

Introduction à la physique quantique et statistique

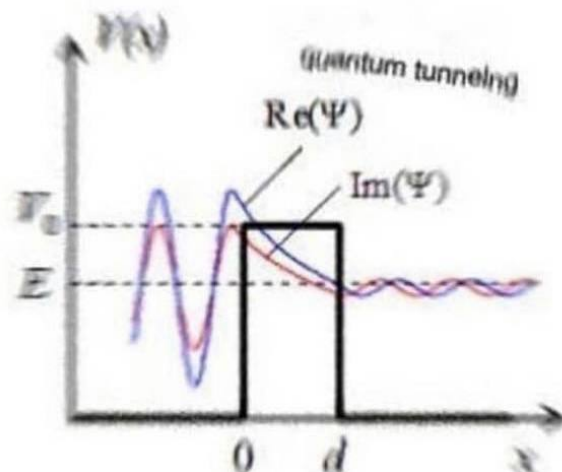
Tanguy Marsault

Girl: come over.

Particle: I can't I'm trapped behind a potential barrier and I have energy less than the barrier.

Girl: My parents aren't home.

Particle:



Avant-propos et mode d'emploi

"I think I can safely say that nobody understands quantum mechanics."

-Richard Feynman

Ce sont ces mots qui souvent éveillent la peur dans les esprits des lecteurs non avertis. Ils ne devraient pas constituer une barrière psychologique à l'étude de la théorie quantique, mais au contraire attiser la curiosité et donner aux novices du sujet l'envie de percer à jour les secrets de cette théorie encore mal comprise. Si cette citation se fait désormais âgée, elle n'en demeure, malheureusement (ou heureusement !) pas moins vraie. La théorie quantique, qui a fait ses preuves lors de nombreuses expériences fondamentales pour l'histoire des sciences, est loin d'être un sujet clos. Les problèmes qui y subsistent constituent probablement une porte vers une compréhension plus fondamentale de l'univers mais aussi vers le développement de technologies toujours plus avancées.

C'est avec cette idée en tête que j'ai décidé d'écrire cette note d'introduction à la mécanique quantique. Comme tout bon auteur de sciences, je suis obligé, par pédanterie ou par honnête modestie, d'inclure le mot *Introduction* dans le titre du propos. Et je comprends alors qu'il paraît insensé dépenser quelques heures, d'un temps si précieux, à lire une cinquantaine de pages, pour ne comprendre que l'*introduction* d'un sujet. Mais laissez-moi au moins essayer de vous donner tort. Le mot *introduction* ici ne signifie en aucun cas que le propos est simple, mais plutôt qu'il ne s'intéresse qu'aux fondements de la théorie quantique. Il omet, et parfois admet l'ignorance, de toutes les théories sous-jacentes qui en découlent. Toutefois, avoir lu et compris ces quelques 50 pages, constitue déjà une base solide pour comprendre les bases des technologies quantiques, mais aussi, pour les lecteurs intéressés par la physique théorique, pour se plonger dans des théories plus fondamentales comme la théorie quantique des champs.

Cette note n'a alors pas la prétention de mener où que ce soit ni d'apporter d'idées révolutionnaires. Toutes les idées qui y sont présentées se retrouvent dans d'autres ouvrages de la littérature. Elles n'en sont pas pour autant des paraphrases, car j'ai toujours adapté le propos en me forçant d'appuyer sur les points qui sont en général mal compris (et que j'ai pu mal comprendre lors de mon apprentissage du sujet). Ainsi, il n'y a pas de raisons particulières que le format vous convienne, car il a été écrit pour qu'il *me* convienne. En outre, j'ose espérer qu'il vous sera utile, et que vous réussirez à y trouver des explications et interprétations auxquelles vous pourrez vous raccrocher.

Cette note à été écrite initialement à destination des élèves de première année de CentraleSupélec et se concentre donc sur les concepts qu'ils abordent au cours de leur étude de la mécanique quantique. Elle présente, aussi clairement et précisément que j'ai réussi à l'écrire, tous les concepts de base de la mécanique quantique, en en démontrant la plupart et en détaillant au maximum les calculs. A chaque sujet abordé, de nombreuses propriétés sont expliquées mathématiquement et physiquement pour que le lecteur puisse comprendre au mieux le phénomène dont il est question. La plupart des démonstrations représentent plus une manière de manipuler les concepts, qu'un intérêt mathématico-physique réel. Ainsi, elles sont à prendre comme des exercices d'application plutôt que comme des démonstrations

que l'on sauterait par oisiveté intellectuelle. Aussi, de nombreux petits exercices qui me semblent importants sont dispersés tout au long du propos. Ils aideront le lecteur dans sa compréhension du sujet mais aussi dans son appréhension mathématique de la matière, qui à première vue peut être intimidante.

Le propos s'organise en deux parties que sont la physique quantique et la physique statistique. Seule la dernière section concerne ce dernier domaine. La proportion de place utilisée pour la physique statistique ne reflète en rien son importance. La physique statistique est une des théories les plus fructueuses pour étudier les phénomènes macroscopiques. Si je m'adresse plus particulièrement aux étudiants de CentraleSupélec, elle n'est pas du tout à négliger, et il faut garder en tête que ses applications sont en général bien plus simples que les applications de la mécanique quantique. Cette fiche démarre à partir de concepts mathématiques simples qui permettent d'introduire les notations formelles. Ensuite, les postulats de la mécanique quantique sont exposés et puis le lecteur entre dans le vif du sujet par l'étude de nombreux hamiltoniens différents (oscillateur harmonique, puits de potentiel, atome d'hydrogène, ...). La quantité d'informations présentées peut paraître importante mais il est plus question de compréhension que d'apprentissage. Une bonne compréhension permettra de refaire sans difficultés la plupart des problèmes présentés.

Enfin, il me semble important de remercier Constance de Lestrangé et Thomas Soupizet, qui m'ont gentiment prêté les notes qu'ils ont prises lors d'un amphithéâtre que je donnais sur le sujet. Cela m'a permis de cerner quels étaient les points mal compris conceptuellement et calculatoirement, que j'ai ainsi pu détailler ici. Constance a également accepté de relire et corriger mes nombreuses fautes d'orthographe, sans quoi cette fiche serait une insulte à la langue française. Au passage merci aussi à Alexandre Sajus dont les nombreuses questions m'ont permis d'orienter mon propos dans la bonne direction. Merci aussi au club scientifique de Centrale-Supélec pour les retours qu'il m'a fait pour mettre au point cette fiche. Mention particulière à Tom de Coninck, dont la relecture a été si précise qu'on pourrait parler de coécriture. Et merci d'avance à toutes les personnes qui contribueront à l'amélioration de ce travail.

En cas d'erreurs remarquées ou d'incompréhension, n'hésitez pas à me contacter par mail à l'adresse `tanguy.marsault02@gmail.com`.

Bonne lecture (et bon courage si vous ne lisez pas par plaisir), j'espère pouvoir piquer votre curiosité l'espace de quelques instants.

