec{r} \cdot \vec{p} \rightarrow \frac{1}{2}(\vec{r} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{r}) = -\frac{1}{2}i\hbar(\vec{r} \cdot \vec{\nabla} + \vec{\nabla} \cdot \vec{r})$.

POSTULAT III (Mesure d'une grandeur physique) :

*La mesure d'une grandeur physique ne peut donner comme résultat qu'une des **valeurs propres** a de l'**observable** A correspondante.*

Ainsi, si l'observable a des valeurs propres discrètes, seules ces valeurs la pourront être obtenues : *quantification* des résultats. Par exemple pour Schrödinger stationnaire $H\phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r})$ l'énergie sera quantifiée : E_i .

POSTULAT IV (Probabilité d'un résultat) :

On mesure une grandeur physique décrite par l'observable A sur un système dont la fonction d'onde est $\psi(\vec{r}, t)$. La probabilité d'obtenir comme résultat de la mesure la valeur propre a de l'observable est donnée par⁷ :

$$\mathcal{P}(a, t) = |\langle u_a | \psi \rangle|^2 \quad (4.19)$$

où u_a est la fonction propre normée de A correspondant à la valeur propre a .

On retrouve bien la certitude d'avoir un résultat : $\sum_a \mathcal{P}(a, t) = 1$.

Valeur moyenne et écart quadratique moyen (Slides)

Soit un grand nombre de particules de fonction d'onde $\psi(\vec{r})$. Pour chaque position on a une probabilité de présence de la particule. On peut en calculer la valeur moyenne⁸

$$\langle x \rangle_\psi = \int x \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \int \psi^*(\vec{r}) x \psi(\vec{r}) d\vec{r} = \langle \psi | x | \psi \rangle \quad (4.20)$$

6. On ne peut pas remplacer \vec{p} par $i\hbar\vec{\nabla}$ sans écrire l'expression sous "forme correcte" (Cf. 4.6).

7. Valeurs propres discrètes et non dégénérées.

8. Ne pas confondre moyenne et Dirac !

Ce résultat peut être généralisé à une observable A quelconque

$$\sum_a a \mathcal{P}(a) \quad (4.21)$$

L'écart quadratique moyen ou *incertitude* sur x :

$$(\Delta x)_\psi = \left[\int (x - \langle x \rangle_\psi) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right]^{1/2} = \left\langle (x - \langle x \rangle_\psi)^2 \right\rangle_\psi^{1/2} \quad (4.22)$$

Ce résultat se généralise également (remplacer x par A).

4.8 Relations d'incertitudes de Heisenberg

Heisenberg met en évidence le caractère probabiliste de la physique quantique. Commençons d'abord par introduire la *valeur moyenne*

$$\langle x \rangle_\psi = \int x \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \int x |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} = \int \psi^*(\vec{r}) x \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4.23)$$

On peut avoir une définition plus générale en remplaçant x par une observable A (comme l'impulsion p_x par exemple)

$$\langle A \rangle_\psi = \int \psi^*(\vec{r}) A \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4.24)$$

Comme pour toute variable aléatoire, on peut compléter la notion de valeur moyenne par celle d'écart quadratique moyen :

$$(\Delta A)_\psi = \langle (A - \langle A \rangle_\psi)^2 \rangle_\psi^{1/2} \quad (4.25)$$

Ce qui est "l'incertitude".

Considérons deux observables x et p_x , une relation les liant est⁹ :

$$(\Delta x)_\psi (\Delta p_x)_\psi \geq \frac{1}{2} \hbar \quad (4.26)$$

Il s'agit de la *relation d'incertitude entre la position et l'impulsion*. Chacune des incertitudes $(\Delta x)_\psi$ ou $(\Delta p_x)_\psi$ peut être rendue très petite (mais $\neq 0$) mais l'autre devra alors être très grande.

Des observables qui vérifient

$$[A, B] = i\hbar \quad (4.27)$$

sont dites *conjuguées canoniquement*. Pour ce genre d'observable, on obtient la relation précédente, généralisée :

$$(\Delta A)_\psi (\Delta B)_\psi \geq \frac{1}{2} \hbar \quad (4.28)$$

Ceci n'a rien à voir avec une imprécision mais juste l'impossibilité de réaliser un état physique pour lequel les incertitudes sont simultanément très petites.

9. Annexe 4C

4.7 Principe de superposition, chat de Schrödinger et ordinateurs quantiques (suite)

Un appareil de mesure est un système physique dont la fonction d'onde M doit être couplée à la fonction d'onde ψ du système microscopique mesuré : $\psi_1 \rightarrow M_1, \psi_2 \rightarrow M_2$.

Le système macro doit décrire des termes quantiques ce qui n'est pas toujours possible. Le principe de superposition n'a pas d'équivalent apparent à l'échelle macroscopique. On est face au problème de la superposition d'états macroscopiques distincts.

$$\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2 \rightarrow \lambda_1M_1 + \lambda_2M_2 \quad (4.29)$$

Cela signifie que le grain est à la fois à la position 1 et à la position 2, ce qui n'est pas possible à l'échelle macroscopique.

Le paradoxe du chat de Schrödinger souligne cela.

Décohérence

Un système macroscopique n'est jamais dans une superposition d'état¹⁰. Ceci est du à la décohérence, c'est à dire la perte de cohérence entre les états superposés due à l'environnement¹¹ et surtout irréversible. C'est le fait que la fonction d'onde cesse d'être valable.

$$\lambda_1M_1 + \lambda_2M_2 \rightarrow M_1 \text{ où } M_2 \quad (4.30)$$

On part d'une superposition linéaire vers la décohérence ou l'on a soit M_1 , soit M_2 .

La décohérence pour le compteur Geiger se produit tellement vite que tout effet quantique devient inobservable sur le chat.

Ne parvenant pas à modéliser ceci, on définit le postulat de réduction de la fonction d'onde :

POSTULAT V (Réduction de la fonction d'onde) :

Immédiatement après une mesure sur la grandeur physique décrite par l'observable A qui a donné le résultat a , la fonction d'onde du système est égale à la fonction propre normée $u_a(\vec{r})$ de A correspondant à la valeur propre a ,

$$\tilde{\psi}(\vec{r}, t) = u_a(\vec{r}) \quad (4.31)$$

Si on recommence la mesure immédiatement après, le résultat de la mesure est reproductible.

$$\tilde{\mathcal{P}}(a, t) = |\langle u_a | \tilde{\psi} \rangle|^2 = 1 \quad (4.32)$$

Ceci nécessite que la mesure ne soit pas destructive et que le système n'ait pas été trop perturbé.

La partie des slides *Mesure de la polarisation linéaire d'un photon* est à connaître !

10. Une aiguille ne peut être sur 1 et 7 en même temps.

11. Ce qui l'entoure,

Chapitre 5

Équation de Schrödinger à une dimension

5.1 Propriétés générales des potentiels et fonctions d'ondes

Rappelons avant tout la forme de l'équation de Schrödinger stationnaire à une dimension :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right) \psi(x) = E\psi(x) \quad (5.1)$$

Cet équation décrit en général les potentiels $V(x)$ réel continu¹ et supposé infiniment dérivable.

On suppose que $V(x)$ est monotone à partir d'une distance a . Lorsque $x \rightarrow \infty$ il n'y a que trois cas possibles :

1. $V(x) \rightarrow +\infty$
2. $V(x) \rightarrow -\infty$
3. $V(x) \rightarrow cste$

Le deuxième cas est à exclure physiquement (force infiniment répulsive)

Si le potentiel tend vers l'infini lorsque x fait de même, le potentiel est dit *confinant*, sinon il est dit *non confinant* ($V_- = V_+$ et on les définit comme définissant ceci comme le potentiel nul). Lorsque $V(x) < 0$, celui-ci est dit *attractif* et, le cas contraire, *répulsif*.

Les valeurs propres correspondant à l'équation rappelée ci-dessus sont les énergies discrètes E_n pour lesquelles il existe une fonction d'onde acceptable physiquement. Chaque énergie est un *état lié* : la particule ne peut s'en éloigner indéfiniment².

Potentiel non confinant

ÉTAT LIÉ

Posons que $V_- = V_+ = 0$: $V(x) \rightarrow 0$. On peut démontrer qu'il n'existe pas de solution en carré sommable s'il est partout répulsif mais s'il existe un intervalle (même infinitésimal) où il est attractif alors le potentiel a au moins un état lié d'énergie négative³ : $E < 0$. La forme

1. Discontinuité n'a pas de sens physique.

2. $\psi(x)$ doit s'annuler suffisamment vite à grande distance (la densité de probabilité pareil)

3. Faux en 3D : le potentiel attractif en 3D ne peut pas avoir d'état lié

asymptotique de la fonction d'onde est dès lors ⁴ :

$$\psi(x) \sim \exp\left(-\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m|E|x}\right) \quad (5.2)$$

Plus l'énergie E est petite (en V.A.) plus la probabilité de présence s'étend à longue distance ⁵

ETAT LIBRE ⁶

Il s'agit de solutions bornées pour toute énergie positive. Toute fonction d'onde respectant

$$|\psi(x)| < \infty \quad (5.3)$$

mais pas le POSTULAT I (fonction d'onde bornée) est dite fonction d'onde d'un état libre. Ceci n'existe que pour des potentiels non confinants, lorsque l'énergie est supérieure à la plus petite des deux valeurs V_- et V_+ . Ne vérifiant pas le Postulat I, on ne peut leur associer une densité de présence mais ils sont des intermédiaires indispensables pour les paquets d'ondes ⁷ : on les considère comme "presque" physique.

Pour un potentiel nul :

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\psi'' = |E|\psi \quad (5.4)$$

En isolant ψ'' :

$$\psi'' = -\underbrace{\frac{2m|E|}{\hbar^2}}_{\kappa^2}\psi \quad (5.5)$$

On retrouve une équation différentielle relativement simple : $\psi'' = \kappa^2\psi$. La solution est de type exponentielle :

$$\psi(x) = e^{\pm\kappa x} \quad (5.6)$$

L'expression κ^2 doit être positive, mais les solutions acceptables physiquement impliquent qu'elles doivent décroître exponentiellement (afin de ne pas tendre vers l'infini, on est bien dans le cas non confinant). On pose dès lors que $\kappa^2 = -k^2 = (ik)^2$.

La probabilité de présence est non nulle à longue distance : particule **libre**.

Potentiel confinant

ETAT LIÉ

Mêmes conclusions mais résolution plus compliquée (approximation WKB) :

$$\psi(x) \sim \exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int\sqrt{2mV(x)}dx\right] \quad (5.7)$$

Ce qui tend bien vers zéro à grande distance. Le potentiel est dit "confinant" car la particule y est "confinée" et ne peut y échapper. Plus la particule s'en éloigne, plus la force d'attraction due au potentiel est grande.

4. Remplacer dans (??) avec $V = 0$

5. Incohérence syllable p69

6. N'existe que pour les potentiels non confinants car la localisation n'est pas liée à une partie de l'espace

7. Comme on ne peut pas intégrer avec les infinis aux bornes)

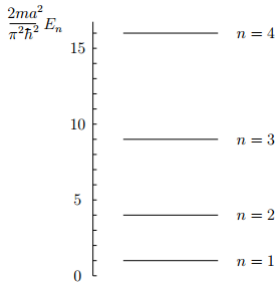
5.2 Particule dans une boîte

On va ici restreindre le potentiel dans un cas simple : $x \in [0, a]$ en l'absence de potentiel.

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) = 0, \quad 0 \leq x \leq a \quad (5.8)$$

On peut voir comme conditions aux limites : $V(0) = V(a) = \infty \Rightarrow \psi(0) = \psi(a) = 0$ (pour avoir une densité de probabilité nulle en dehors de $[0, a]$). Comme la fonction d'onde doit être continue, elle doit s'annuler aux extrémités de l'intervalle.

Pour $E < 0$



En appliquant les conditions aux limites à l'équation différentielle résolue, on ne trouve pas de solution. Il n'y a pas d'état lié pour $E < 0$ car s'il existaient ils auraient une énergie cinétique négative (car pas d'EPot) ce qui n'a pas de sens.

Pour $E > 0$

Cette fois-ci, on trouve des solutions acceptables ssi

$$ka = n\pi \quad (5.9)$$

FIGURE 5.1 – Spectre d'une particule dans une boîte

où $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$. Elle montre que seules certaines énergies sont acceptables. L'énergie est quantifiée (spectre quadratique) :

$$E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (5.10)$$

où n est appelé *nombre quantique*.