Table des matières

1	Concepts mathématiques et notations Dirac	4
2	Postulats de la mécanique quantique	6
2.1	Postulats	6
2.2	Evolution temporelle d'un état	7
3	Opérateurs	8
3.1	Commutateurs	8
3.2	Moyenne, variance et écart type d'un opérateur dans un état	9
3.3	Bases continues et fonctions d'onde	11
3.4	Opérateurs de position et d'impulsion	14
4	Puits de potentiel	16
4.1	Equation de Schrodinger et régularité de la fonction d'onde	16
4.2	Puits infini	18
4.3	Un cas bidimensionnel	20
5	Oscillateur harmonique	21
5.1	Résolution, états propres, énergies propres	21
5.2	Oscillateurs harmoniques 2D et 3D	24
5.3	Des exercices d'application	25
6	Théorie des perturbations	27
6.1	Principe	27
6.2	Exercice d'application	28
7	Systèmes rotatifs, moments cinétiques et spin	30
7.1	Opérateurs du moment cinétique	30
7.2	Le spin	31
7.3	Etude du spin de l'électron	32
7.4	Couplage au champ magnétique	33
8	Atome hydrogénoïde	35
8.1	Résolution du problème à deux corps	35
8.2	Quelques exercices d'application	37
8.3	Plus d'électrons et la méthode variationnelle	37
9	Des processus élémentaires aux phénomènes collectifs, la physique statistique	40
9.1	Fondements	40
9.2	Ensemble microcanonique	41
9.3	Ensemble canonique	43
9.4	Applications	48
9.4.1	Orientation des spins	48
9.4.2	Aimantation	49
9.4.3	Propriétés du gaz parfait monoatomique	50

1 Concepts mathématiques et notations Dirac

"To those who do not know mathematics it is difficult to get across a real feeling as to the beauty, the deepest beauty, of nature ... If you want to learn about nature, to appreciate nature, it is necessary to understand the language that she speaks in."

-Richard Feynman

Dans cette première partie, le formalisme mathématique nécessaire à la physique quantique est introduit. Il y est rappelé quelques définitions sur les espaces de Hilbert et sont introduites de manière formelle les notations de Dirac.

Définition 1.0.1 (Produit scalaire). Soit E un espace vectoriel complexe muni de $B : E \times E \rightarrow \mathbb{C}$ telle que :

- B est linéaire à droite
- B est anti-linéaire à gauche

$$\forall \lambda, \mu \in \mathbb{C}, \forall u, v, w \in E, B(\lambda u + \mu v, w) = \lambda^* B(u, w) + \mu^* B(v, w)$$

- B est à symétrie hermitienne
 $B(u, v) = B(v, u)^*$

B est alors dite sesquilinéaire sur E

- B est dite positive si $B(u, u) \geq 0$
- B est dite définie si $B(u, u) = 0 \Leftrightarrow u = 0$

Une forme sesquilinéaire définie positive sur E est appelée produit scalaire ou hermitien sur E .

Définition 1.0.2. Si de plus l'espace vectoriel E est complet, alors c'est un espace de Hilbert. C'est le genre d'espace qui sera utilisé pour toute la physique quantique.

Notations 1.0.3 (Dirac). En physique quantique, des notations tout à fait particulières sont utilisées pour désigner les vecteurs de l'espace de Hilbert considéré (voir Postulat 1 de la section suivante). Soit \mathcal{H} l'espace de Hilbert considéré auquel est associé son produit scalaire naturel noté $\langle \cdot | \cdot \rangle$.

Pour un vecteur $v \in \mathcal{H}$, il sera désormais noté $|v\rangle$.

De plus son transconjugué, défini comme le transposé du vecteur aux composantes conjuguées sera noté par $(v^t)^* = \langle v| = (|v\rangle)^\dagger$. Cette définition est claire en dimension finie, bien qu'elle reste vraie en dimension infinie, elle peut être conceptuellement déroutant on peut alors plutôt définir $\langle u| : \mathcal{H} \rightarrow \mathbb{R}$ comme l'unique forme linéaire telle que $\langle u|(|v\rangle) \equiv \langle u|v\rangle$ soit le produit scalaire de u par v .

Avec ces notations il vient que pour $|u\rangle, |v\rangle \in \mathcal{H}$, $\langle u|v\rangle = \langle u| \cdot |v\rangle$ (produit scalaire de u et v).

Pour tout opérateur linéaire $A : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$, cet opérateur sera noté \hat{A} et son action sur un ket $|v\rangle$, $\hat{A}|v\rangle$.

Nous remarquons alors que si $|u\rangle, |v\rangle \in \mathcal{H}$, la quantité $|v\rangle \langle u|$ définit un opérateur $\mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ tel que

$$(|v\rangle \langle u|) |w\rangle = |v\rangle \langle u|w\rangle = \langle u|w\rangle |v\rangle$$

Nous notons que le gros avantage des notations de Dirac est leur associativité qui nous permet de les manipuler de manière intuitive et dans l'ordre que l'on préfère. Notons aussi une fois pour toute que :

$$|v\rangle \langle u| \neq \langle u|v\rangle$$

En effet, celui de gauche est un opérateur et celui de droite est un scalaire !

Maintenant que les notations sont introduites il est possible de donner quelques relations qui nous seront utiles par la suite.

Propriété 1.0.4 (Fermeture). Soit $\{|e_n\rangle\}_{n \in \mathbb{N}}$ une base orthonormée de \mathcal{H} (en sera étudiée plus loin la généralisation à une base non dénombrable), on a alors

$$\widehat{\mathbb{I}} = \sum_{n=0}^{\infty} |e_n\rangle \langle e_n| \quad (1.1)$$

Où l'opérateur identité a été noté $\widehat{\mathbb{I}}$ tel que $\widehat{\mathbb{I}}|v\rangle = |v\rangle$

Démonstration. Remarquons d'abord que $|v\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \langle e_k|v\rangle |e_k\rangle$ d'où

$$\begin{aligned} \left(\sum_{n=0}^{\infty} |e_n\rangle \langle e_n| \right) |v\rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \langle e_k|v\rangle |e_n\rangle \langle e_n|e_k\rangle \quad \text{car } \langle e_k|v\rangle \text{ est un scalaire} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \langle e_k|v\rangle |e_n\rangle \delta_{n,k} \quad \text{où l'orthonormalisation de } |e_n\rangle \text{ a été utilisée} \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \langle e_k|v\rangle |e_k\rangle \\ &= |v\rangle \end{aligned}$$

□

Propriété 1.0.5. Avec les notations précédentes, un opérateur $\widehat{A} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ peut être vu comme une matrice A (de taille potentiellement infinie) avec pour coefficients les

$$A_{ij} = \langle e_i | \widehat{A} | e_j \rangle \quad (1.2)$$

appelés éléments de matrice pour \widehat{A} .

Démonstration.

$$\begin{aligned} \widehat{A} &= \widehat{\mathbb{I}} \widehat{A} \widehat{\mathbb{I}} \\ &= \sum_{i=0}^{\infty} |e_i\rangle \langle e_i| \widehat{A} \sum_{j=0}^{\infty} |e_j\rangle \langle e_j| \\ &= \sum_{i,j} |e_i\rangle \langle e_i| \widehat{A} |e_j\rangle \langle e_j| \\ &= \sum_{i,j} \langle e_i | \widehat{A} | e_j \rangle |e_i\rangle \langle e_j| \end{aligned}$$

Ce qui montre alors que $\{|e_i\rangle \langle e_j|\}_{i,j \in \mathbb{N}}$ forment une base pour les opérateurs et que dans cette base \widehat{A} est équivalent à une matrice de coefficients $\langle e_i | \widehat{A} | e_j \rangle$ □

2 Postulats de la mécanique quantique

"I do not like it, and I am sorry I ever had anything to do with it"

-Erwin Schrödinger

Au cours de cette section sont introduits, dans un premier temps, les postulats qui forment les fondements de la mécanique quantique et l'on y expose une application extrêmement importante.

2.1 Postulats

Postulat 1. Tout système physique S est décrit (à chaque instant) par un ket normalisé $|\psi\rangle$ appartenant à un espace de Hilbert \mathcal{H} . De plus $|\psi\rangle$ est de norme 1. $|\psi\rangle$ est appelé état du système et \mathcal{H} est l'espace des états.

Postulat 2. Toute grandeur physique \mathcal{A} ou "observable" est représentée par un opérateur hermitien \hat{A} (i.e $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$).

Postulat 3. Une mesure de l'observable \hat{A} d'un système physique ne peut donner comme valeur observée qu'une valeur propre de \hat{A} . (on remarquera que \hat{A} étant hermitien, ses valeurs propres sont réelles dont nous donnons une rapide preuve)

Démonstration. Soit X vecteur propre de A (opérateur hermitien) associé à une valeur $\lambda \in \mathbb{C}$. On a alors $AX = \lambda X$ et en passant au transconjugué $X^\dagger A^\dagger = \lambda^* X^\dagger$ et en utilisant $A^\dagger = A$ et en multipliant par X il vient $\lambda X^\dagger X = \lambda^* X^\dagger X$, en remarquant que $X^\dagger X = \|X\|^2 \neq 0$, il vient, $\lambda = \lambda^*$, soit $\lambda \in \mathbb{R}$. \square

Postulat 4 (Règle de Born). Le système est dans l'état $|\psi\rangle$ et une mesure de l'observable \hat{A} est effectuée.

Soient $\{a_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ les valeurs propres de \hat{A} associés à la base orthonormale (il en existe une car \hat{A} est hermitien donc diagonalisable en base orthonormée, théorème spectrale complexe) $\{e_n^i\}_{n \in \mathbb{N}, 1 \leq i \leq g_n}$ (où g_n est l'ordre de dégénérescence de a_n , la dimension de son sous espace propre, le nombre de $|v\rangle$ non colinéaires associés à la valeur propre a_n , aussi appelée multiplicité en algèbre linéaire) tels que $\hat{A}|e_n^i\rangle = a_n|e_n^i\rangle$ avec $1 \leq i \leq g_n$.

Alors la probabilité que la mesure donne le résultat a_n est

$$P(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} |\langle e_n^i | \psi \rangle|^2 \quad (2.1)$$

En particulier si a_n est non dégénéré,

$$P(a_n) = |\langle e_n | \psi \rangle|^2 \quad (2.2)$$

Postulat 5 (Réduction du paquet d'ondes). Avec les notations du postulat 4. La valeur mesurée est a_n . Nous sommes alors certain de l'état $|\psi'\rangle$ immédiatement après la mesure :

$$|\psi'\rangle = \frac{1}{\sqrt{P(a_n)}} \sum_{i=1}^{g_n} \langle e_n^i | \psi \rangle |e_n^i\rangle \quad (2.3)$$

Encore une fois, si l'état est non dégénéré

$$|\psi'\rangle = |e_n\rangle \quad (2.4)$$

Postulat 6 (Equation de Schrödinger). Tout système possède une grandeur physique particulière appelée énergie. L'opérateur associé à celle-ci est l'Hamiltonien noté \hat{H} . L'évolution au cours du temps de $|\psi(t)\rangle$ est donnée par l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle \quad (2.5)$$

2.2 Evolution temporelle d'un état

Comme \hat{H} est hermitien et nous supposons qu'il ne dépend pas du temps, il admet une base orthonormale le diagonalisant qui est notée $\{|\phi_n\rangle\}_{n \in \mathbb{N}}$ ne dépendant pas non plus du temps, de sorte que $\hat{H} |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle$, où E_n sont les énergies propres (valeurs propres de \hat{H}).

A l'instant $t = 0$ l'état est $|\psi(0)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} a_n(0) |\phi_n\rangle$. Nous cherchons l'expression de $|\psi(t)\rangle$. A tout instant il est possible d'écrire :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} a_n(t) |\phi_n\rangle$$

Injectons cette expression dans l'équation de Schrödinger :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle &= \hat{H} |\psi\rangle \\ i\hbar \sum_n \frac{da_n(t)}{dt} |\phi_n\rangle &= \sum_n a_n(t) E_n |\phi_n\rangle \end{aligned}$$

Puis comme $\{|\phi_n\rangle\}$ est une base, pour tout $n \in \mathbb{N}$:

$$i\hbar \frac{da_n(t)}{dt} = a_n(t) E_n \quad (2.6)$$

qui a la solution

$$a_n(t) = a_n(0) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \quad (2.7)$$

Puis vient alors l'importante relation :

$$\boxed{|\psi(t)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} a_n(0) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} |\phi_n\rangle} \quad (2.8)$$

3 Opérateurs

"I was taught at school never to start a sentence without knowing the end of it."

-Paul Dirac

Après avoir bien posé les postulats nous avons obtenu un premier résultat important, cependant pour continuer notre étude de la physique quantique il faut étudier les opérateurs plus en profondeur.

3.1 Commutateurs

Dans toute la section, toute quantité non définie avec un chapeau sera un opérateur.

En physique quantique, les postulats nous indiquent que mesurer une observable physique \hat{A} revient à transformer l'état de notre système physique $|\psi\rangle$ en l'état $|\psi'\rangle = \hat{A}|\psi\rangle$. Ainsi faire la mesure successive des observables physiques \hat{A} et \hat{B} ne devrait pas fournir le même résultat suivant si nous appliquons \hat{A} ou \hat{B} en premier. En effet, pour que ce soit le cas, il faudrait en toute généralité que $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$. C'est pourquoi on définit un des objets les plus importants de la physique quantique :

Définition 3.1.1 (Commutateur). Soient \hat{A} et \hat{B} deux opérateurs $\mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$. On définit leur commutateur par

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (3.1)$$

Le lemme suivant est un des lemmes les plus importants pour tous les raisonnements que nous ferons.

Lemme 3.1.2. Si $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ alors \hat{A} et \hat{B} ont une base de vecteurs propres commune.

Démonstration. Cela découle de la codiagonalisation mathématique. \square

En mécanique quantique, toutes les observables physiques sont forcément représentées par des opérateurs hermitiens qui ont alors une base orthonormée de vecteurs propres. Nous savons même que si plusieurs de ces observables commutent, alors elles ont une base de vecteurs propres commune. La question qu'il est légitime de se poser est alors, pour une observable physique, peut-on trouver des vecteurs propres dont la donnée de la valeur propre définit uniquement notre état physique ? La réponse est évidemment *non* dès que cette observable est dégénérée. Et c'est ce qui nous pousse à la définition suivante.

Définition 3.1.3 (Ensemble Complet d'Observables qui Commutent). Sera appelé Ensemble Complet d'Observables qui Commutent (E.C.O.C) un ensemble d'observables $E = \{\hat{A}, \hat{B}, \dots, \hat{Z}\}$ dont les commutateurs sont tous nuls (les observables commutent 2 à 2) et dont la donnée d'un n -uplet (a, b, \dots, z) de valeurs propres respectives de chaque opérateurs définit un unique état quantique que l'on notera alors $|a, b, \dots, z\rangle$ et tel que

$$\begin{cases} \hat{A}|a, b, \dots, z\rangle = a|a, b, \dots, z\rangle \\ \hat{B}|a, b, \dots, z\rangle = b|a, b, \dots, z\rangle \\ \vdots \\ \hat{Z}|a, b, \dots, z\rangle = z|a, b, \dots, z\rangle \end{cases}$$

La définition telle quelle est peu mathématique et assez sombre mais l'idée est assez simple, nous souhaitons trouver assez de caractéristiques de notre système qu'il est possible de déterminer en même temps (observables qui commutent) pour qu'il soit défini uniquement. Nous verrons de nombreux exemples d'E.C.O.C par la suite.