Les fonctions d'ondes correspondantes sont $C_1 \sin(\pi nx/a)$ (comme $C_2 = 0$). On détermine C_1 à l'aide du premier postulat :

$$\int_0^a |C_1|^2 \sin^2\left(\frac{\pi nx}{a}\right) dx = 1 \quad \Rightarrow \quad C_1 = \sqrt{\frac{2}{a}} \quad (5.11)$$

Notre fonction d'onde est ainsi :

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi nx}{a}\right) \quad (5.12)$$

5.3 Oscillateur harmonique

5.3.1 Équation de Schrödinger en variables réduites

Considérons une particule de masse m dans un potentiel $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$. L'équation de Schrödinger devient :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\right) \psi(x) = E\psi(x) \quad (5.13)$$

Cette expression étant plus lourde que celle de la boîte, on va tenter de la simplifier grâce aux unités réduites, mais le prix à payer sera de perdre la cohérence dimensionnelle. Si b est

une longueur, \hbar^2/mb^2 et $m\omega^2b^2$ ont les dimensions d'une énergie. Introduisons le *paramètre d'oscillateur* :

$$b = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \quad (5.14)$$

ces énergies deviennent égales : $\hbar^2/mb^2 = m\omega^2b^2 = \hbar\omega$. Introduisons la variable sans dimension $u = x/b$ et la constante sans dimension $\epsilon = E/\hbar\omega$ et en posant $\phi(u) = \psi(bu)$ on obtient l'équation :

$$-\phi''(u) + u^2\phi(u) = 2\epsilon\phi(u) \quad (5.15)$$

La solution approchée (WKB) est donnée par (retenir par cœur) :

$$\phi \sim e^{-u^2/2} \quad (5.16)$$

En posant $\phi(u) = e^{-u^2/2}F(u)$ et en multipliant notre nouvelle équation par $e^{u^2/2}$ on trouve l'équation différentielle de Hermite :

$$F''(u) - 2uF'(u) + (2\epsilon - 1)F(u) = 0 \quad (5.17)$$

5.3.2 Résolution par série de l'équation de Hermite

L'*Annexe 6A* nous apprend qu'en développant en série autour de $u = 0$ on peut trouver la forme valable $\forall u$; On peut développer les solution sous la forme :

$$F(u) \equiv \sum_{j=0}^{\infty} a_j u^j = \sum_{j=-2}^{\infty} a_{j+2} u^{j+2} \quad (5.18)$$

En remplaçant, on retrouve :

$$\sum_{j=-2}^{\infty} a_{j+2}(j+2)(j+1)u^j - 2 \sum_{j=0}^{\infty} a_j j u^j + (2\epsilon - 1) \sum_{j=0}^{\infty} a_j u^j = 0 \quad (5.19)$$

En remarquant que les termes $j \leq 2$ sont nuls :

$$\sum_{j=0}^{\infty} [(j+2)(j+1)a_{j+2} - 2ja_j + (2\epsilon - 1)a_j] u^j = 0 \forall u \quad (5.20)$$

Pour que ceci fasse bien zéro, on obtient l'égalité suivante qui n'est rien d'autre que la *relation de récurrence* :

$$(j+2)(j+1)a_{j+2} = (2j - 2\epsilon + 1)a_j \quad (5.21)$$

Par récurrence, nous pouvons trouver deux solution indépendantes :

$$a_0 \neq 0, a_1 = 0 : a_0 \rightarrow a_2 \rightarrow a_4 \rightarrow \dots$$

$$a_0 = 0, a_1 \neq 0 : a_1 \rightarrow a_3 \rightarrow a_5 \rightarrow \dots$$

Faire tendre $|u| \rightarrow \infty$ est équivalent à $j \rightarrow \infty$. Lorsque j est grand, $j+1 \approx j$ et $2j - 2\epsilon + 1 \approx 2j$.

En divisant les deux membres par j , on trouve :

$$(j+2)a_{j+2} \approx 2a_j \quad (5.22)$$

Lorsque u est suffisamment grand, $F(u)$ est proportionnelle à une fonction $\sum_j \tilde{a}_j u^j$. En choisissant $\tilde{a}_0 \neq 0$ et $\tilde{a}_1 = 0$, la solution⁸ de **(5.22)** s'écrit en posant $j = 2k$ ou $2k+1$ (en remplaçant

8. Démonstration examen écrit !!

par $2k$, on retrouve le dev de l'exponentielle) :

$$a_j \equiv \underbrace{a_{2k}}_{\substack{\text{Pour faire} \\ \text{varier } k \\ \text{par pas de 1}}} \sim \frac{\tilde{a}_0}{k!} \Rightarrow F(u) \sim \tilde{a}_0 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{u^{2k}}{k!} = \tilde{a}_0 e^{u^2} \Rightarrow \phi(u) \sim \underbrace{\tilde{a}_0 e^{u^2/2}}_{\substack{\text{on tronque} \\ \text{la solution} \\ \text{car } j \rightarrow \infty}} \quad (5.23)$$

Cette série converge vers une fonction divergente (la fonction d'onde se comporte comme une exp. croissante). N'étant pas physique, il faut la tronquer au cas où il existe un nombre fini de $a_j \neq 0$, c'est à dire où F est un polynôme. Un coefficient a_{n+2} peut être nul sans que le précédent (a_n) le soit si⁹ :

$$2n - 2\epsilon + 1 = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \epsilon = n + \frac{1}{2} \quad (5.24)$$

L'énergie étant définie par $\epsilon\hbar\omega$, celle-ci se retrouve quantifiée :

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad (5.25)$$

L'énergie minimale correspond ici au cas où $n = 0$ (pour la boîte : $n = 1$) et celle-ci vaut :

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \quad (5.26)$$

5.4 Barrière de potentiel constante

L'étude d'une particule non liée peut être faite grâce aux paquets d'ondes mais l'interprétation n'est pas facile. Étudions les états libres définis par $|\psi(x)| < \infty$ en considérant un potentiel de hauteur V_0 et de largeur a :

$$V(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ V_0 & 0 \leq x \leq a \\ 0 & x > a \end{cases} \quad (5.27)$$

On effectuera une résolution par morceaux (le plus dur sera de "recoler" les morceaux).

Soit le cas où $E < V_0$: la particule arrive de $x = -\infty$, arrive en 0, rebondit et reparte à vitesse opposée (en classique). En considérant le nombre d'onde :

$$K = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \quad (5.28)$$

Exprimé en équation de Schrödinger :

$$\begin{cases} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) & \equiv \psi''(x) + k^2\psi(x) = 0 & x < 0 \text{ et } a < x \\ \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}\psi(x) & \equiv \psi''(x) - K^2\psi(x) = 0 & 0 \leq x \leq a \end{cases} \quad (5.29)$$

Qui résout dans les trois régions de l'espace donne :

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + Re^{-ikx} & x < 0 \\ A \sinh Kx + B \cosh Kx & 0 \leq x \leq a \\ Te^{ikx} + 0 & x > a \end{cases} \quad (5.30)$$

9. Pour un certain j que je vais appeler n , (??) sera nulle et tout le reste suivra (sera aussi = 0). Ce sera donc non nul jusque n et nul après. Nous avons bien tronqué notre dev

où R est le coefficient de réflexion et T , celui de transmission. L'absence d'une exponentielle décroissante dans le dernier terme suppose qu'il n'y a pas de particules allant vers la gauche au delà de $x = a$ et qu'aucune particule ne vient de $+\infty$. Nous avons également choisi un coefficient de normalisation de 1 pour e^{ikx} afin d'avoir un état initial.

Cette fonction d'onde $\psi(x)$ doit être continue sinon elle ne peut répondre à la définition de densité de probabilité. L'annexe 5A justifie que les dérivées premières doivent être continues. Exprimons la continuité de $\psi(x)$ et $\psi'(x)$ en $x = 0$ et $x = a$:

$$\begin{cases} 1 + R = B \\ ik(1 - R) = KA \\ A \sinh Ka + B \cosh Ka = Te^{ika} \\ K(A \cosh Ka + B \sinh Ka) = ikTe^{ika} \end{cases} \quad (5.31)$$

En effectuant de jolis calculs, on peut trouver :

$$|T|^2 = \frac{4k^2 K^2}{4k^2 K^2 + v^4 \sinh^2 Ka} \neq 0 \quad (5.32)$$

où $v^2 = \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}}$. Un calcul similaire de R montre la relation :

$$|R|^2 + |T|^2 = 1 \quad (5.33)$$

Cette relation implique que l'onde est ou réfléchi, ou transmise.

Supposons que $Ka \gg 1$, c'est à dire que $V_0 - E \gg \frac{\hbar^2}{2ma^2}$ ce qui correspond à une large barrière (a très grand), la probabilité de transmission peut être approchée par :

$$|T|^2 \approx \frac{16K^2}{v^4} k^2 e^{-2Ka} \quad (5.34)$$

Cette formule montre qu'il existe une probabilité non nulle de franchir une barrière « épaisse ». Cette probabilité décroît exponentiellement et peut être si petite que le phénomène ne soit jamais observé si Ka est très grand, mais elle n'est pas nulle. Il y a donc une grande sensibilité à la largeur et à l'énergie.

Notons que lorsque $E > V - 0$ la particule ne se comporte pas exactement comme en classique. La probabilité de transmission est < 1 , toutes les particules ne parviennent tout de même pas à la franchir (probabilité tout de même grande à haute énergie).

5.5 L'effet tunnel

Le coefficient de transmission n'étant pas toujours calculable, on utilisera l'approximation *WKB*.

L'effet tunnel d'une barrière coulombienne joue un rôle important dans la fusion nucléaire. Grâce à l'effet tunnel, les étoiles peuvent fournir leur énergie progressivement et durant une longue durée.

$$|T|^2 \approx \exp(-2\pi\eta) \quad (5.35)$$

où η est le *paramètre de Sommerfeld* (sans dimension) :

$$\eta = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar v} \quad (5.36)$$

où v est la vitesse relative $\sqrt{2E/\mu}$.

Cette approximation de $|T|^2$ montre que la probabilité que deux noyaux fusionne à basse énergie décroît exponentiellement avec le produit de charges de ces noyaux. Dans le soleil, seules les réactions où $Z_1 Z_2 \leq 4$ ont lieu avec une probabilité suffisante.

Chapitre 6

Equations de Schrödinger à trois dimensions

6.1 Potentiel central

Une particule de masse m uniforme (postulat *IV*)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\vec{r}) + U(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (6.1)$$

Les fonctions d'ondes $\psi(\vec{r})$ sont des fonctions propres bornées (postulat *I*) correspondant à certaines énergies propres E de l'hamiltonien H (postulat *III*)

Fonctions d'onde bornées $\forall \vec{r}$:

$$|\psi(\vec{r})| < \infty \quad (6.2)$$

Pour obtenir des fonctions normées : $\int |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} = 1$, il faut chercher les solutions de carré sommable : $\int |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} < \infty$

Potentiel central = symétrie sphérique :

$$V(r) = V(\|\vec{r}\|) \quad (6.3)$$

ne dépendant que de $\|\vec{r}\|$. L'intérêt de ces potentiels sont que les interactions fondamentales de la nature sont *invariantes par rotation*, d'intensité = \forall directions.

Ces potentiels sont eux aussi classable en confinant/non confinant (*C.f* section ??).

La différence avec les 1D : $V(\vec{r})$ peut posséder une *singularité à l'origine* (non borné en $r = 0$ comme le potentiel coulombien). Nous supposons que V vérifie :

$$\lim_{r \rightarrow 0} r^2 V(r) = 0 \quad (6.4)$$

ayant une singularité moins forte que $1/r^2$. Les potentiels sont donc continus à part à l'origine.

On utilisera ici les coordonnées sphériques :
$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

6.2 Le moment cinétique orbital

En mécanique classique, le moment cinétique est donné par $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$:
$$\begin{cases} L_x = yp_z - zp_y \\ L_y = zp_x - xp_z \\ L_z = xp_y - yp_x \end{cases}$$

Au niveau quantique, ceci se résume par : $\vec{L} = -i\hbar\vec{r} \times \vec{\nabla}$

En coordonnées sphériques, l'opérateur L_z devient : $L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$ et l'opérateur L^2 est défini par $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$

Grâce à l'annexe 6B :

$$L^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (6.5)$$

ne dépendant que d'une dérivée en φ , l'expression de L_z conduit à la relation de commutation :

$$[L^2, L_z] = 0 \quad (6.6)$$

$\Rightarrow \exists$ des fonctions propres communes à L^2 et L_z

6.3 Harmoniques sphériques

Les harmoniques sphériques constituent la base de l'espace des fonctions de carré sommable sur la sphère unité, $\in L^2([0, \pi] \times [0, 2\pi])$. Ce sont les fonctions propres de carré du moment cinétique orbital et de sa composante en z .

Comme ils commutent, $[L^2, L_z] \Rightarrow$ possède des fonctions propres en commun :

$$L^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (6.7)$$

$$L_z Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar m Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (6.8)$$

\Rightarrow leurs valeurs propres font intervenir $\begin{cases} l & : \text{moment cinétique orbital} \rightarrow s(l=0), p(l=1) \dots \\ m & : \text{nombre quantique magnétique} \end{cases}$

$$-l \leq m \leq l \quad \text{où } l \geq 0 \quad (6.9)$$

⚠ l n'est **PAS** la valeur propre de $\vec{L}^2 \rightarrow \vec{L}$ n'a pas de valeur propre et L^2 à comme valeur propre $\hbar^2 l(l+1)$

Les fonctions propres communes L^2 et $L_z :=$ *harmoniques sphériques* sont données par (annexes 6C et 6D)

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = (-1)^{\frac{1}{2}(m+|m|)} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (6.10)$$

Les fonctions $P_l^{|m|}$ sont associées aux polynômes de Legendre (annexe 6E) : font apparaître le produit $\sin^{|m|} \theta$ et un polynôme de degré $(l-|m|)$ en $\cos \theta$ possédant $(l-|m|)$ zéros entre $\theta = 0$ et $\theta = \pi$

6.4 Séparation des variables

Soit le Laplacien en coordonnées sphérique :

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2} \quad (6.11)$$

$$= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2} \quad (6.12)$$

montrant que φ et θ sont tous dans L^2 . La séparation des variables est facile si les fonctions propres de L^2 sont connues.

Schrödinger devient

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2} \right) + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (6.13)$$

Introduisons les solutions séparables : $\psi(\vec{r}) = Y_l^m(\theta, \varphi) R_l(r)$. L'action de L^2 sur ses fonctions propres et une division par $Y_l^m(\theta, \varphi)$ donne l'équation radiale

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + V(r) \right] R_l(r) = ER_l(r) \quad (6.14)$$

Le nombre quantique magnétique m a disparu et donc par valeur de $l \Rightarrow$ une équation radiale et pour certaines énergies E , une solution $R_l(r) :=$ fonction d'onde d'onde radiale. Le terme $\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r = T_{radiale}$ et le terme $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} = T_{centrifuge}$

La résolution de Schrödinger se réduit à la recherche des valeurs propres et des fonctions propres de toutes les équations radiales.