3.2 Moyenne, variance et écart type d'un opérateur dans un état

Considérons le système physique dans un état $|\psi\rangle$ et une observable physique \hat{A} . Nous voulons déterminer la valeur moyenne de \hat{A} dans cet état. Statistiquement, nous aurions défini la moyenne de \hat{A} comme la somme des valeurs que \hat{A} peut prendre fois leur probabilité (qui dépend de l'état $|\psi\rangle$ comme le montre la règle de Born). Les postulats nous indiquant que \hat{A} ne peut prendre comme valeur que ses valeurs propres que l'on note $\{a_n\}$ associées à des kets propres $\{|\phi_n\rangle\}$ formant une base de \mathcal{H} on a alors

$$\begin{aligned}
\langle A \rangle_\psi &= \sum_n p_n a_n \\
&= \sum_n |\langle \psi | \phi_n \rangle|^2 a_n \\
&= \sum_n (\langle \psi | \phi_n \rangle)^* \langle \psi | \phi_n \rangle a_n \\
&= \sum_n \langle \phi_n | \psi \rangle \langle \psi | \phi_n \rangle a_n \\
&= \sum_n \langle \psi | a_n | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \psi \rangle \quad \text{car } a_n \text{ est un scalaire et donc commute avec les bras et kets} \\
&= \sum_n \langle \psi | \hat{A} | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \psi \rangle \quad \text{car } \hat{A} | \phi_n \rangle = a_n | \phi_n \rangle \\
&= \langle \psi | \hat{A} \left(\sum_n | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \right) | \psi \rangle \text{ faisant apparaître la relation de fermeture} \\
\langle A \rangle_\psi &= \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle
\end{aligned}$$

Il vient alors naturellement la définition :

Définition 3.2.1 (Moyenne). La valeur moyenne de \hat{A} dans l'état $|\psi\rangle$ est définie par

$$\langle A \rangle_\psi = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \quad (3.2)$$

Puis de la même manière qu'en statistiques nous pouvons définir l'écart-type :

Définition 3.2.2 (Ecart-type). On définit l'écart-type au carré (variance) de \hat{A} dans l'état $|\psi\rangle$ par

$$\sigma_\psi^2(\hat{A}) = \langle A^2 \rangle_\psi - \langle A \rangle_\psi^2 = \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle - \left(\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \right)^2 \quad (3.3)$$

Vient alors une propriété fondamentale très connue qui sera étudiée de nouveau pour deux opérateurs en particuliers plus tard :

Propriété 3.2.3 (Inégalité d’Heisenberg). Soient \hat{A}, \hat{B} deux opérateurs et $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$, on a alors

$$\sigma_\psi(\hat{A}) \sigma_\psi(\hat{B}) \geq \frac{1}{2} \left| \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle_\psi \right| \quad (3.4)$$

Démonstration. La démonstration est en réalité assez facile et se base uniquement sur l’étude d’un polynôme d’ordre 2. Elle peut être trouvée presque partout mais ne sera pas détaillée ici en raison du peu d’intérêt physique qu’elle représente. \square

Une autre propriété peut être déterminée assez facilement, toutefois, elle est plutôt à prendre comme un exercice.

Propriété 3.2.4 (Théorème d’Ehrenfest).

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle_\psi = \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle_\psi + \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle_\psi \quad (3.5)$$

Démonstration. Il suffit d’écrire $\langle \hat{A} \rangle_\psi = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$, de dériver (on peut dériver les notations de Dirac comme un produit, ou une forme multilinéaire) et d’utiliser le fait que

$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle \implies -i\hbar \frac{d}{dt} \langle \psi| = \langle \psi| \hat{H}^\dagger = \langle \psi| \hat{H}$. C’est un bon exercice pour s’entraîner avec la manipulation des valeurs moyennes et l’équation de Schrödinger sous forme de bras. \square

Ces deux dernières propriétés permettent d’en déduire une inégalité fondamentale pour la physique quantique et plus généralement pour la physique des hautes énergies.

En effet, considérons une observable \hat{A} , ne dépendant pas explicitement du temps, le théorème d’Ehrenfest devient alors

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle_\psi = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle_\psi \quad (3.6)$$

On considère que la moyenne de l’observable \hat{A} varie sur une durée caractéristique Δt , c’est à dire

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle_\psi \simeq \frac{\sigma_\psi(\hat{A})}{\Delta t}$$

En utilisant alors l’inégalité d’Heisenberg dans le théorème d’Ehrenfest, on obtient

$$\left| \frac{\sigma_\psi(\hat{A})}{\Delta t} \right| \simeq \left| \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle_\psi \right| \leq \frac{2}{\hbar} \sigma_\psi(\hat{A}) \sigma_\psi(\hat{H})$$

que l’on réécrit souvent (avec abus),

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (3.7)$$

Dans cette dernière équation, les deux Δ n’ont pas la même valeur mais expriment alors que l’énergie ne peut dévier de sa valeur moyenne ($\sigma_\psi(\hat{H})$) que pendant une courte durée Δt qui dépend du processus étudié représenté par \hat{A} . Le temps t n’étant pas une observable physique en physique quantique, il n’est pas possible d’en déduire une réelle inégalité d’Heisenberg comme précédemment.

3.3 Bases continues et fonctions d'onde

Plaçons nous dans une expérience type trous de Young ou diffraction. Nous souhaitons mesurer la position d'un électron à la sortie du dispositif optique considéré. Nous prenons alors l'espace et nous le découpons comme sur la Figure 1.

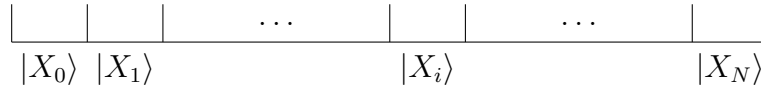


FIGURE 1 – Mesure de la position de l'électron

Lorsque la position de l'électron est mesurée dans un petit intervalle i , nous notons qu'il est dans l'état $|X_i\rangle$ et on a bien $\langle X_i|X_j\rangle = \delta_{i,j}$ (probabilité d'être mesuré i et j en même temps est nulle pour $i \neq j$). Nous pouvons réduire de plus en plus la taille de ces intervalles jusqu'à devenir infiniment précis et obtenir une base $|x\rangle$ pour $x \in \mathbb{R}$. Toutefois les propriétés de cette base ne sont plus les mêmes.

Définition 3.3.1 (Base $|x\rangle$). On définit la base $|x\rangle$ pour mesurer la position d'une particule comme étant une base "orthogonale" vérifiant $\langle y|x\rangle = \delta(y-x)$. δ est la distribution de Dirac, vue par les physiciens comme une fonction nulle partout sauf en 0 où elle est infinie et dont l'intégrale vaut 1. Nous noterons que cette base n'est cependant plus normalisable car $\langle x|x\rangle = \infty$! Ainsi, cette base engendre un espace plus grand que l'espace de Hilbert des états physiques.

Si ses propriétés sont étonnantes nous allons comprendre l'utilité de cette base pour définir proprement la fonction d'onde. Naturellement, comme la base est continue nous avons la relation

$$\sum_n \rightarrow \int dx$$

Prenons un état physique $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$. Il est alors possible de l'écrire de la forme

$$|\psi\rangle = \int dx \psi(x) |x\rangle \quad (3.8)$$

Où l'on a juste décomposé $|\psi\rangle$ sur la base $|x\rangle$ et où la fonction $\psi : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}$ représente juste les coefficients de cette décomposition. Ce sont ces coefficients qui formeront la fonction d'onde classique et bien connue. Notons que l'on doit toujours avoir $\langle \psi|\psi\rangle = \int dx |\psi(x)|^2 = 1$.

Définition 3.3.2 (Fonction d'onde). Pour tout ket $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$, on peut définir une fonction $\psi : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}$ appelée fonction d'onde et qui correspond à la représentation sur la base $|x\rangle$ de $|\psi\rangle$. On a alors en particulier :

$$\psi(x) = \langle x|\psi\rangle \quad (3.9)$$

Propriété 3.3.3 (Produit scalaire). Considérons que les fonctions d'onde sont dans $L^2(\mathbb{C})$. On a alors pour $|\psi\rangle, |\phi\rangle \in \mathcal{H}$,

$$\langle \phi|\psi\rangle = (\phi, \psi)_{L^2(\mathbb{C})} = \int dx \phi(x)^* \psi(x) \quad (3.10)$$

Démonstration.

$$\begin{aligned}
\langle \phi | \psi \rangle &= \left(\int dy \phi(y)^* \langle y | \right) \left(\int dx \psi(x) |x\rangle \right) \\
&= \iint dx dy \phi(y)^* \psi(x) \langle y | x \rangle \\
&= \iint dx dy \phi(y)^* \psi(x) \delta(y - x) \\
&= \int dx \phi(x)^* \psi(x) \\
\langle \phi | \psi \rangle &= (\phi, \psi)_{L^2(\mathbb{C})}
\end{aligned}$$

□

Définition 3.3.4 (Densité de probabilité). Pour faire le lien avec les postulats et la densité de probabilité,

$$\rho(x) = |\psi(x)|^2 = |\langle x | \psi \rangle|^2 \quad (3.11)$$

définit bien une densité de probabilité.

Démonstration. ρ est évidemment positive et on a

$$\begin{aligned}
\int dx \rho(x) &= \int dx \langle x | \psi \rangle^* \langle x | \psi \rangle \\
&= \int dx \psi(x)^* \psi(x) \\
&= (\psi, \psi)_{L^2(\mathbb{C})} \\
&= \langle \psi | \psi \rangle \\
\int dx \rho(x) &= 1
\end{aligned}$$

□

Une dernière propriété est à généraliser de la base dénombrable à la base continue :

Propriété 3.3.5 (Fermeture).

$$\widehat{\mathbb{I}} = \int dx |x\rangle \langle x| \quad (3.12)$$

Jusque là nous avons travaillé en cherchant à connaître très précisément la position d'une particule. Nous pourrions aussi chercher à connaître très précisément sa quantité de mouvement.

Définition 3.3.6. On définit la base $|p\rangle$ par

$$|p\rangle = \int dx \frac{e^{\frac{ipx}{\hbar}}}{\sqrt{2\pi\hbar}} |x\rangle \quad (3.13)$$

La normalisation choisie avec $\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}$ n'est pas la seule possible et dans la littérature (surtout en QFT), il est possible d'en trouver d'autres qui sont en général choisies pour avoir une normalisation différente de la relation (démontrée dans la propriété suivante) $\langle p' | p \rangle = \delta(p - p')$.

Propriété 3.3.7. Nous avons la relation

$$\langle x|p\rangle = \frac{e^{\frac{ipx}{\hbar}}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \quad (3.14)$$

Qui nous donne alors la normalisation des kets $|p\rangle$

$$\langle p'|p\rangle = \delta(p - p') \quad (3.15)$$

et pour tout $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ on peut définir une fonction d'onde en représentation p par

$$\psi(p) = \langle p|\psi\rangle \quad (3.16)$$

Et on a alors

$$|\psi\rangle = \int dp \psi(p) |p\rangle \quad (3.17)$$

Démonstration. La seule propriété dont la démonstration est intéressante est $\langle p'|p\rangle$. Elle se fait très bien il faut juste se souvenir que $\int dx e^{ikx} = 2\pi\delta(k)$. \square

Propriété 3.3.8. Nous avons alors

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dp \psi(p) e^{\frac{ipx}{\hbar}} \quad (3.18)$$

Les variables x et p sont conjuguées par une transformée de Fourier de la fonction d'onde.

Démonstration.

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \int dp \psi(p) |p\rangle \\ &= \int dp \psi(p) \hat{\mathbb{I}} |p\rangle \\ &= \int dp \psi(p) \left(\int dx |x\rangle \langle x| \right) |p\rangle \\ &= \iint dp dx \psi(p) |x\rangle \langle x|p\rangle \\ |\psi\rangle &= \int dx \left(\int dp \frac{e^{\frac{ipx}{\hbar}}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \psi(p) \right) |x\rangle \end{aligned}$$

D'où le résultat. \square

Une dernière relation de fermeture peut alors être écrite

Propriété 3.3.9.

$$\hat{\mathbb{I}} = \int dp |p\rangle \langle p| \quad (3.19)$$

3.4 Opérateurs de position et d'impulsion

Maintenant que nous avons défini les états désignant la position et l'impulsion d'une particule, nous cherchons à trouver des opérateurs permettant de les mesurer.

Définition 3.4.1 (opérateur de position). On définit l'opérateur de position $\hat{x} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ tel que $\hat{x}|\psi\rangle = |\psi'\rangle$ avec

$$\langle y|\psi'\rangle = y\psi(y) \quad (3.20)$$

L'opérateur de position a un effet de simple multiplication sur la fonction d'onde :

$$\psi(y) \xrightarrow{\hat{x}} y\psi(y)$$

Souvent nous noterons alors $|\psi'\rangle = |x\psi\rangle$ qui est un abus de notations pratique pour la suite des démonstrations. Cet abus est à utiliser très précautionneusement et à expliquer très clairement si utilisé.

Définition 3.4.2 (opérateur d'impulsion). On définit l'opérateur d'impulsion $\hat{p} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ tel que $\hat{p}|\psi\rangle = |\psi'\rangle$ avec

$$\langle y|\psi'\rangle = -i\hbar \frac{\partial \psi(y)}{\partial y} \quad (3.21)$$

L'opérateur d'impulsion a un effet dérivation sur la fonction d'onde :

$$\psi(y) \xrightarrow{\hat{p}} -i\hbar \partial_y \psi(y)$$

Souvent nous noterons également $|\psi'\rangle = -i\hbar |\partial_x \psi\rangle$ qui est aussi un abus de notation.

Propriété 3.4.3 (Commutateur).

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \hat{\mathbb{I}} \quad (3.22)$$

Démonstration. Calculons ce commutateur pour tout $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$:

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \hat{p}]|\psi\rangle &= \hat{x}\hat{p}|\psi\rangle - \hat{p}\hat{x}|\psi\rangle \\ &= -i\hbar \left(\hat{x}|\partial_x \psi\rangle - \hat{\partial}_x |x\psi\rangle \right) \\ &= -i\hbar (|x\partial_x \psi\rangle - |\partial_x(x\psi)\rangle) \\ &= -i\hbar (|x\partial_x \psi\rangle - |x\partial_x \psi\rangle - |\psi\rangle) \\ &= i\hbar |\psi\rangle \end{aligned}$$

D'où

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \hat{\mathbb{I}}$$

□

Remarque 3.4.4. Dans la démonstration précédente, on a utilisé un ket $|\psi\rangle$ pour parvenir au résultat, parfois ce n'est pas nécessaire et on peut utiliser des méthodes purement algébriques telles que la formule :

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} \quad (3.23)$$

Une conséquence directe peut être obtenue de l'inégalité d'Heisenberg :

Propriété 3.4.5.

$$\sigma_\psi(\hat{x})\sigma_\psi(\hat{p}) \geq \frac{\hbar}{2} \quad (3.24)$$

Démonstration. Rappelons l'inégalité d'Heisenberg :

$$\sigma_\psi(\hat{A})\sigma_\psi(\hat{B}) \geq \frac{1}{2} \left| \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right|$$

Que nous appliquons directement en utilisant

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \mathbb{I}$$

et le résultat en découle. □

Tout ce que nous avons fait dans cette section a été fait en 1D, mais c'est assez facile à généraliser en 3D. Le principal résultat en 3D est alors le suivant :

Propriété 3.4.6.

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \delta_{i,j} \quad (3.25)$$

où les indices i, j font référence à des directions orthogonales (souvent x, y, z).

En particulier, les observables qui ne *regardent* pas le même axe commutent, leur mesure simultanée est possible.