Posons $u_l(r) = rR_l(r)$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + V(r) \right] u_l(r) = Eu_l(r) \quad (6.15)$$

où :

$$|R_l(r)| < \infty \ (\forall r) \quad |u_l(r)| < \infty \ (\forall r) \quad u_l(0) = 0 \quad (6.16)$$

Nous avons un problème de conditions aux limites auto-adjointes \Rightarrow valeurs propres réelles (postulat III). On regroupe $T_{centrifuge}$ avec le potentiel :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_{eff}^l(r) \right) u_l(r) = Eu_l(r) \quad (6.17)$$

où $V_{eff} :=$ potentiel effectif : $\frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r)$

Ceci ressemble fort au cas 1D **MAIS** doit satisfaire $u_l(0) = 0$ qui \nexists en 1D.

La normalisation de $\psi(\vec{r})$ impose la normalisation des fonctions radiales

$$\int_0^\infty [R_l(r)]^2 r^2 dr = 1 \quad \int_0^\infty [u_l(r)]^2 dr = 1$$

Remarque intéressante p87

L'équation de Schrödinger et $\psi(\vec{r}) = Y_l^m(\theta, \varphi) R_l(r)$ deviennent

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right) \psi_{n_r l m}(\vec{r}) = E_{n_r l} \psi_{n_r l m}(\vec{r}) \quad (6.18)$$

et

$$\psi_{n_r l m}(\vec{r}) = Y_l^m(\theta, \varphi) R_{n_r l}(r) = Y_l^m(\theta, \varphi) r^{-1} u_{n_r l}(r) \quad (6.19)$$

Les valeurs propres éventuelles pour une valeur donnée de l vérifient

$$E_{0l} < E_{1l} < E_{2l} \dots \quad (6.20)$$

L'état fondamental correspond à $l = 0$, son énergie est notée E_{00} ou E_{0s} .

Les fonctions d'onde sont des fonctions propres communes à H , L^2 et L_z . Les valeurs propres correspondantes sont $E_{n_r l}$, $\hbar^2 l(l+1)$ et $\hbar m$

Les nombres quantiques qui caractérisent des valeurs propres qui commutent avec H := *bons nombres quantiques*

6.5 Propriété générales des fonctions d'onde radiales

Si $V(r)$ n'a pas d'autres singularité qu'à l'origine et à l' ∞ , les solutions acceptables ont, près de l'origine, le comportement

$$u_l(r) \underset{r \rightarrow 0}{\sim} r^{l+1} \quad (6.21)$$

$$R_l(r) \underset{r \rightarrow 0}{\sim} r^l \quad (6.22)$$

Comportement vérifié par toutes les fonctions d'onde radiales (ouf!). Ainsi, pour $l = 0$, $R_0(r)$ ne converge **PAS** vers 0, c'est le seul cas où la densité de probabilité $|\psi(0)|^2 \neq 0$

Comme le chapitre précédent, pour un potentiel confinant :

$$u_l(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int \sqrt{2mV(r)} dr \right] \quad (6.23)$$

Pour un non confinant :

$$u_l(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \exp \left[\frac{1}{\hbar} \sqrt{2m|E|} r \right] \quad (6.24)$$

Ces 3 équations sont les caractéristiques fondamentales de toutes les fonctions d'onde radiales. Réécrivons ?? :

$$\frac{u_l''}{u_l} = \frac{2m}{\hbar^2} (V_{eff}^l(r) - E) \quad (6.25)$$

La courbure de la fonction radiale est $\propto V_{eff}^l(r) - E$ en ce point.

Choisissons le signe de $u_l(r)$ pour qu'elle soit > 0 pour r petit. Supposons

$$E < \min_r V_{eff}^l(r) \quad (6.26)$$

qui n'est possible que si V_{eff}^l est borné inf $\Rightarrow u_l''$ a le même signe que u_l' .

Si $E > \min V_{eff}^l(r) \rightarrow$ bien lire pp.90–91

6.6 Potentiel coulombien attractif

Comme nous l'indiquait notre devenu gentil cours de physique générale, le potentiel coulombien est défini par :

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (6.27)$$

Insérons celui-ci dans l'équation de Schrödinger :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (6.28)$$

Afin de traiter un problème plus simple, choisissons un système d'unité adapté (mais le prix à payer est la perte de la cohérence dimensionnelle) :

$$\begin{cases} a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \\ \text{Ryd} = \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \end{cases} \quad (6.29)$$

Ceci étant posé, effectuons le changement de variable :

$$\vec{r} \rightarrow \vec{r}a_0 \quad (6.30)$$

$$E \rightarrow E \text{ Ryd} \quad (6.31)$$

où \vec{r} et E sont adimensionnel.

Après avoir effectué le changement de variable et divisé par Ryd, on trouve :

$$\left(-\Delta - \frac{2Z}{r} \right) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (6.32)$$

Comme vu au chapitre précédent, cherchons utilisons la séparation de variable $\psi_{n_r l m}(\vec{r}) = Y_l^m(\theta, \varphi) R_{n_r l}(r)$ combinée à $u_l(r) = r R_l(r)$ pour obtenir

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2Z}{r} \right) u_l(r) = E u_l(r) \quad (6.33)$$

dont nous allons chercher les solutions de carré sommable. Comme le potentiel tend vers zéro à l'infini, les seules solutions physiques correspondent à des énergies négatives ; posons dès lors :

$$\epsilon = \sqrt{-E} \quad (6.34)$$

et aussi :

$$u_l(r) = e^{-\epsilon r} F_l(r) \quad (6.35)$$

pour obtenir l'équation :

$$F_l'' - 2\epsilon F_l' - \frac{l(l+1)}{r^2} F_l + \frac{2Z}{r} F_l = 0 \quad (6.36)$$

Il s'ensuit d'une longue série de calculs. Comme ceux-ci ne sont pas matière d'examen de janvier, vous n'aurez ici droit qu'à un bref résumé des points clés :

- Les solutions acceptables doivent avoir un comportement particulier à l'origine (Annexe 6A)
- En effectuant certains changements de variables proposés en annexe, on trouve une équation en série comme au Ch.5

- On peut en tirer (encore une fois, le raisonnement est similaire au chapitre précédent) une équation de récurrence :

$$j(j + 2l + 1)c_j = 2[\epsilon(j + l) - Z]c_{j-1} \quad (6.37)$$

- On peut montrer que cette équation peut se développer en série pour montrer que u_l peut avoir pour comportement asymptotique :

$$u_l(r) \sim e^{+\epsilon r} \quad (6.38)$$

- Comme au Ch. précédent (oui, encore) ce n'est pas acceptable. Cependant, si un coefficient c_j est nul tous les suivants le seront également et la solution sera acceptable physiquement. Ce sera le cas si :

$$\epsilon_n = \frac{Z}{n_r + l + 1} = \frac{Z}{n} \quad (6.39)$$

- Dans cette expression, n est le *nombre quantique principal* : $n = n_r + l + 1$.
- En rassemblant le tout, on trouve la formule de quantification de l'énergie :

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \text{Ryd} \quad (6.40)$$

La fin du chapitre montre comment à partir de cette quantification d'énergie on obtient le spectre discret de l'atome d'hydrogène mais également les fonctions d'ondes radiales de ce même atome ! A lire, bien évidemment ! (donc bien lire pp.94–98)

Chapitre 7

Systèmes de particules

7.1 Équation de Schrödinger

Le but est de généraliser la fonction d'onde à un système de N particules, et donc à $3N$ dimensions dépendant du paramètre t :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) \quad (7.1)$$

Cette fonction d'onde reste bien déterminée par l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = H \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) \quad (7.2)$$

où H est l'opérateur hamiltonien. Quand celui-ci ne dépend pas du temps on retrouve la forme stationnaire

$$H \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = E_T \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) \quad (7.3)$$

où E_T est l'énergie totale du système. N'ayant plus une particule seule, il faut considérer l'énergie cinétique et potentielle totale

$$\begin{cases} T &= \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m_j} = - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_j} \Delta_j \\ V &= \sum_{i>j=1}^N V_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \end{cases} \quad (7.4)$$

où l'indice j associé au gradient ou au laplacien signifie que l'opérateur différentiel porte sur la variable \vec{r}_j . L'opérateur énergie cinétique peut être vu comme une combinaison d'opérateurs laplaciens.

Pour le potentiel, la situation est idéalisée au cas où le système est considéré comme seul dans l'espace : V_{ij} est le potentiel d'interaction entre les particules i et j . Ici on le considère central¹ et l'on ne porte attention qu'à la différence $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$. La condition $i > j$ permet d'éviter les doubles comptages.

Considérons par exemple le cas $N = 2$:

$$i\hbar \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 + V_{21}(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \quad (7.5)$$

Cette fonction d'onde est définie dans un espace à 6 dimensions. Pour le cas $N = 3$, la dimension de l'espace serait de 9.

1. $V_{ij} = V_{ji}$

7.2 Interprétation de la fonction d'onde

Il s'agit de considérer N particules et non pas une seule comme précédemment. Supposons la fonction d'onde bornée :

$$\int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \dots \int d\vec{r}_N |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)|^2 = 1 \quad (7.6)$$

La normalisation se fait en intégrant sur les coordonnées de toutes les fonctions. Dans cette expression, la fonction

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)|^2 \quad (7.7)$$

est la densité de probabilité de présence *simultanée* des particules i aux points \vec{r}_i . Il s'agit de la probabilité de trouver la particule 1 en position \vec{r}_1 , la particule 2 en \vec{r}_2 , ...

Si l'on souhaite uniquement avoir des informations sur la particule, on fera une intégrale de façon à ne garder que la particule en question

$$\rho_1(\vec{r}, t) = \int d\vec{r}_2 \dots \int d\vec{r}_N \rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) \quad (7.8)$$

Cette expression est bien une densité de probabilité. La densité de probabilité de trouver une particule quelconque au point \vec{r} est donné par la moyenne

$$\rho^{(1)}(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \rho_j(\vec{r}, t) \quad (7.9)$$

dont l'intégrale sur tout l'espace est aussi égale à 1.

7.3 Système de deux particules

Dans **ce cas là**, on peut réaliser un équivalent quantique de la séparation du mouvement du centre de masse. L'équation de Schrödinger est celle rencontrée plus haut, mais dans le cas stationnaire :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 + V_{21}(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = E_T \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \quad (7.10)$$

où E_T est l'énergie totale. Définissons la *coordonnée du centre de masse* comme en *Mécanique Rationnelle I*

$$\vec{R} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{M} \quad (7.11)$$

où M est la masse totale. Définissons la *coordonnée relative* $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ ainsi que la masse réduite :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (7.12)$$

Notre équation devient

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\vec{R}} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{r}} + V(r) \right] \Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E_T \Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (7.13)$$

On y voit apparaître :

1. L'énergie cinétique du centre de masse du système ou la masse peut être vue comme celle d'une "particule virtuelle".

2. L'énergie cinétique et potentielle relative des deux particules

Grâce à ces nouvelles variables, on peut appliquer la méthode de séparation des variables pour factoriser Ψ comme

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} \varphi(\vec{r}) \quad (7.14)$$

où \vec{K} est le vecteur d'onde décrivant le mouvement du centre de masse². L'énergie totale est ainsi la somme de l'énergie du centre de masse additionnée à celle des particules : $E_T = E_{CM} + E$.

La *fonction d'onde du mouvement relatif* $\varphi(\vec{r})$ est la solution de l'équation de Schrödinger du mouvement relatif³ :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{r}} + V(r) \right] \varphi(\vec{r}) = E \varphi(\vec{r}) \quad (7.15)$$

où l'énergie E du mouvement relatif est reliée à l'énergie totale par la relation

$$E = E_T - \frac{\hbar^2 K^2}{2M} \quad (7.16)$$

Pour étudier un système de deux particules, il suffit de calculer leur masse réduite et d'écrire l'équation de Schrödinger associée (après la résoudre est moins rigolo).

7.4 L'atome d'hydrogène

Soit un système d'un électron de masse m_e de charge $-e$ et d'un proton de masse m_p de charge e . En écrivant directement la fonction d'onde du mouvement relatif, on trouve

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \varphi(\vec{r}) = E \varphi(\vec{r}) \quad (7.17)$$

Ce qui ressemble fort à l'équation de Schrödinger en 3D dans un potentiel coulombien (où $Z = 1$) si ce n'est que la masse de la "particule" est⁴

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e \left(1 - \frac{m_e}{m_p} \right) \quad (7.18)$$

où le rapport $\frac{m_e}{m_p} \approx \frac{1}{1836}$.

L'équation de Schrödinger ressemblant fortement à celle du Ch6, on peut trouver ses solutions par analogies. Définissons les unités effectives :

$$\left\{ \begin{array}{lcl} a_\mu & = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{\mu e^2} & = \frac{m_e}{\mu} a_0 \\ \text{Ryd}_\mu & = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_\mu} & = \frac{\mu}{m_e} \text{Ryd} \end{array} \right. \quad (7.19)$$

Ceci considère intuitivement que quand on considère que le mouvement du proton peut a deux effets : la système a tendance à devenir un peu plus large (il se détend vu que comme il peut bouger il prend plus de place) et, par son déplacement, il sera un peu plus "mou" ce qui justifie une diminution d'énergie.

2. Comme en classique, le centre de masse effectue un MRU de vitesse $\hbar\vec{K}/M$.

3. Sa résolution donne la partie "interne" de l'énergie.

4. Approximation au premier ordre autour de 0.

Grâce aux unités effectives, on retrouve exactement la forme trouvée au chapitre précédent et forcément, le spectre d'énergie d'un atome d'hydrogène est donné par ⁵ :

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \text{Ryd}_\mu \approx -\frac{1}{n^2} \left(1 - \frac{m_e}{m_p}\right) \text{Ryd} \quad (7.20)$$

7.5 Systèmes hydrogénoïdes

Un système *hydrogénoïde* est un système composé de deux particules de charges opposées qui n'interagissent que par l'interaction coulombienne. En pratique, ces systèmes comportent une particule de charge $-e$ et une autre de charge Ze ($Z \geq 1$). Ces systèmes ont une énergie quantifiée :

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \text{Ryd}_\mu \quad (7.21)$$

Un bel exemple est le *positronium*, constitué d'un électron et de son anti-particule ; le positron. Ayant exactement la même masse, la masse réduite est ici exacte et vaut

$$\mu = \frac{1}{2} m_e \quad (7.22)$$

7.6 État de Rydberg

L'expression $E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \text{Ryd}_\mu$ reste valable pour de très grande valeurs de n ; les états très excités de l'atome d'hydrogène sont les *états de Rydberg*⁶. Lorsqu'on a un tel n , $l = n - 1$ est de grande dimension, on a alors :

$$\langle r \rangle_{nm-1} \approx n^2 a_0 \quad (7.23)$$

Pour $n \approx 500$, le rayon moyen de ces états est de l'ordre de grandeur de $0,01 \text{ mm}$!