4 Puits de potentiel

Maintenant que tout l'arsenal mathématique a été développé et que les postulats de la mécanique quantique sont posés, on peut s'attaquer à des problèmes concrets. Comme nous le laissons supposer l'équation de Schrödinger, il y a un opérateur en particulier qui nous intéresse c'est l'hamiltonien. En règle générale, l'hamiltonien représente l'énergie, il est alors assez facile de l'obtenir :

- On prend l'expression classique de l'énergie du problème considéré
- On *ajoute des chapeaux* sur toutes les quantités d'intérêt qui deviennent en mécanique quantique des opérateurs

On étudie ici un premier cas d'hamiltonien avec une énergie potentielle (que l'on appelle seulement potentiel en mécanique quantique) \hat{V} . En appliquant notre processus de quantification à l'énergie classique $E = \frac{p^2}{2m} + V$, l'hamiltonien général s'écrira :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V} \quad (4.1)$$

Très rapidement nous ferons de nombreuses hypothèses sur \hat{V} .

4.1 Equation de Schrodinger et régularité de la fonction d'onde

Plaçons-nous dans un premier temps dans une situation unidimensionnelle. Le but est de faire le lien entre l'équation de Schrödinger sur les kets et l'équation différentielle sur la fonction d'onde. On considère alors que le potentiel \hat{V} ne dépend que de la position x et on note alors $\widehat{V(x)}$ tel que

$$\widehat{V(x)} |\psi\rangle = |\psi'\rangle \quad \text{avec} \quad \langle x | \psi' \rangle = V(x)\psi(x) \quad (4.2)$$

On se place dans un état $|\psi(t)\rangle$. La fin de la partie sur les postulats nous fait comprendre que trouver les kets propres pour l'hamiltonien résout entièrement le problème. Le raisonnement effectué à la fin de II, nous indique que si $|\psi\rangle$ est état propre pour \hat{H} associé à l'énergie propre E alors

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} |\psi(0)\rangle$$

Ainsi seul $|\psi(0)\rangle$ dépend de l'espace et on le notera plus facilement $|\psi\rangle$. En injectant cette forme dans l'équation de Schrödinger, nous obtenons l'équation dite *stationnaire*.

$$\begin{aligned} \hat{H} |\psi\rangle &= E |\psi\rangle \\ \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V} \right) |\psi\rangle &= E |\psi\rangle \end{aligned}$$

Démonstration. On peut détailler ce calcul en injectant dans l'équation de Schrödinger une fonction d'onde de la forme $\phi(x, t) = f(t)g(x)$.

Nous obtenons alors :

$$i\hbar g(x) \frac{df}{dt} = f(t) H g(x)$$

où l'on a utilisé le fait que l'hamiltonien ne dépend pas du temps pour sortir $f(t)$ devant H .

On obtient alors

$$\frac{1}{f(t)} i\hbar \frac{df}{dt} = E = \frac{1}{g(x)} Hg(x)$$

où E est une constante qui ne dépend ni de x , ni de t et qui représente l'énergie de la particule (car $Hg(x) = Eg(x)$). Il vient alors bien

$$f(t) = f(0)e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (4.3)$$

Et l'équation sur la partie spatiale est $Hg(x) = Eg(x)$ qui, en repassant en format vectoriel, devient :

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

où $|\psi\rangle$ est un vecteur qui ne dépend pas du temps. □

(en règle générale, on peut retenir que si l'hamiltonien ne dépend pas du temps, on peut chercher les fonctions d'onde propre $\phi(x, t)$ sous la forme $f(t)g(x)$ avec f une exponentielle complexe)

Comme $|\psi\rangle$ ne dépend pas du temps, nous pouvons le décomposer sur la base de $|y\rangle$:

$$|\psi\rangle = \int dy \psi(y) |y\rangle$$

Nous avons $\hat{p}^2 |\psi\rangle = |\psi'\rangle$ avec

$$\langle x|\psi'\rangle = -\hbar^2 \partial_x^2 \psi(x) \quad (4.4)$$

et $\widehat{V(x)} |\psi\rangle = |\psi''\rangle$ avec

$$\langle x|\psi''\rangle = V(x)\psi(x) \quad (4.5)$$

D'où l'équation stationnaire devient :

$$\frac{|\psi'\rangle}{2m} + |\psi''\rangle = E|\psi\rangle \quad (4.6)$$

Puis en projetant cette relation sur le ket $|x\rangle$, il vient :

Propriété 4.1.1 (Equation stationnaire). La fonction d'onde et l'énergie propres de \hat{H} sont définies par l'équation :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (4.7)$$

Nous pouvons désormais obtenir quelques propriétés générales sur la régularité de la fonction d'onde sans préciser plus $V(x)$:

Propriété 4.1.2 (Régularité de ψ). L'équation précédente est à considérer au sens des distributions. Les propriétés suivantes sont vraies pour ψ

- ψ est une fonction de $L^2(\mathbb{C})$
- ψ est continue sur \mathbb{R} quelque soit la forme de V
- La dérivée de ψ est continue en tout point où V n'admet que des discontinuités finies (*sauts finis*).

Démonstration. Le premier point découle de la description probabiliste forçant $\int dx |\psi(x)|^2 = \langle \psi | \psi \rangle = 1$.

Le second point se fait par l'absurde. S'il existe un point a où ψ n'est pas continue, au sens des distributions la dérivée de ψ fera apparaître un $\delta_a(x)$, qui lui ne sera pas dérivable au sens des distributions donc $\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x)$ n'aurait pas de sens. (L'argument est en réalité un peu fallacieux, et il est possible de montrer rigoureusement la continuité pour un potentiel V continu avec une méthode similaire à celle développée pour ψ' . Pour avoir un *argument* plus physique, la discontinuité de la fonction d'onde aurait des implications sur le courant de probabilité qui ne semblent pas acceptables.) Pour troisième point, soit $a \in \mathbb{R}$ tel que $V(a^+) - V(a^-) < \infty$.

$$\begin{aligned} \psi'(a + \epsilon) - \psi'(a) &= \int_a^{a+\epsilon} dx \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) \\ &= -\frac{2m}{\hbar^2} \int_a^{a+\epsilon} dx (E - V(x)) \psi(x) \\ &= -\frac{2m}{\hbar^2} \left(E \int_a^{a+\epsilon} dx \psi(x) - \int_a^{a+\epsilon} dx V(x) \psi(x) \right) \end{aligned}$$

La première intégrale tend bien vers 0 car ψ est continue en a . La deuxième intégrale tend bien vers 0 en remarquant que l'on peut trouver un majorant de $V(x)$ sur $[a+\epsilon, a]$ car la discontinuité n'est pas infinie d'où

$$\psi'(a + \epsilon) - \psi'(a) \xrightarrow{\epsilon \rightarrow 0} 0$$

D'où la continuité de ψ' en a . □

Ces caractéristiques de continuité sont très utiles surtout dans des cas où le potentiel $V(x)$ est défini par morceau, où l'on obtient plusieurs équations différentes suivant les intervalles étudiés et que l'on souhaite trouver les conditions aux bords de chacun de ces intervalles.

4.2 Puits infini

Considérons maintenant un cas moins général :

$$\begin{cases} V(x) = \infty & \text{pour } x < 0 \\ V(x) = 0 & \text{pour } 0 < x < a \\ V(x) = \infty & \text{pour } a < x \end{cases}$$

L'équation de Schrödinger stationnaire nous indique alors déjà $\psi(x) = 0$ pour $x \in [-\infty, 0] \cup [a, +\infty]$ (en effet pour que cette équation reste vraie, il faut forcément $\psi = 0$ pour remédier à l'infinité du potentiel).

Nous remarquons que l'on a bien $\psi(0) = \psi(a) = 0$ par continuité de ψ . Notons aussi que lors de la résolution, nous ne serons pas étonnés de ne pas avoir la continuité de ψ' en 0 et a car les sauts de potentiel sont infinis.

Ecrivons et résolvons l'équation de Schrödinger sur $[0, a]$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) = E \psi(x) \tag{4.8}$$

C'est une équation différentielle d'ordre 2 :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x) = 0 \tag{4.9}$$

On s'intéresse aux états d'énergie positive (supérieure au potentiel) sinon il paraît naturel que nous ne puissions pas propager de particule. (Les énergies négatives sont l'équivalent des ondes évanescentes en électro-magnétisme, on peut résoudre les équations comme suit pour des énergies négatives également.)

On note alors $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ et on a alors

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (4.10)$$

Utilisons la continuité de ψ en 0 :

$$\psi(0) = A + B = 0 \quad (4.11)$$

D'où

$$\psi(x) = C \sin(kx) \quad (4.12)$$

avec $C \in \mathbb{C}$. Maintenant, la continuité en a nous donne

$$\psi(a) = C \sin(ka) = 0 \quad (4.13)$$

Nous souhaitons évidemment $A \neq 0$ sinon rien ne se passe ! Il faut alors $ka = n\pi$ avec $n \in \mathbb{N}^*$ (encore une fois est exclu le cas $n = 0$ sinon $\psi = 0$ partout et il ne se passe rien).

Propriété 4.2.1. Les énergies possibles d'une particule dans un puits de potentiel infini sont quantifiées et valent

$$E_n = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \quad \text{pour } n \in \mathbb{N}^* \quad (4.14)$$

Elles sont associées à des états propres non dégénérés

$$\phi_n(x) \propto \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \quad \text{sur } [0, a] \quad (4.15)$$

et est nulle en dehors de $[0, a]$. On peut aussi déterminer C en se souvenant que ϕ_n doit être de norme 1 :

$$\begin{aligned} 1 &= \int_0^a dx |\phi_n(x)|^2 \\ &= \int_0^a dx |C|^2 \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \\ &= |C|^2 \int_0^a dx \left(\frac{1 - \cos\left(2\frac{n\pi}{a}x\right)}{2} \right) \\ &= |C|^2 \left(\frac{a}{2} - \frac{a}{2n\pi} \left[\sin\left(2\frac{n\pi}{a}x\right) \right]_0^a \right) \\ &= \frac{a}{2} |C|^2 \end{aligned}$$

Nous pouvons alors prendre $C = \sqrt{\frac{2}{a}}$, mais on remarque, et c'est une propriété générale, que l'on ne peut définir la fonction d'onde qu'à une constante de phase $e^{i\theta}$ près, qui intervient dans le calcul de C .

4.3 Un cas bidimensionnel

Nous pouvons désormais chercher à confiner une particule dans un potentiel bidimensionnel de la forme

$$\begin{cases} V(x, y) = \infty & \text{pour } x < 0 \text{ ou } y < 0 \\ V(x, y) = 0 & \text{pour } 0 < x < a \text{ et } 0 < y < b \\ V(x, y) = \infty & \text{pour } a < x \text{ ou } b < y \end{cases}$$

Finalement il est possible d'écrire $V(x, y) = V_x(x) + V_y(y)$ avec

$$\begin{cases} V_x(x) = \infty & \text{pour } x < 0 \\ V_x(x) = 0 & \text{pour } 0 < x < a \\ V_x(x) = \infty & \text{pour } a < x \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} V_y(y) = \infty & \text{pour } y < 0 \\ V_y(y) = 0 & \text{pour } 0 < y < b \\ V_y(y) = \infty & \text{pour } a < y \end{cases}$$

L'hamiltonien du problème s'écrit alors :

$$\widehat{H} = \frac{\widehat{p}_x^2}{2m} + \widehat{V}_x + \frac{\widehat{p}_y^2}{2m} + \widehat{V}_y = \widehat{H}_x + \widehat{H}_y \quad (4.16)$$

avec \widehat{H}_x n'agissant que sur x et \widehat{H}_y n'agissant que sur y . Nous avons alors $[\widehat{H}, \widehat{H}_x] = [\widehat{H}_y, \widehat{H}_x] = 0$ et nous pouvons utiliser l'important **Lemme (3.1.2)**. Les fonctions d'onde propres pour \widehat{H} doivent aussi l'être pour \widehat{H}_x et \widehat{H}_y , d'où

Propriété 4.3.1. Les fonctions d'onde propres pour l'hamiltonien du puits infini bi-dimensionnel sont indexés par deux entiers n_x et n_y et valent

$$\phi_{n_x, n_y}(x, y) = \phi_{n_x}(x) \phi_{n_y}(y) \quad \text{pour } (n_x, n_y) \neq (0, 0) \quad (4.17)$$

Elles sont associées aux énergies propres

$$E_{n_x, n_y} = n_x^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} + n_y^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mb^2} \quad \text{pour } (n_x, n_y) \neq (0, 0) \quad (4.18)$$

Démonstration. Les états propres proviennent du raisonnement précédent. Pour les énergies propre il suffit d'injecter la fonction propre trouvée et d'utiliser les résultats unidimensionnels nous disant que $H_x \phi_{n_x}(x) = E_{n_x} \phi_{n_x}(x)$ en se rappelant que H_x n'a pas d'action sur $\phi_{n_y}(y)$ (c'est une constante pour H_x). \square

Le même raisonnement sera effectué pour l'oscillateur harmonique 2D, donc si le raisonnement n'est pas parfaitement compris ici, pas d'inquiétude il sera refait dans un autre cas ce qui aidera probablement le lecteur à son appréhension.

5 Oscillateur harmonique

"The career of a young theoretical physicist consists of treating the harmonic oscillator in ever-increasing levels of abstraction."

-Sidney Coleman

Comme vous l'aurez compris, dans cette partie nous explorerons de fond en comble l'oscillateur harmonique quantique.

Appliquons notre processus de quantification pour obtenir l'hamiltonien du problème

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \longrightarrow \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}^2$$

Dans cette énergie, la première partie est l'énergie cinétique et la deuxième partie est une énergie potentielle de Hooke, type ressort.

Dans cette section nous trouverons les énergies propres et états propres de cet hamiltonien.

$$\boxed{\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}^2} \quad (5.1)$$

5.1 Résolution, états propres, énergies propres

Pour résoudre ce problème, deux chemins sont possibles. On pourrait écrire les équations comme pour le puits de potentiel et les résoudre de manière analytique (c'est très lourd de calculs et très astucieux) ou une méthode purement algébrique que nous adoptons ici.

Tout d'abord, comme dans tout bon problème de physique, adimensionnons les quantités considérées.

On définit alors : $\tilde{x} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{x}$ et $\tilde{p} = \sqrt{\frac{1}{m\omega\hbar}}\hat{p}$ de sorte que

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\hbar\omega(\tilde{p}^2 + \tilde{x}^2)$$

Etudions alors le nouvel hamiltonien adimensionné

$$\tilde{H} = \frac{1}{2}(\tilde{p}^2 + \tilde{x}^2)$$

Sous cette forme là, nous ne savons pas résoudre cet hamiltonien, introduisons alors deux nouveaux opérateurs qui seront très importants, et pas seulement pour la résolution.

$$\hat{a} = \frac{\tilde{x} + i\tilde{p}}{\sqrt{2}} \text{ et alors } \hat{a}^\dagger = \frac{\tilde{x} - i\tilde{p}}{\sqrt{2}} \quad (5.2)$$

(Dans le calcul de \hat{a}^\dagger nous avons utilisé le fait que les opérateurs impulsion et position sont hermitiens car ce sont des observables physiques). Notons que ces deux opérateurs ne sont pas hermitiens et ne représentent donc rien de physique!

On peut alors transformer de nouveau l'hamiltonien en

$$\tilde{H} = \hat{a}^\dagger \hat{a} + \mathbb{I}/2 = \hat{N} + \mathbb{I}/2$$

où l'on a défini $\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$.