7.7 Systèmes de particules identiques

Tous les électrons sont identiques entre eux, considérer un système de n particules différentes n'a qu'un intérêt limité ; systèmes à deux ou trois corps ont inévitablement plusieurs fois la même particule. Lorsque deux particules identiques sont proches l'une de l'autre, on ne pourra plus les identifier car ils ont tous deux une probabilité de présence non nulles en les mêmes points, c'est le *principe d'indiscernabilité*.

Considérons deux particules identiques 1 et 2 dont l'hamiltonien est donné par :

$$H(1, 2) = T(1) + T(2) + V(1, 2) \quad (7.24)$$

où $T(1)$ et $T(2)$, les opérateurs d'énergie cinétique, ont la même forme car les particules ont la même masse ; ils ne diffèrent que de leur coordonnée, dépendant de 1 ou 2. Le potentiel d'interaction est lui aussi symétrique :

$$V(1, 2) = V(2, 1) \quad (7.25)$$

Il en résulte que l'hamiltonien est symétrique $H(1, 2) = H(2, 1)$. Considérons-en une fonction propre :

$$H(1, 2)\Psi(1, 2) = E\Psi(1, 2) \quad (7.26)$$

5. C'est d'ailleurs une très bonne approximation !

6. En excitant progressivement les atomes d'hydrogène avec un laser.

Les valeurs propres ne sont en général pas dégénérées. On a également, en permutant 1 et 2 :

$$H(2, 1)\Psi(2, 1) = E\Psi(2, 1) \quad (7.27)$$

Comme H est ici symétrique $H(1, 2)\Psi(2, 1) = E\Psi(2, 1)$. On voit que $\Psi(1, 2)$ et $\Psi(2, 1)$ sont fonctions propres du même opérateur avec la même valeur propre ; comme l'énergie n'est pas dégénérée, $\Psi(2, 1)$ doit être proportionnel à $\Psi(1, 2)$:

$$\Psi(2, 1) = C\Psi(1, 2) \quad (7.28)$$

En permutant les indices $\Psi(1, 2) = C\Psi(2, 1)$. En remplaçant l'une dans l'autre :

$$\Psi(2, 1) = C^2\Psi(1, 2) \quad (7.29)$$

La fonction propre étant normée, on a donc obligatoirement $C = \pm 1$ ce qui signifie que Ψ est soit symétrique, soit antisymétrique : $\begin{cases} \text{Symétrique} & \Leftrightarrow \Psi_S(2, 1) = \Psi_S(1, 2) \\ \text{Antisymétrique} & \Leftrightarrow \Psi_S(2, 1) = -\Psi_S(1, 2) \end{cases}$.

Un théorème non démontré ici (théorie des groupes) dit que les fonctions propres sont soit complètement symétriques, soit complètement antisymétriques. Les densités de probabilités seront par contre toujours symétriques. Cet effet symétrique n'est pas observable directement, mais cause des effets indirects importants.

7.7.1 Postulat d'antisymétrisation de Pauli

Les états physiques d'un système de particules identiques qui sont soit des électrons, soit des protons, soit des neutrons sont décrits par des fonctions d'ondes antisymétriques.

Même si des solutions mathématiques symétriques existent, elles sont dénuées de sens physique.

De ce postulat découle le principe d'exclusion de Pauli : la probabilité d'avoir deux particules au même endroit est nulle :

$$\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_1) = -\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_1) = 0 \quad (7.30)$$

Ceci explique la structure en couche des atomes. Les fonctions d'ondes complètement antisymétriques portent le doux nom de *fermions*. Cf. slide 12/13 & syllabus page 112/113 pour plus d'infos !

Chapitre 8

Le spin

8.1 L'effet Zeeman anormal

Le moment magnétique associé au mouvement de l'électron est donné par $\vec{M}_L = -\frac{e}{2m_e}\vec{L}$. Si on plonge l' e^- dans un champ \vec{B} , il apparaît une énergie potentielle d'interaction $W = -\vec{M}_L \cdot \vec{B}$ modifiant l'hamiltonien¹ :

$$H \rightarrow \tilde{H} = H + \frac{e}{2m_e}BL_z \quad (8.1)$$

Les fonctions propres de \tilde{H} restent les mêmes qu'aux chapitre 6, mais les énergies deviennent :

$$E_n \rightarrow \tilde{E}_{nm} = -\frac{1}{n^2}\text{Ryd} + \mu_B B m \quad (8.2)$$

où l est le nombre quantique magnétique et $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \approx 9.29 \times 10^{-24} \text{J/T}$ le magnéton de Bohr. On voit que l'énergie dépend maintenant du nombre quantique magnétique m impliquant qu'un niveau d'énergie E_n se subdivise en plusieurs niveaux d'énergies différentes \tilde{E}_{mn} :

$$1 \text{ niveau} \rightarrow 2l + 1 \text{ niveaux} \quad (8.3)$$

Le nombre de niveau devrait être alors impair, mais cette propriété n'est pas toujours vérifiée par l'expérience ; il faudrait que j soit *demi-entier*.

8.2 L'expérience de Stern et Gerlach

Le but de cette expérience est de mesurer les moments magnétiques d'atomes neutres². Si le champ d'induction est homogène, le potentiel correspondra à une force non nulle $\vec{F} = \vec{\nabla}(\vec{M}_L \cdot \vec{B})$ capable de dévier verticalement les atomes possédant un moment magnétique.

Les moments magnétiques étant supposés être aléatoires, l'expérience devrait faire apparaître une tache mais ce n'est pas le cas : on peut voir apparaître plus d'une tache impliquant la quantification du moment cinétique. Ce problème sera résolu en introduisant la notion de *spin*³.

8.3 Le spin

On a proposé d'associer à l'électron, en 1926, un moment cinétique non entier appelé *spin* valant $1/2$, c'est-à-dire un demi quantum de moment cinétique $\hbar/2$.

1. Choisi ici dans la direction z mais cela ne change rien.
2. afin d'éviter que la force de Lorentz ne les dévie.
3. A prononcer s-pain pour être certain que l'oral se passe bien.

Il s'agit d'une propriété **intrinsèque** à la particule et donc totalement différent du moment cinétique orbital qui est du au mouvement de celle-ci (et qui a après été associé à toutes les particules et non seulement l'électron).

Rappelons nous les commutateurs des composantes de \vec{L} :

$$\begin{aligned}[L_x, L_y] &= i\hbar L_z \\ [L_y, L_z] &= i\hbar L_x \\ [L_z, L_x] &= i\hbar L_y\end{aligned}\tag{8.4}$$

sans oublier que L^2 et L_z commutent (et comme l'axe z n'a rien de particulier, c'est aussi le cas pour L_x et L_y). D'autres opérateurs vérifient-ils ces relations ?

Soit le moment cinétique de spin $\vec{S} = (S_x, S_y, S_z)$ aux propriétés analogues à \vec{L} :

$$\begin{aligned}[S_x, S_y] &= i\hbar S_z \\ [S_y, S_z] &= i\hbar S_x \\ [S_z, S_x] &= i\hbar S_y\end{aligned}\tag{8.5}$$

On peut vérifier par calcul direct que ces trois relations sont vérifiées par les trois *matrices de Pauli* (qui forment une base de l'espace vectoriel des matrices 2×2 hermitiques avec la matrice unité)

$$S_k = \frac{1}{2\sigma_k} \quad (k = x, y, z)\tag{8.6}$$

avec

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\tag{8.7}$$

On vérifie facilement que $\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = \mathcal{I}$ mais aussi que :

$$\begin{aligned}\sigma_x \sigma_y &= -\sigma_y \sigma_x = i\sigma_z, \\ \sigma_y \sigma_z &= -\sigma_z \sigma_y = i\sigma_x, \\ \sigma_z \sigma_x &= -\sigma_x \sigma_z = i\sigma_y\end{aligned}\tag{8.8}$$

Par analogie au chapitre 6, définissons $S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$. On trouve alors que $S^2 = \frac{3}{4}\hbar^2\mathcal{I}$.

Comme S^2 et S_z commutent, elles sont des vecteurs propres en communs qui sont :

$$\chi_{+1/2} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_{-1/2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}\tag{8.9}$$

Et, toujours par analogie, on peut alors écrire :

$$S^2 \chi_{m_s} = \hbar^2 s(s+1) \chi_{m_s},\tag{8.10}$$

$$S_z \chi_{m_s} = \hbar m_s \chi_{m_s}\tag{8.11}$$

avec $s = \frac{1}{2}$ et $m_s = \pm \frac{1}{2}$. L'opérateur S^2 possède une valeur propre $3\hbar^2/4$ doublement dégénérée correspondant à un nombre quantique $s = 1/2$; il existe $2s + 1 = 2$ états différents correspondant à cette valeur propre donnant deux vecteur propres orthogonaux.

Les deux expériences introductives du chapitre montrent que l'électron peut exister dans deux états différents $\chi_{+1/2}$ et $\chi_{-1/2}$ et qu'il possède un moment magnétique supplémentaire appelé *moment magnétique intrinsèque* :

$$\vec{M}_S = -g_e \frac{e}{2m_e} \vec{S}\tag{8.12}$$

où $g_e \approx 2$. Le moment magnétique total de l'électron est alors donné par :

$$\vec{M} = \vec{M}_L + \vec{M}_S = -\frac{\mu_B}{\hbar}(\vec{L} + g_e \vec{S}) \quad (8.13)$$

L'énergie potentielle d'interaction de l'électron avec le champ d'induction \vec{B} doit être remplacée par $W = -\vec{M} \cdot \vec{B}$ qui permet d'expliquer les contradictions montrées en début de chapitre.

8.4 Propriétés générales d'un moment cinétique

Un *moment cinétique* $\vec{J} = (J_x, J_y, J_z)$ est un *opérateur vectoriel* comportant trois composantes hermitiques qui vérifient les *relation de commutations*. Le carré du moment cinétique est défini par $J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$.

Si on définit un moment cinétique comme tel, on peut démontrer qu'il vérifie un certain nombre de propriétés comme le fait que les opérateurs J^2 et J_z possèdent des fonctions propres communes ψ_{jm} telles que :

$$\begin{aligned} J^2 \psi_{jm} &= \hbar^2 j(j+1) \psi_{jm} \\ J_z \psi_{jm} &= \hbar m \psi_{jm} \end{aligned} \quad (8.14)$$

Les nombres quantiques j et m vérifient les trois propriétés suivantes :

1. j est positif, entier ou demi entier ; $j \in \{0, 1/2, 1, 3/2, \dots\}$
2. m peut prendre $2j + 1$ valeurs ; $-j \leq m \leq j$
3. $j + m$ est entier ; $j + m \in \mathbb{N}$

Attention ! Il est important de ne pas confondre l'opérateur de moment cinétique \vec{J} et le nombre quantique de moment cinétique j !

8.5 Composition de deux moment cinétiques

Si on s'intéresse à ces propriétés, c'est parce qu'il existe de nombreuses sortes de moment cinétique qui ont la propriété suivante : *la somme de deux moment cinétiques et un moment cinétique*.

Soit \vec{J}_1, \vec{J}_2 , deux moments cinétiques indépendants dont leur somme est $\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$. Ils vérifient bien les propriétés du commutateurs. Par exemple :

$$\begin{aligned} [J_x, J_y] &= [J_{1x} + J_{2x}, J_{1y} + J_{2y}] \\ &= [J_{1x}, J_{1y}] + [J_{1x}, J_{2y}] + [J_{2x}, J_{1y}] + [J_{2x}, J_{2y}] \\ &= i\hbar J_{1z} + 0 + 0 + i\hbar J_{2z} \\ &= i\hbar J_z \end{aligned} \quad (8.15)$$

Ceci a pour conséquence que toutes les propriétés vues à la section 8.4 sont valables ici : il doit exister une relation reliant le nombre quantique j à la valeur propre $\hbar^2 j(j+1)$ de l'opérateur J^2 . On peut démontrer que ces trois nombres vérifient :

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2 \quad \text{et} \quad j_1 + j_2 + j_3 \text{ entier} \quad (8.16)$$

Il s'agit des *relations triangulaires*. Notons que les côtés de ces "triangles quantiques" sont contraints par les valeurs de j . On peut donc avoir deux possibilités :

1. j entier
 - Si j_1 et j_2 entiers
 - Si j_1 et j_2 demi-entiers
2. j demi-entier
 - Si j_1 entier et j_2 demi-entier
 - Si j_1 demi-entier et j_2 entier

8.6 Moment cinétique orbital

Le *moment cinétique total d'un électron* est défini par : $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. D'après les relations quantiques, le nombre quantique j correspondant à la valeur propre $\hbar^2 j(j+1)$ ne prend que des valeurs demi-entières :

$$\left| l - \frac{1}{2} \right| \leq j \leq l + \frac{1}{2} \quad \Leftrightarrow \quad j = \left| l \pm \frac{1}{2} \right| \quad (8.17)$$

Les propriétés sur les nombres quantiques imposent que les valeurs de m soient également demi-entière et vérifient :

$$m = -j, -j+1, -j+2, \dots, j-2, j-1, j \quad (8.18)$$

Par exemple, pour $j = 3/2$, les valeurs de m sont $-3/2, -1/2, 1/2, 3/2$ qui sont bien au nombre de $2j+1 = 4$.

Le *moment cinétique total* est la somme des moments cinétiques de toutes les particules d'un système :

$$\vec{J} = \sum_{i=1}^N \vec{J}_i = \sum_{i=1}^N \vec{L}_i + \sum_{i=1}^N \vec{S}_i \quad (8.19)$$

Attention ! Il s'agit bien d'opérateur qui s'additionnent "simplement", à ne pas confondre avec les nombres quantiques qui ont des *lois de composition* plus compliquées données par les relations triangulaires.

8.7 La structure fine de l'atome d'hydrogène

Le spin impliquant de nouvelles propriétés comme la subdivision du spectre appelées *structure fine* : il faut reconsidérer l'étude de l'atome d'hydrogène.

Considérons un électron (avec spin) dans un potentiel coulombien du à la présence d'un proton (sans spin) : l'équation de Schrödinger est toujours valable, mais il faut modifier l'hamiltonien et les fonction d'ondes pour tenir compte du spin.

Les fonctions d'ondes deviennent :

$$\psi_{nlm_l m_s}(\vec{r}) = Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) R_{nl}(r) \chi_{m_s} \quad (8.20)$$

Ou, plus explicitement :

$$\begin{aligned} \psi_{nlm_l, 1/2}(\vec{r}) &= \begin{pmatrix} Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) R_{nl}(r) \\ 0 \end{pmatrix}, \\ \psi_{nlm_l, -1/2}(\vec{r}) &= \begin{pmatrix} 0 \\ Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) R_{nl}(r) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (8.21)$$

Chaque fonction d'onde est devenue un vecteur-colonne à deux composante que l'on nomme *spinneur*. Si H_0 est l'hamiltonien dans l'équation de Schrödinger, on peut associer à notre nouvelle fonction d'onde un hamiltonien matriciel :

$$\mathcal{H}_0 = \begin{pmatrix} H_0 & 0 \\ 0 & H_0 \end{pmatrix} \quad (8.22)$$

La vitesse quadratique moyenne d'un électron dans un état de nombre quantique principal n est donnée par :

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle_n} = \alpha c / n \quad (8.23)$$

où $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137}$ est la *constante de structure fine* qui mesure l'intensité de la constante d'interaction coulombienne $e^2/4\pi\epsilon_0$.

Les correction relativisent conduite à modifier \mathcal{H}_0 en $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V}_{LS} + \dots$ où l'on voit un "potentiel" dépendant du spin :

$$\mathcal{V}_{LS} = V_{LS}(r) \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (8.24)$$

d'ordre de grandeur $\alpha^2 \text{Ryd}$. Ce terme est le *couplage spin-orbite*. L'opérateur responsable du couplage spin-orbite s'écrit :

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z = \frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} L_z & L_x - iL_y \\ L_x + iL_y & -L_z \end{pmatrix} \quad (8.25)$$

Les spineurs ne sont pas des fonctions propres de \mathcal{H} sauf pour les états s . Pour les états $l \neq 0$ les fonctions propres de \mathcal{H} sont plus compliquées : elles sont combili des spineurs \rightarrow ce sont donc aussi des fonctions propres de L^2 et de S^2 et donc les spineurs que l'on recherche sont aussi fonctions propres de l'opérateur

$$J^2 = (\vec{L} + \vec{S})^2 = L^2 + S^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S} \quad (8.26)$$

Ces spineurs sont aussi fonction propres de $J_z = L_z + S_z$ qui commute avec \vec{J} et $\vec{L} \cdot \vec{S}$: il est pratique d'utiliser j et m pour caractériser les états propres de \mathcal{H} qui sont notés $\psi_{nljm}(\vec{r})$.

Les fonctions propres de \mathcal{H} peuvent être calculées par un *calcul des perturbations* dont les énergies des états nlj sont données par

$$E_{nlj} = \left[-\frac{1}{n^2} - \frac{\alpha^2}{n^4} \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right] \text{Ryd}_\mu \quad (8.27)$$

où le premier terme est habituel et le second est la correction de structure fine, d'ordre α^2 .

La structure fine ne dépendant que de j les états de même j comme $2s1/2$ et $2p1/2$ devraient avoir la même énergie mais ce n'est pas le cas expérimentalement. Ceci est du aux *déplacement de Lamb* dû à la *polarisation du vide* : une interaction entre un état d'un système de particules chargées et les photons qui transmettent le champ électromagnétique entre les particules.

8.8 La structure hyperfine de l'atome d'hydrogène

Si l'on tient compte du spin du proton, le spectre se subdivise encore pour obtenir la structure *hyperfine*. Le facteur gyromagnétique pour le proton vaut $g_p \approx 5.6 \neq 2$ car ce n'est pas une particule élémentaire. Le moment magnétique intrinsèque du proton est :

$$\vec{M}_S = g_p \frac{e}{2m_p} \vec{S}_p \quad (8.28)$$

qui est beaucoup plus faible que celui de l'électron à cause de la grande masse du proton. La présence d'un potentiel hyperfin (non détaillé ici) conduit à un moment cinétique supplémentaire $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$ (moment total de l'électron + spin du proton). Comme $I = 1/2$, on retrouve :

$$F = \left| j \pm \frac{1}{2} \right| \quad (8.29)$$

Chapitre 9

Les atomes

9.1 La physique atomique

Dans un noyau, la masse m_e des électrons est beaucoup plus faible que celle du noyau M . Ce dernier possède un rayon $\approx 10^{-15} m$. Si $Z \neq N$, l'atome est un *ion* ; chargé positivement si $Z > N$ et négativement dans l'autre cas. Dans ce chapitre, on ne considérera que des atomes neutres $Z = N$ et le noyau sera vu de façon ponctuelle.

9.2 L'atome d'hélium

9.2.1 Équation de Schrödinger

En négligeant les effets (hyper)fins, la fameuse équation de ce système à trois particules s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_N - \frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{Z}{|\vec{r}_N - \vec{r}_1|} - \frac{Z}{|\vec{r}_N - \vec{r}_2|} + \frac{Z}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) \right] \psi(\vec{r}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\psi(\vec{r}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (9.1)$$

où \vec{r}_N est la coordonnée du noyau et \vec{r}_1, \vec{r}_2 les coordonnées des deux électrons. On peut éliminer le mouvement du centre de masse - ce qui est une bonne approximation - en faisant tendre $M \rightarrow \infty$ afin que le noyau devienne un "point fixe" de coordonnée $\vec{r}_N = \vec{0}$. On décrit alors l'atome par l'hamiltonien :

$$H = H_1 + H_2 + H_3 \quad \text{où} \quad \begin{cases} H_j &= \frac{p_j^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_j} \\ V_{12} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \end{cases} \quad (i = 1, 2), \vec{p}_j = -i\hbar\vec{\nabla}_j \quad (9.2)$$

9.2.2 Étude qualitative du spectre de l'atome d'hélium

Pour commencer cool, on considère un hamiltonien peu réaliste mais beaucoup plus simple : $\tilde{H} = H_1 + H_2$. Comme chacun des termes ne dépend que d'une seule variable, les fonctions propres de \tilde{H} sont de la forme :

$$\tilde{\psi}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2) \quad (9.3)$$

En évaluant sont produit avec \tilde{H} et en appliquant la définition faisant apparaître les valeurs propres :

$$\begin{aligned} \tilde{H}\tilde{\psi}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= (H_1 + H_2)\psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1)\psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2) \\ &= (E_{n_1} + E_{n_2})\psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1)\psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2) \end{aligned} \quad (9.4)$$

Compte-tenu de ce qui est vu au chapitre 6, les valeurs propres de \tilde{H} sont donc :

$$\tilde{E} = -Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ Ryd} \quad (9.5)$$

Cette quantification d'énergie nous donne un spectre : dans quelle mesure ces états sont-ils stables ?

Stabilité

Un système est dit *stable en particules* s'il n'existe pas de dissociations possibles en sous-systèmes dont l'énergie totale est la plus basse. Pour l'hélium, deux dissociations sont possibles :

1. Ionisation double : $He^{++} + e^- + e^-$
2. Ionisation simple : $He^+ + e^-$

Pour l'ionisation double, on peut suffisamment séparer les particules de sorte qu'elles n'interagissent plus et tous les états sont donnés par \tilde{E} . Pour la simple, il existe une énergie "minimale" dite *énergie de seuil* qui vaut ($Z = 2$) :

$$E_{seuil} = -Z^2 \text{ Ryd} \quad (9.6)$$

correspondant à un ion He^+ dans son état fondamental : les états de \tilde{H} ne seront alors stable que si :

$$\tilde{E} < \vec{E}_{seuil} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} > 1 \quad (9.7)$$

Les seuls états quantiques acceptables sont les nombre quantique $(n_1, n_2) = (1, n_2)$ ou $(n_1, 1)$ impliquant qu'un des deux électrons doit être dans son état fondamental.

Les états $(2, 2)$ ont une énergie supérieure à l'énergie seuil : ils se dissocient spontanément \rightarrow *autoionisants*.

9.2.3 Rôle du spin

L'hamiltonien décrit ci-dessus décrit des particules possédant du spin mais n'en dépend pas explicitement, de même pour \tilde{H} : ce paradoxe est du au principe d'antisymétrisation de Pauli. Définissons le spin total :

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 \quad (9.8)$$

où $S = 0$ **ou** $S = 1$ d'après les relations triangulaires (cf. TP7). Les états propres satisfont alors :

$$\begin{aligned} S^2 \chi_{SM_S}(1, 2) &= \hbar^2 S(S+1) \chi_{SM_S} \\ S_z \chi_{SM_S}(1, 2) &= \hbar M_S \chi_{SM_S} \end{aligned} \quad (9.9)$$

On s'intéresse au comportement de χ_{SM_S} lorsque les particules sont échangées :

$$\chi_{SM_S}(2, 1) = (-1)^{S+1} \chi_{SM_S}(1, 2) \quad (9.10)$$

Les fonctions propres χ_{SM_S} sont antisymétriques si $S = 0$ et symétrique si $S = 1$. La fonction d'onde totale du système s'écrit :

$$\tilde{\Phi}_{SM_S} = \tilde{\psi}_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_{SM_S}(1, 2) \quad (9.11)$$

Pour être physiquement acceptable, cette fonction d'onde doit être antisymétrique. Deux configurations sont donc possibles :

1. $S = 0 \rightarrow \chi_{00}$ antisymétrique $\rightarrow \tilde{\psi}_0$ symétrique ; état *singlet* car M_S ne peut prendre qu'une seule valeur.
2. $S = 1 \rightarrow \chi_{1M_S}$ symétrique $\rightarrow \tilde{\psi}_1$ antisymétrique ; état *triplets* car M_S ne peut prendre trois valeurs.

On peut vérifier que $\tilde{\Phi}_{00}$ correspond à la même énergie que $\tilde{\Phi}_{1M_S}$ (toutes deux fonctions propres de \tilde{H} et donc dégénérées).

9.2.4 L'atome d'hélium et les ions à deux électrons

Si on considère le "vrai" atome, l'hamiltonien doit comporter un terme de répulsion entre les électrons : la quantification de l'énergie obtenue précédemment n'est plus d'actualité mais la condition de stabilité reste : $E < E_{seuil}$.

La répulsion étant toujours positive, les énergies "réalistes" sont plus élevées que les énergies "approchées".¹

9.2.5 Notation spectroscopique des niveaux

Définition un opérateur de moment cinétique orbital pour les deux électrons $\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2$. Pour les états liés $l_2 = 0$; par les relations triangulaires (cf. TP7) $L = l_1$. On représente traditionnellement les niveaux liés de l'hélium

$$(1s \ nL)^{2S+1}L \quad \text{ou} \quad n^{2S+1}L \quad (9.12)$$

Si $2S + 1$ vaut 1 ou 3, on prononcera "singlet L" ou "triplet L".

9.3 La structure des atomes

9.3.1 Equation de Schrodinger d'un atome neutre

L'équation d'Erwin pour un atome à Z électrons s'écrit après séparation du mouvement du centre de masse :

$$\left[\sum_{j=1}^Z \left(\frac{p_j^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_j} \right) + \sum_{i>j=1}^Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z) = E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z) \quad (9.13)$$

On voit directement que pour résoudre ça, on va chier à cause du principe d'antisymétrisation et des termes répulsifs entre e^- : on se contentera ici de décrire la structure en couche.

9.3.2 Approximation du potentiel central moyen

On utilise l'*approximation du potentiel central moyen* pour simplifier l'hamiltonien de ?? :

$$\tilde{H} = \sum_{j=1}^Z \left[\frac{p_j^2}{2m_e} + V_j(\tilde{\psi}, \vec{r}_j) \right] \quad (9.14)$$

Cette expression remplace les répulsions entre e^- .

1. Sens physique à revoir.

9.3.3 Principe d'exclusion de Pauli

Les solutions de ?? peuvent s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\tilde{\psi} = \frac{1}{\sqrt{Z!}} \begin{vmatrix} \psi_\alpha(1) & \psi_\alpha(2) & \dots & \psi_\alpha(Z) \\ \psi_\beta(1) & \psi_\beta(2) & \dots & \psi_\beta(Z) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_\omega(1) & \psi_\omega(2) & \dots & \psi_\omega(Z) \end{vmatrix} \quad (9.15)$$

où $\psi_\lambda(j)$ est une *fonction d'onde* ou *orbitale individuelle* de la forme $\psi_{n_\lambda l_\lambda m_{l_\lambda} m_{s_\lambda}}$. On remarque :

- On associe une fonction à chaque ligne
- Chaque colonne est associée à une particule
- j sous-entend la coordonnées spatiale \vec{r}_j et la coordonnée de spin
- Le facteur $1/\sqrt{Z!}$ assure que $\tilde{\psi}$ est normé²
- Si on échange deux particules, le signe change : Pauli respecté
- Si deux fonctions sont identiques, le det. est nul

Le dernier point est le *principe d'exclusion de Pauli* : deux e^- ne peuvent se trouver dans la même orbitale individuelle.

9.3.4 Effet d'écran et ordre des orbitales

Les électrons dans $1s$ (de rayon moyen $3a_0/2Z$) sont plus proches du noyau. Pour $2s, 2p$, la distance moyenne des électrons est plus grande : il faut tenir compte de l'*effet d'écran* pour l'évaluer. En effet, la charge ressentie par les e^- est affaiblie par la charge des deux électrons $1s \rightarrow (Z - 2)e$.

Comme l'orbitale $2s$ a une densité de probabilité plus grande pour $r < 3a_0/2Z$ que l'orbitale $2p$, les électrons ressentent une plus grande charge au sein de celle-ci \rightarrow ils ont une énergie plus basse.

Cet effet modifie l'ordre des orbitales pour utiliser maintenant la *règle de l'Aufbau*, bien connu de *Chymie Générale*.

Une *sous-couche* est l'ensemble des orbitales correspondant à des valeurs de n et l . Le nombre de place dans une sous-couche est donné par la dégénérescence :

$$g_{nl} = 2(2l + 1) \quad (9.16)$$

où le facteur 2 vient des deux états de spins.

9.3.5 Moment cinétique orbital total et spin total

On explicite les règles de remplissage d'une sous-couche. Cf. syllabus page 139-141.

9.3.6 Structures fine et hyperfine

Exactement les mêmes conclusions qu'au chapitre précédent. Cf. syllabus page 139-142.

2. Pour autant que les Z fonctions individuelles le soient.

Chapitre 10

Les molécules et les solides

10.1 La physique moléculaire

Il s'agit de la branche de la physique qui étudie les molécules par résolution de l'équation de Schrödinger ce qui n'est hélas possible que pour de légères particules.

10.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Au niveau atomique, on considérait la séparation du mouvement du centre de masse, considérant que le noyau était un point fixe mais hélas, c'est plus compliqué dans le cas des molécules. Cependant, les particules constitutives d'une molécule ont deux ordres de grandeur bien différents, menant à des vitesses bien différentes¹ :

$$\frac{v_N}{v_e} = \sqrt{\frac{2T_N}{m_N} \frac{m_e}{2T_e}} \approx \sqrt{\frac{m_e}{m_n}} \ll 1 \quad (10.1)$$

En considérant le cas extrême, on peut dire qu'une molécule peut être vue, en première approximation, comme un système où les électrons évoluent autour de noyaux immobiles : c'est l'*approximation de Born-Oppenheimer*.

10.3 L'ion moléculaire H_2^+

L'équation de cet ion moléculaire (car non-neutre) s'écrit :

$$H\psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B, \vec{r}_e) = E\psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B, \vec{r}_e) \quad (10.2)$$

où l'hamiltonien, en négligeant les termes plus petits comme le couplage spin-orbite, ... est donné par² :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_p}\Delta_A - \frac{\hbar^2}{2m_p}\Delta_B - \frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_e + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|\vec{r}_A - \vec{r}_B|} - \frac{1}{|\vec{r}_A - \vec{r}_e|} - \frac{1}{|\vec{r}_B - \vec{r}_e|} \right) \quad (10.3)$$

1. La force liante est l'interaction coulombienne; comme les charges des particules ont le même ordre de grandeur, il doit en être de même pour les énergies potentielles. Comme $V = T$, les énergies cinétiques doivent être relativement proches.

2. Le signe des potentiel (positif pour le premier terme, négatif pour les deux autres) informe une force répulsive et attractive.

où \vec{r}_A, \vec{r}_B et \vec{r}_e sont les coordonnées des protons A et B et de l'électron. En appliquant l'approximation : $m_p \rightarrow \infty$, l'équation devient :

$$H_{BO}\psi_{BO}(\vec{r}_e) = E_{BO}\psi_{BO}(\vec{r}_e) \quad (10.4)$$

où

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_e + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|\vec{r}_A - \vec{r}_B|} - \frac{1}{|\vec{r}_A - \vec{r}_e|} - \frac{1}{|\vec{r}_B - \vec{r}_e|} \right) \quad (10.5)$$

Pour simplifier, on repère les protons A et B par rapport à leur centre de symétrie O' : $\vec{r}_B = -\vec{r}_A = \frac{1}{2}\vec{R}$, où \vec{R} est la coordonnée relative de B par rapport à A . Ceci donne :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|\vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R}|} + \frac{1}{|\vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R}|} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (10.6)$$

La *méthode variationnelle* permet d'à partir d'une fonction d'essai $\phi(\vec{r})$ basée sur des considérations physiques de calculer :

$$W = \frac{\int d\vec{r} \phi^*(\vec{r}) H_{BO} \phi(\vec{r})}{\int d\vec{r} \phi^*(\vec{r}) \phi(\vec{r})} \quad (10.7)$$

où W est toujours un *majorant* de l'énergie exacte E_{BO} .

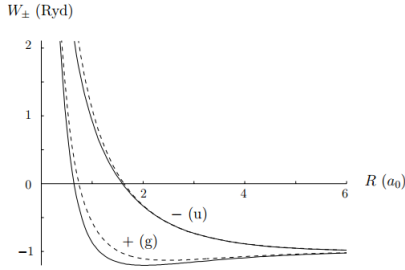


FIGURE 10.1 – Approximation W_{\pm}

Si les protons sont loin l'un de l'autre, l'électron a une forte probabilité de se trouver au voisinage de l'un d'entre eux pour former un atome d'hydrogène. La fonction d'essai doit refléter le fait que l'électron a autant de chance de se trouver à l'un ou à l'autre. Soit ψ_{1s} la fonction d'onde de l'état fondamental d'un atome d'hydrogène $\psi_{1s}(\vec{r}) = \pi^{-1/2} a_0^{-3/2} e^{-r/a_0}$. Nos fonctions d'essais (non normées) seront alors :

$$\begin{cases} \phi_+(\vec{r}) &= \psi_{1s}(\vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R}) + \psi_{1s}(\vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R}) \\ \phi_-(\vec{r}) &= \psi_{1s}(\vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R}) - \psi_{1s}(\vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R}) \end{cases} \quad (10.8)$$

Pour chaque valeur de R , on peut calculer $W_{\pm}(R)$ qui majore exactement l'énergie de l'équation approchée. La courbe W_- décroît de façon monotone mais W_+ possède un minimum : ϕ_- est antiliante alors que ϕ_+ est liante. Cette dernière suggère que la molécule existe : comme en plus le minimum est inférieur -1 Ryd (système dissocié), l'ion H_2^+ possède une position d'équilibre stable : ϕ_+ est une *orbitale liante*.

L'énergie de dissociation est l'énergie à fournir pour dissocier le système :

$$D(H_2^+) = [-1 - E_0(H_2^+)] \text{ Ryd} > 0 \quad (10.9)$$

Avec nos fonctions d'essais, on trouve $R_0 \approx 2.5 a_0 \rightarrow D(H_2^+) \approx 0.13 \text{ Ryd}^3$

Les densités de probabilités montrent bien une zone de probabilité de présence nulle pour l'orbitale ϕ_- : l'électron ne peut assurer la cohésion du système des deux protons, ce qui n'est pas le cas pour ϕ_+ . On note souvent l'orbitale liante $1s\sigma_g$ et l'antiliante $1s\sigma_u^*$, orbitales correspondant à $m = 0$. Les valeurs de m sont représentées par σ ($m = 0$), π ($m = 1$), ... comme s, p, d, \dots mais pour m !

3. Une étude plus rigoureuse donne $D(H_2^+) \approx 0.13 \text{ Ryd} \approx 2.7 \text{ eV}$.

10.4 La molécule d'hydrogène H_2

Les analyses sont identiques, si ce n'est que c'est un peu plus laborieux (les fonctions d'essais doivent tenir compte du spin, parité, ...). Lire 150-154.

10.5 Vibrations des molécules diatomiques

Les noyaux ont jusqu'ici été considérés fixes, mais ils sont en réalité des objets quantiques pouvant vibrer. "Le mouvement des électrons étant plus rapide, on peut imaginer que l'énergie totale d'origine électronique est une énergie potentielle pour le mouvement des noyaux qui s'ajoute à leur énergie de répulsion coulombienne : la différence de vitesses des deux types de particules permet à l'énergie électronique de varier lors d'un déplacement des noyaux pour s'adapter à leurs nouvelles positions." ⁴

La vibration se fait suivant la ligne joignant les positions d'équilibre, mouvement décrit par :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V_{vib}(R) - V_{vib}(R_0) \right] u(r) = E_{vib} u(R) \quad (10.10)$$

où μ est la masse réduite des noyaux, R_0 le minimum du potentiel V_{vib} et E_{vib} l'énergie de vibration.

Si la fonction d'essai est liante, le potentiel possède un creux à une distance R_0 : en son voisinage, on peut utiliser l'approximation harmonique :

$$V_{vib}(R) \approx V_{vib}(R_0) + \frac{1}{2} V''_{vib}(R_0) (R - R_0)^2 \quad (10.11)$$

où le terme d'ordre 1 est nul par définition de R_0 ; $V'(R_0) = 0$. Avec la définition $V''_{vib} = \mu\omega^2$ et le changement de variable $x = R - R_0$ on retrouve l'équation de l'oscillateur harmonique à une dimension :

$$E_{vib} \approx (n_v + \frac{1}{2}) \hbar\omega \quad (10.12)$$

où n_v est le nombre quantique de vibration. La remarque fin de page 156 est intéressante.

10.6 Rotation des molécules diatomiques

Comme ce n'est pas forcément sphérique, la rotation peut jouer. Par la règle de correspondance, l'hamiltonien de rotation dépend du moment cinétique orbital \vec{L} :

$$H_{rot} = \frac{L^2}{2\mathcal{I}} \quad (10.13)$$

où $\mathcal{I} = \mu R_0^2$, le moment d'inertie (cf. *Mécanique Rationnelle II*) des deux masses m_A, m_B situées à R_0 l'un de l'autre. Les valeurs propres sont les énergies de rotation :

$$E_{rot,l} = \frac{\hbar^2}{2\mathcal{I}} l(l+1) \quad (10.14)$$

où ici l est le nombre quantique de rotation. En étudiant les différents types d'énergies, on remarque que :

$$E_{rot} < E_{vib} < E_e \quad (10.15)$$

Sur chaque niveau électronique apparaît un spectre de vibration composé de niveau distant de $\hbar\omega$ et chaque niveau de vibration porte un spectre de vibration où l'écart est donné par $\frac{\hbar^2}{\mathcal{I}} (l+1)$.

4. A éclaircir

Chapitre 11

Les noyaux

11.1 La physique nucléaire

Les dimensions nucléaires sont 10^5 fois plus petites que les dimensions atomiques, mais les énergies y sont 10^5 fois plus grandes ! Ces différences justifient le fait de négliger la présence d'électrons lors de l'étude du noyau.

11.2 Neutrons et protons

Les deux particules ont de peu la même masse : $m_p \approx 1836.15 m_e$, $m_n = 1838.68 m_e$. Le rapport de leurs masses est proche de l'unité $\frac{m_n}{m_p} \approx 1.00138$. Le fait que la masse du neutrons soit plus élevée rend ce dernier instable : son énergie de masse est suffisante pour une désintégration β .

Le neutron, particule neutre, possède un moment magnétique non nul : il est constitué de particules chargées. Ce dernier est constitué de *quarks* de charge fractionnaire $\pm 2e/3$, jamais observé isolément. Sauf en haute énergie, on négligera sa structure interne (bonne approximation).

11.3 Stabilité des noyaux

Les noyaux possèdent Z protons et N neutrons ; le nombre de masse $A = N + Z$. Un peu de woordenschat ! Le système un proton/un électron est un *deuton*. Deux atomes ayant le même A sont des *isobares*. Deux atomes ayant le même Z sont des *isotopes* (même propriétés chimiques). Un noyau n'est stable que si son énergie E est inférieure à toutes les énergies des différents seuils de dissociation :

$$E < \max E_{seuil} \quad (11.1)$$

Le neutron isolé est instable, mais stable dans le deuton : la stabilité est liée à l'énergie totale d'un système mais **pas** à la stabilité de ses composants isolés.

Certains noyaux sont stables mais ne vérifient pas ?? car il faut tenir compte de la *durée moyenne pour avoir dissociation* τ . Un noyau est stable si $\tau >$ à l'âge de l'univers $\approx 5 \times 10^{17} s$.

11.4 Énergie de liaison

L'*énergie de liaison* est la différence entre la somme des énergies de masses des neutrons et protons qui constituent le noyau et l'énergie de masse de ce noyau :

$$B = (Nm_n + Zm_p - M)c^2 \quad (11.2)$$

Le noyau est stable si $B > 0$. On remarque que $B \propto A$ pour $A > 10$:

$$\frac{B}{A} \approx 8 \pm 1 \text{ MeV} \quad (11.3)$$

La propriété ?? est la *saturation*. B et A sont liés à cause de la portée des forces nucléaires : un nucléon n'interagit qu'avec un nombre limité de ses voisins, l'énergie de liaison dépend alors peu de la taille du noyau. Deux cas sont cool :

1. Un noyau lourd est brisé \rightarrow les fragments ont une charge plus petite \rightarrow ils sont mieux liés que lui
2. Un noyau léger est fusionné \rightarrow le noyau résultant a une charge plus grande \rightarrow il est mieux lié que lui

\Rightarrow La variation d'énergie de liaison libère de l'énergie (sous forme d'énergie cinétique).

11.5 Rayon et densité nucléaire

Les nucléons n'interagissent fortement qu'avec leurs proches voisins¹ : $V \propto A$. Si le noyau est sphérique, son rayon est proportionnel à $A^{1/3}$:

$$r = r_0 A^{1/3} \text{ avec } r_0 \approx 1.2 \text{ fm} \quad (11.4)$$

Comme la masse \propto nombre de nucléons et au volume, la masse volumique est pratiquement indépendante de A : la densité nucléaire vaut :

$$\rho = \frac{A}{\frac{4\pi}{3} r_0^3 A} \approx 0.14 \text{ nucléons/fm}^3 = 1.4 \times 10^{14} \text{ nucléons/m}^3 \quad (11.5)$$

11.6 Radioactivité α

Certains noyaux lors de l'émission d'un noyau ${}^4\text{He}$ (particule α) ne sont pas stables. Il y a probabilité de formation d'une particule α à partir de $2p^+$ et $2e^-$, mais pour être émise il faut passer par l'effet tunnel : tant que les 4 nucléons sont toujours dans le noyau, l'*attraction* nucléaire forte supplante la *répulsion* coulombienne. La différence de signe et de portée créent une barrière de potentiel que la particule doit franchir. En son sommet, les forces attractives et répulsives se neutralisent : l'émission de la particule α est conditionnée par la probabilité de passer outre cette barrière par effet tunnel.

1. Faible portée de l'interaction forte
2. A la surface du noyau car moins de répulsion

11.7 Fission

Les noyaux lourds ne vérifient pas ?? lors d'une fission en deux fragments : $E_{seuil} < E$ car la répulsion coulombienne est plus faible lorsqu'elle est répartie en deux noyaux. Mais ici aussi, une barrière de potentiel s'oppose à toute dissociation et leur durée de vie moyenne est de *perpet*.

Cependant, on observe parfois la *fission spontanée* : se dissocie seul après un certain temps et balance de l'énergie cinétique avec les fragments : encore une fois, il y a une barrière de potentiel à passer et la probabilité de fission spontanée décroît exponentiellement lorsque la barrière s'élargit comme!

On peut également aider la fission en apportant de l'énergie au noyau par collision d'un neutron : *fission induite*.

11.8 Fusion

En formant un noyau plus lourd, on augmente l'énergie de liaison, récupérée sous la forme d'énergie cinétique. S'en suit une petite histoire sur l'avancée de cette technique, page 169.

Deuxième partie

Physique statistique

Chapitre 13

Principes de la physique statistique

13.1 Introduction

Le but de la mécanique statistique est de décrire les propriétés de systèmes macroscopiques à partir des propriétés des systèmes microscopiques. Travailler avec deux ordres de grandeur si différents obligera l'utilisation simplificatrices.

13.2 Idées fondamentales

Quatre idées fondamentales sont à retenir sur la physique statistique

1. Elle concerne des systèmes macro ayant un *très grand nombre* de systèmes micro.
 - Une idée de grandeur est le nombre d'Avogadro $N_A \approx 6.022 \times 10^{23}$. Comme ces nombres sont grands, on pourra facilement négliger un terme par rapport à eux.
2. Les *équations de la physique quantique* décrivent les systèmes micro, mais celles-ci peuvent être simplifiées.
 - Il faut tenir compte de l'indiscernabilité : le nombre de particules étant important, on trouvera forcément plusieurs fois les mêmes.
 - Ce nombre étant immensément grand, tous les détails "micro" ne doivent pas forcément être pris en compte¹.
 - Utiliser une équation de Schrödinger par particule n'est pas un traitement possible.
3. Les *lois de conservations* sont respectées
 - Comme l'énergie, la conservation du nombre de particules d'un certain type, ...
4. Les propriétés sont obtenues par des moyennes sur un *ensemble statistique*.
 - Il s'agit d'un ensemble fictif constitué d'un très grand nombre de systèmes identiques au système étudié.
 - Ces moyennes sont basées sur les propriétés microscopiques.

13.3 États d'un système macroscopique

Nous allons nous intéresser ici uniquement aux systèmes macroscopiques : on ne connaîtra par exemple jamais la vitesse de chaque particule mais bien une *vitesse moyenne*. Un peu de vocabulaire :

Système isolé ; Ne peut échanger ni énergie, ni particules avec son environnement : l'énergie de ce système est fixe.

1. Parfois la physique classique suffit !

Système fermé ; Ne peut pas échanger de particules mais peut échanger de l'énergie.

Variable d'état ; Caractérise l'état macroscopique. Des relations existent entre elles et porte le nom d'*équation d'état*. Ces variables peuvent être *intensives* (indépendante du nombre de particules) ou *extensives* (l'inverse hyhy).

Macroétat ; Pour un système isolé, il est caractérisé par la donnée des grandeurs physiques mesurables à l'échelle macro. C'est l'objet de la thermodynamique.

Microétat ; Pour un système isolé, il est caractérisé par une fonction d'onde.

État accessible ; État microscopique (microétat) qui est compatible avec les propriétés macroscopiques. Seuls ces états doivent être pris en compte pour étudier les propriétés du système macroscopique considéré.

13.4 Équilibre thermodynamique

Un système isolé est à l'*équilibre thermodynamique* si les propriétés macroscopiques de ce système ne dépendent pas du temps (macroétat indépendant du temps) : on se fiche de savoir comment le système est arrivé à l'équilibre. Tout ceci ne veut pas contre pas dire que ses propriétés micro ne varient pas, mais on n'en tient pas compte.

13.5 Postulat fondamental de la physique statistique

Comme la physique quantique, la physique statistique se base sur certains postulats. Le souci est que l'on ne peut pas considéré qu'un système soit dans un état accessible précis² mais l'on peut imaginer qu'il soit décrit par un *mélange* de ces états accessibles :

POSTULAT FONDAMENTAL :

Les états accessibles d'un système isolé à l'équilibre sont équiprobables.

Pour l'appliquer on considère un *ensemble microcanonique*, c'est-à-dire un ensemble statistique fictif constitué d'un grand nombre de copies identiques du système isolé, tous à même énergie mais se trouvant tous dans un état accessible différent.

Les propriétés du système macro seront celles les plus rencontrée dans cet ensemble, ce qui peut se faire par un calcul des probabilités ou on considérant la *moyenne* des propriétés des copies.

→ Les propriétés observés ont celles qui ont le plus de chance de se produire.

Si les proba ne sont pas identiques, c'est que le système n'est pas à l'équilibre : il mettra le *temps de relaxation* pour s'y ramener.

13.6 Postulat de l'entropie

La somme des énergies est une constante, mais la répartition peut se faire de pleins de façon différentes. Supposons que l'énergie est comprise entre E et $E + \delta E$, où δ est la précision de l'appareil. Soit $\Omega(E)$ le nombre de microétats accessibles dont l'énergie est entre E et $E + \delta E$. Comme tous ces états sont équiprobables, on peut effectuer une moyenne sur les propriétés de tous les états accessibles d'un ensemble microcanonique.

Selon la 2e loi de la thermodynamique, si le système n'est pas à l'équilibre il va maximiser son *entropie*. *Interprétation statistique* : le système va évoluer vers un macroétat pour lequel les états accessibles ont tous la même probabilité.

2. Le système ne pouvait pas rester indéfiniment dans un état quantique exact.

POSTULAT DE L'ENTROPIE

L'entropie S d'un système isolé à l'équilibre est proportionnelle au logarithme du nombre Ω d'état accessibles (où k_B est la constante de Boltzmann) :

$$S = k_B \ln \Omega \quad (13.1)$$

Ce postulat relie l'entropie du système à la probabilité qu'il soit dans un état accessible quelconque.

L'entropie S est ainsi une grandeur *extensive* : si le système est divisé en deux, le nombre d'état accessible du système complet est égal au nombre de paires d'états accessibles des systèmes partiels :

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2 \quad (13.2)$$

Avec ?? on retrouve bien $S = S_1 + S_2$. La constante $k_B \approx 8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ n'est pas une constante fondamentale mais juste le facteur de \propto entre S et $\ln \Omega$.³

La relation ?? peut être inversée pour donner :

$$\Omega = e^{S/k_B} \quad (13.3)$$

Comme il s'agit d'une grandeur extensive, elle est proportionnelle au nombre N de particules constituant le système :

$$\Omega = e^{N(S^{(1)}/k_B)} \quad (13.4)$$

où $S^{(1)}$ est l'entropie par particule.

13.7 La température

Le thermodynamique définit la *température (absolue)* :

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} \quad (13.5)$$

où U est l'énergie interne du système. En utilisant ??, on obtient la *définition statistique de l'entropie* :

$$\frac{1}{k_B T} = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial U} \right)_{V,N} \quad (13.6)$$

On voit que c'est $k_B T$ qui a un sens physique et pas l'un ou l'autre pris séparément. La définition ?? est théorique si le système est isolé. Pour un système fermé, l'entropie peut alors varier avec l'énergie et la notion de température devient stylée.

Exemple : la thermalisation

Soit deux systèmes A et B en *contact thermique*. Le nombre d'état du système A (B) est noté $\Omega_A(U_A)$ ($\Omega_B(U_B)$) où U_A (U_B) est l'énergie interne du système A (B). Les énergies internes peuvent varier, mais pas l'énergie totale :

$$U_T = U_A + U_B \quad (13.7)$$

Le nombre de d'état accessible est le produit des états accessibles de chaque système (écrivons le comme fonction de U_A) :

$$\Omega(U_T) = \Omega_A(U_A) \Omega_B(U_T - U_A) \quad (13.8)$$

3. L'entropie n'est pas indépendante de δE mais son apport est faible et peut être négligé.

L'énergie U_A la plus probable est celle qui correspond à la plus grande valeur de Ω . Maximisons :

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial U_A}\right)_V = \left(\frac{\partial \ln \Omega_A}{\partial U_A}\right)_V - \left(\frac{\partial \ln \Omega_B}{\partial U_B}\right)_V = 0 \quad (13.9)$$

Avec ??, ?? s'écrit :

$$\frac{1}{k_B T_A} + \frac{1}{k_B T_B} \quad \Leftrightarrow \quad T_A = T_B \quad (13.10)$$

L'équilibre statistique correspond bien à l'égalité des températures comme vérifié expérimentalement.

13.8 La pression et le potentiel chimique

L'entropie est également fonction de V , le volume du système. De façon analogue à la température, on définit la pression :

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} \quad (13.11)$$

et le potentiel chimique :

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} \quad (13.12)$$

Ces deux grandeurs s'équilibrent aussi lors d'une thermalisation. Le potentiel semble être toujours négatif : c'est bien le cas en général mais on verra qu'il existe cependant des cas où μ est positif.

Chapitre 14

Système en équilibre avec un thermostat

14.1 Définition

Soit un système fermé, macro ou micro, en contact avec un *thermostat*, c'est-à-dire un système dont la température ne change pas. Le système étudié ici est composé du système S , du thermostat R et ici non plus, l'énergie totale ne varie pas (où $U_S \ll U_R$) :

$$U_T = U_S + U_R \quad (14.1)$$

14.2 Distribution de probabilités de Boltzmann

Le nombre total Ω_T de microétats accessibles est donné par :

$$\Omega_T = \sum_{U_S+U_R=U_T} \Omega_S(U_S)\Omega_R(U_R) \quad (14.2)$$

Cette somme porte sur toutes les façon de distribuer l'énergie entre S et R . Intéressons- nous à un des termes de ?? pour une énergie U_S du système S . Le nombre d'état accessible est alors :

$$\Omega(U_S) = \Omega_S(U_S)\Omega_R(U_T - U_S) \quad (14.3)$$

Choisissons pour U_S l'énergie E_i correspondant à la fonction d'onde ψ_i : on a un état et donc $\Omega_S(E_i) = 1$ pour obtenir¹ :

$$\Omega(E_i) = \Omega_R(U_T - E_i) \quad (14.4)$$

avec $E_i \ll U_T$. Le nombre total de microétat :

$$\Omega_T = \sum_j \Omega(E_j) \quad (14.5)$$

En prenant le logarithme de ?? et en développant au premier ordre (comme $E_i \ll U_T$) :

$$\ln \Omega(E_i) \approx \ln \Omega_R(U_T) - E_i \left[\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial U_R} \right]_{U_T} \quad (14.6)$$

On peut considérer que la dérivée partielle de ?? est constante et en utilisant ??, le nombre total d'états accessibles à l'énergie E_i devient :

$$\Omega(E_i) = C e^{-E_i/k_B T} \quad (14.7)$$

où $C = \Omega_R(U_R)$.

1. Le $\Omega(E_i)$ renseigne simplement que le nombre d'état total Ω est fonction de E_i (et U_T est une constante).

Appliquons le postulat fondamental. La probabilité p_i que le système global comporte un système S dans un état d'énergie E_i est donné par le produit des cas favorable ($\Omega(E_i)$) sur le nombre de cas total Ω_T :

$$p_i = \frac{\Omega(E_i)}{\sum_j \Omega(E_j)} \quad (14.8)$$

Ces probabilités correspondent à la *distribution des probabilités de Boltzmann* :

$$p_i = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{\sum_j e^{-E_j/k_B T}} \quad (14.9)$$

La seule donnée restant du thermostat est sa température T . En posant

$$Z = \sum_j e^{-E_j/k_B T} \quad (14.10)$$

nommée *fonction de partition canonique*, l'équation ?? devient :

$$p_i = \frac{1}{Z} e^{-E_i/k_B T} \quad (14.11)$$

Ces probabilités permettent de définir l'énergie interne comme étant l'énergie moyenne :

$$U = \sum_i p_i E_i = \frac{\sum_i E_i e^{-E_i/k_B T}}{\sum_i e^{-E_i/k_B T}} \quad (14.12)$$

qui montre que la température est reliée à l'énergie interne par une fonction dépendant de tous les microétats. *Interprétation* : la température T est un paramètre qui fixe l'énergie moyenne du système en contact avec le thermostat.

L'équation ?? permet d'interpréter les notions de chaleur et travail. Une variation de U s'écrit (en restant dans l'équilibre) :

$$\delta U = \sum_i E_i \delta p_i + \sum_i p_i \delta E_i \quad (14.13)$$

En mettant cette expression en parallèle avec

$$\delta U = \delta Q + \delta W \quad (14.14)$$

On peut procéder à une identification terme à terme (interprétation page 196).

14.3 Entropie canonique

Considérons un système constitué d'un grand nombre $M - 1$ répliques identiques et indiscernable du système S en contact de façon à avoir des échanges thermiques, mais dont le système total est isolé : il s'agit d'un *ensemble canonique*.

Les états accessibles (dont le nombre est noté Ω_S) de ces systèmes sont les fonctions d'ondes ψ_i peuplées par la distribution de Boltzmann. Soit m_i , le nombre de répliques qui sont dans un état de fonction d'onde ψ_i :

$$m_i = p_i M = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{\sum_{j=1}^{\Omega_S} e^{-E_j/k_B T}} M \quad (14.15)$$

où $M = \sum_{i=1}^{\Omega_S} m_i$. Les répliques de S sont indiscernables : le nombre de façon que m_1 d'entre elles soient ψ_1 , m_2 soient ψ_2 , ... est donné par la combinaison :

$$\Omega(m_1, m_2, \dots) = \frac{M!}{m_1! m_2! \dots} \quad (14.16)$$

Comme l'ensemble est isolé, l'entropie *totale* est donnée par (ou Ω est donné par ??) :

$$S_M = k_B \ln \Omega \quad (14.17)$$

Avec l'approximation des grands nombres :

$$S_M = k_B \left(M \ln M - \sum_{i=1}^{\Omega_S} m_i \ln m_i \right) = -k_B \sum_{i=1}^{\Omega_S} m_i \ln m_i \quad (14.18)$$

L'entropie moyenne est donné par $S = S_M/M$:

$$S = -k_B \sum_{i=1}^{\Omega_S} \frac{m_i}{M} \ln \frac{m_i}{M} \quad (14.19)$$

D'après ?? :

$$S = -k_B \sum_{i=1}^{\Omega_S} p_i \ln p_i \quad (14.20)$$

Ce qui est l'expression de l'entropie d'un système à température donnée. Celle-ci est aussi valable hors équilibre. La page 198 montre comment notre dernière expression peut devenir

$$S = \frac{U}{T} + k_B \ln Z \quad (14.21)$$

14.4 Fonction de partition et énergie libre

L'énergie libre

$$F = U - TS \quad (14.22)$$

combinée avec ?? permet d'obtenir une importante relation liant l'énergie libre et la fonction de partition :

$$F = -k_B T \ln Z \quad (14.23)$$

La fonction de partition se calcule à partir des propriétés micro alors que l'énergie libre détermine les propriétés macro. Pour plus de calcul cool, se référer à la page 199.

Chapitre 15

Propriétés des gaz

15.1 Types de gaz

On suppose que le gaz est composé d'une seule sorte de particules/molécules. Les propriétés d'un gaz dépendent des propriétés des particules qui le composent et surtout leurs énergies d'excitations. Les collisions entre molécules (qui possèdent des niveaux excités à des énergies bien plus faibles que les gaz rares) excitent les molécules et modifient les propriétés thermodynamiques du gaz.

15.2 Gaz parfait de particules discernables

Un gaz est dit *parfait* lorsqu'on peut négliger les interactions entre particules et que l'énergie interne est constante. Pour décrire un tel gaz, considérons une boîte de côté a . On fera l'hypothèse (peu réaliste) que chaque particule est discernable : on calcule pour une et après on multiplie le tout.

Les énergies d'une particule dans une boîte et les fonctions d'ondes correspondantes sont données par :

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}, \quad \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} \quad (15.1)$$

Le résultat est facilement généralisable en 3D :

$$\begin{aligned} E(n_x, n_y, n_z) &= (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \\ \psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) &= \sin \frac{n_x \pi x}{a} + \sin \frac{n_y \pi y}{a} + \sin \frac{n_z \pi z}{a} \end{aligned} \quad (15.2)$$

Ceci va permettre le calcul des propriétés thermodynamiques d'une seule particule à l'équilibre avec le thermostat constitué des autres particules. En introduisant le paramètre sans dimension :

$$\gamma = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2 k_B T} \quad (15.3)$$

la fonction de partition du système s'écrit (le (1) rappelle que le système ne possède qu'une seule particule) :

$$Z^{(1)} = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\gamma(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)} = \left(\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\gamma n^2} \right)^3 \quad (15.4)$$

En utilisant l'approximation ¹ :

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\gamma n^2} \approx \int_0^{\infty} e^{-\gamma u^2} du = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} \quad (15.5)$$

Cette approximation est d'autant meilleure que l'intégrande varie peu sur chaque intervalle unitaire : possible si $\gamma \ll 1$ ce qui est le cas ici. Cette hypothèse revient à négliger la quantification ; il s'agit d'une *approximation classique*. On a alors, pour un volume $V = a^3$:

$$Z^{(1)} \approx \frac{1}{8} \left(\frac{\pi}{\gamma} \right)^{3/2} = \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} V \quad (15.6)$$

L'équation (14.35) du syllabus (sorry pfpfpf) permet de déduire la pression due à une seule particule :

$$P^{(1)} = \frac{k_B T}{V} \quad (15.7)$$

Dans un système à N_A particules constituant une mole de gaz, la pression totale $P = N_A P^{(1)}$ la *loi de gaz parfaits* :

$$PV = RT \quad (15.8)$$

où la *constante des gaz parfaits* $R = N_A k_B \approx 8.314 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

L'entropie est donnée par (toujours dans le syllabus, section 14.4²) (14.37) :

$$S^{(1)} = l_B \left(\frac{3}{2} + \ln Z^{(1)} \right) = \frac{3}{2} k_B \left[1 + \ln \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} V^{2/3} \right) \right] \quad (15.9)$$

et l'équation (14.37) permet de calculer la capacité calorifique à volume constant

$$C_V^{(1)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} k_B \quad (15.10)$$

et donc la *chaleur spécifique molaire*

$$c_V = N_A C_V^{(1)} = \frac{3}{2} R \quad (15.11)$$

15.3 Distribution de Maxwell des vitesses

Que peut on maintenant dire au niveau micro ? Les vitesses des particules sont distribuées suivant une loi simple trouvée par Maxwell. On considérera ici un gaz parfait et on fera l'approximation classique.

Il faut exprimer les probabilité en fonction de la vitesse \vec{v} à partir de $E = \frac{1}{2} m v^2$. A partir de ??, on obtient :

$$p(\vec{v}) = Z^{-1} e^{-mv^2/2k_B T} \quad (15.12)$$

C'est la densité de probabilité pour qu'une particule ai une vitesse dont les composantes sont comprises entre \vec{v} et $\vec{v} + d\vec{v}$.

La fonction de partition

$$Z = \sum e^{-mv^2/2k_B T} \quad (15.13)$$

1. Si on divise le domaine d'intégration en intervalles unitaires et que l'on remplace dans chaque intervalle la fonction par son majorant, on retrouve bien la série.

2. A faire

doit elle être comprise comme une somme sur toutes les vitesses possibles :

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z e^{-mv^2/2k_B T} \quad (15.14)$$

Avec ?? on trouve

$$Z = \left(\frac{2\pi k_B T}{m} \right)^{3/2} \quad (15.15)$$

Comme la distribution de vitesses $p(\vec{v})$ ne dépend pas de l'orientation (normal que la distribution soit isotrope à l'équilibre). On peut remplacer cette distribution $p(\vec{v})$ par une distribution des valeurs de la vitesses indépendantes de la direction en introduisant les coordonnées sphériques³. L'élément de volume devient : $dv_x dv_y dv_z = v^2 dv \sin \theta_v d\theta_v d\phi_v$ pour finalement trouver :

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_B T} \quad (15.16)$$

Il s'agit de la *distribution de Maxwell des vitesses*. Elle possède en maximum en la vitesse (qui n'est **pas** la vitesse maximum!) :

$$v_{max} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (15.17)$$

Cette vitesse est la vitesse la plus probable. On peut utiliser cette distribution pour calculer la vitesse moyenne des particules dans le gaz :

$$v_{moy} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_{max} \approx 1.13 v_{max} \quad (15.18)$$

On peut aussi calculer la vitesse en moyenne quadratique :

$$\sqrt{\frac{3}{2}} v_{max} \approx 1.22 v_{max} \quad (15.19)$$

Ce dernier résultat permet de calculer l'énergie cinétique moyenne des particules de gaz :

$$E_{moy} = \frac{1}{2} m v_{quad}^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad (15.20)$$

15.4 Propriétés thermodynamiques des gaz dues aux rotations des molécules diatomiques

On ne s'intéressait qu'à l'énergie cinétique mais il existe aussi des niveaux d'excitation interne dont l'énergie d'excitation est faible comme c'est le cas pour le mouvement de rotation. L'énergie de rotation étant $E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$. Avec ?? la fonction de partition s'écrit⁴ :

$$Z_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l e^{-\hbar^2 l(l+1)/2Ik_B T} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\hbar^2 l(l+1)/2Ik_B T} \quad (15.21)$$

Chaque fonction d'onde est caractérisée par m et chaque niveau est dégénéré $g_l = 2l+1$ fois. La grandeur

$$\theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik_B} \quad (15.22)$$

3. Pq ?

4. Et avec son équivalent utilisant la dégénérescence

a les dimension d'une température : c'est la *température caractéristique de rotation*. La fonction de partition devient

$$Z_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-l(l+1)\theta_r/T} \quad (15.23)$$

On peut alors appliquer les formules vues en section 14.4 pour trouver la capacité calorifique :

$$C_{V,rot} = k_B T \left(\frac{\partial^2 [T \ln Z_{rot}]}{\partial T^2} \right)_V \quad (15.24)$$

A basse température ($T \ll \theta_r$) on peut obtenir en développant les deux premiers termes pour ne pas avoir qu'une constante :

$$\ln Z_{rot} \approx \ln(1 + 3e^{-2\theta_r/T}) \approx 3e^{-2\theta_r/T} \quad (15.25)$$

La capacité calorifique par molécule vaut dès lors

$$C_{V,rot} \approx 12k_B \frac{\theta_r^2}{T^2} e^{-2\theta_r/T} \quad (15.26)$$

A haute température ($\theta_r \ll T$), en remplaçant la série de ?? par une intégrale comme fait précédemment, après changement de variable on obtient

$$Z_{rot} \approx \frac{T}{\theta_r} \quad (15.27)$$

Et on en tire

$$C_{V,rot} \approx k_B \quad (15.28)$$

15.5 Propriétés thermodynamiques des gaz dues aux vibrations des molécules diatomiques

L'idée est toujours la même mais on fourni un peu plus d'énergie pour exciter cette fois les niveaux de vibrations. L'énergie de vibration est donné par : $E_{vib} \approx (n_v + \frac{1}{2})\hbar\omega$. La fonction de partition :

$$Z_{vib} = \sum_{n_v=0}^{\infty} e^{-(n_v + \frac{1}{2})\hbar\omega/k_B T} = \sum_{n_v=0}^{\infty} e^{-(n_v + \frac{1}{2})\theta_v/T} \quad (15.29)$$

où $\theta_v = \hbar\omega/k_B$ est la *température caractéristique de vibration*. Pour $|x| < 1$, on retrouve la série géométrique $(1-x)^{-1} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n$. La série peut alors être sommée :

$$Z_{vib} = e^{-\theta_v/2T} \frac{1}{1 - e^{-\theta_v/T}} \quad (15.30)$$

Comme précédemment, on déduit la capacité calorifique :

$$C_{V,vib} = k_B \frac{\theta_v^2}{T^2} \frac{e^{\theta_v/T}}{(e^{\theta_v/T} - 1)^2} \quad (15.31)$$

Lorsque T est petit ⁵ :

$$C_{V,vib} \approx k_B \frac{\theta_v^2}{T^2} e^{-\theta_v/T} \quad (15.32)$$

Lorsque T est grand :

$$C_{V,vib} \approx k_B \quad (15.33)$$

15.6 Gaz de molécules diatomiques

5. C'est comme avant, non-détaillé ici.

On prend maintenant compte de tout en même temps !
L'énergie totale est alors :

$$E = E_{trans}(n_x, n_y, n_z) + E_{rot}(l) + E_{vib}(n_v) \quad (15.34)$$

Avec l'expression de la fonction de partition, on arrive à la conclusion que :

$$C_V = C_{V,trans} + C_{V,rot} + C_{V,vib} \quad (15.35)$$

On se trouve initialement à l'état de translation avec une énergie $c_V = \frac{3}{2}R$. Lorsqu'on donne une certaine énergie (sous forme de chaleur) on va pouvoir augmenter au maximum c_V de R pour avoir $\frac{5}{2}R$ (une augmentation de k_B correspond à une augmentation de R au niveau mole) grâce à l'énergie de rotation ! Puis, avec l'énergie de vibration on pourra encore augmenter de R pour obtenir la valeur totale de $c_V = \frac{7}{2}R$ comme on peut le voir à la ??.

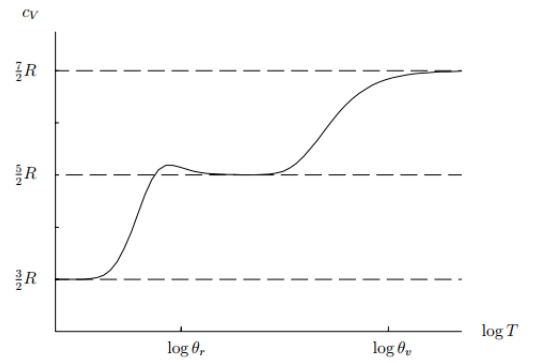


FIGURE 15.1 – Evolution de c_V en fonction de T

15.7 Propriété des systèmes dont l'énergie est une somme de termes indépendants

On peut généraliser tout ce qui a été obtenu précédemment à un nombre n d'énergie.