Démonstration. Calculons dans un premier temps $[\tilde{x}, \tilde{p}]$:

$$\begin{aligned} [\tilde{x}, \tilde{p}] &= \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \sqrt{\frac{1}{m\omega\hbar}} [\hat{x}, \hat{p}] \\ &= i \frac{1}{\hbar} \hbar \mathbb{I} \\ &= i \mathbb{I} \end{aligned}$$

Il vient alors

$$\begin{aligned} \hat{N} &= \hat{a}^\dagger \hat{a} \\ &= \frac{1}{2} (\tilde{x}^2 + \tilde{p}^2 - i\tilde{p}\tilde{x} + i\tilde{x}\tilde{p}) \\ &= \frac{1}{2} (\tilde{x}^2 + \tilde{p}^2) + \frac{i}{2} [\tilde{x}, \tilde{p}] \\ &= \tilde{H} - \frac{\mathbb{I}}{2} \end{aligned}$$

□

Nous allons utiliser le **Lemme (3.1.2)**.

Nous avons évidemment $[\tilde{H}, \hat{N}] = 0$ d'où il suffit de trouver les vecteurs propres de \hat{N} pour avoir ceux de \tilde{H} et les énergies propres seront

$$\text{sp}(\hat{H}) = \hbar\omega(\text{sp}(\hat{N}) + \frac{1}{2}) \quad (5.3)$$

Pour déterminer les valeurs propres de \hat{N} , il faut faire un gros travail algébrique purement mathématique qui ne sera pas détaillé ici, nous en donnons simplement les résultats :

$$\text{sp}(\hat{N}) = \mathbb{N}$$

Et nous montrons que ces valeurs propres sont non dégénérées, ce qui permet de noter le ket propre associé à la valeur propre n , $|n\rangle$. Ces kets sont orthonormés.

Propriété 5.1.1. Les kets propres de \hat{H} sont alors les $|n\rangle$ (ils forment une base orthonormée) $\langle n|m\rangle = \delta_{n,m}$ pour $n \in \mathbb{N}$ et les valeurs propres de \hat{H} (les énergies que peut prendre le système, voir postulats) sont les

$$\hbar\omega(n + 1/2) \quad (5.4)$$

Notons que même au plus bas niveau il y a une énergie fondamentale de $\hbar\omega/2$.

Au cours de la résolution de ce problème on obtient les trois relations les plus importantes :

$$\begin{cases} \hat{N} |n\rangle &= n |n\rangle \\ \hat{a}^\dagger |n\rangle &= \sqrt{n+1} |n+1\rangle \\ \hat{a} |n\rangle &= \sqrt{n} |n-1\rangle \end{cases}$$

Démonstration. La démonstration sera incomplète et suppose déjà vrai que $\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle$ et que les valeurs propres sont non dégénérées. Toutefois, elle constitue un bon exercice de manipulation de ces opérateurs.

Premièrement, un calcul facile donne $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{1}$ puis en remarquant que

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] - [\hat{C}, \hat{A}]\hat{B}$$

Il vient $[\hat{N}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger$ et $[\hat{N}, \hat{a}] = -\hat{a}$.

Il vient alors $\hat{N}(\hat{a}^\dagger|n\rangle) = \hat{a}^\dagger\hat{N}|n\rangle + \hat{a}^\dagger|n\rangle = (n+1)\hat{a}^\dagger|n\rangle$. D'où $\hat{a}^\dagger|n\rangle \propto |n+1\rangle$.

De même $\hat{N}(\hat{a}|n\rangle) = \hat{a}\hat{N}|n\rangle - \hat{a}|n\rangle = (n-1)\hat{a}|n\rangle$. D'où $\hat{a}|n\rangle \propto |n-1\rangle$.

Ecrivons alors $\hat{a}^\dagger|n\rangle = \beta|n+1\rangle$ et $\hat{a}|n\rangle = \alpha|n-1\rangle$.

Nous avons alors

$$\begin{aligned} n &= \langle n|\hat{N}|n\rangle \\ &= \langle n|\hat{a}^\dagger\hat{a}|n\rangle \\ &= (\hat{a}|n\rangle)^\dagger(\hat{a}|n\rangle) \\ &= \|\hat{a}|n\rangle\|^2 \\ &= \alpha^2 \end{aligned}$$

D'où $\alpha = \sqrt{n}$.

De même :

$$\begin{aligned} n+1 &= \langle n|(\hat{N} + \hat{I})|n\rangle \\ &= \langle n|(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{I})|n\rangle \\ &= \langle n|\hat{a}\hat{a}^\dagger|n\rangle \\ &= (\hat{a}^\dagger|n\rangle)^\dagger(\hat{a}^\dagger|n\rangle) \\ &= \|\hat{a}^\dagger|n\rangle\|^2 \\ &= \beta^2 \end{aligned}$$

D'où $\beta = \sqrt{n+1}$

□

Ces relations nous poussent à appeler \hat{a}^\dagger opérateur de création et \hat{a} opérateur d'annihilation.

La relation sur \hat{a}^\dagger est la plus intéressante car elle permet de trouver tous les kets propres très rapidement :

Propriété 5.1.2.

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle \quad (5.5)$$

Démonstration. On a

$$\begin{aligned} |n\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n}} \hat{a}^\dagger |n-1\rangle \\ |n\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n}} \hat{a}^\dagger \left(\frac{1}{\sqrt{n-1}} \hat{a}^\dagger |n-2\rangle \right) \\ &\vdots \\ |n\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle \end{aligned}$$

□

Remarque 5.1.3. On pourrait aussi faire agir \hat{a} et \hat{a}^\dagger sur des fonctions d'onde en notant que

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x + \hbar \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}} \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad \text{et} \quad a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x - \hbar \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}} \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (5.6)$$

Ces expressions pouvant être obtenues à l'aide de

$$\hat{a} = \frac{\tilde{x} + i\tilde{p}}{\sqrt{2}} \quad \hat{a}^\dagger = \frac{\tilde{x} - i\tilde{p}}{\sqrt{2}} \quad \tilde{x} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} \quad \tilde{p} = \sqrt{\frac{1}{m\omega\hbar}} \hat{p} \quad \hat{p} = -i\hbar \hat{\partial}_x$$

Il suffit alors de trouver $|0\rangle$ (ou de manière équivalente $\phi_0(x) = \langle x|0\rangle$) pour avoir accès (théoriquement) à tous les états propres. Pour ce faire le plus facile est d'écrire que $a|0\rangle = 0$, qui se traduit en fonction d'onde par

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x + \hbar \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}} \frac{\partial}{\partial x} \right) \phi_0(x) = 0$$

Propriété 5.1.4. Le ket $|0\rangle$ est défini par

$$\phi_0(x) = \langle x|0\rangle = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}} \quad (5.7)$$

Démonstration. Résolution de l'équation précédente d'ordre 1. \square

5.2 Oscillateurs harmoniques 2D et 3D

Nous avons ici considéré un système qui ne peut osciller que dans une seule direction. Nous pouvons toutefois imaginer un système qui oscille dans deux directions. (généraliser à 3 directions sera très facile). L'hamiltonien du problème est alors

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{\hat{p}_y^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(\hat{x}^2 + \hat{y}^2) = \hat{H}_x + \hat{H}_y \quad (5.8)$$

où \hat{H}_x et \hat{H}_y commutent (conséquence de la dernière propriété sur les opérateurs impulsion et position).

Ainsi nous avons $[\hat{H}, \hat{H}_x] = [\hat{H}, \hat{H}_y] = 0$ ce qui signifie par le **Lemme (3.1.2)** qu'il existe une base de vecteurs propres communs pour \hat{H} et \hat{H}_x et \hat{H} et \hat{H}_y .

Ainsi, si $\psi(x, y)$ est une fonction d'onde propre pour \hat{H} alors il existe $(n_x, n_y) \in \mathbb{N}^2$ tel que

$$\begin{aligned} \psi(x, y) &\propto \phi_{n_x}(x) \\ &\propto \phi_{n_y}(y) \end{aligned}$$

D'où $\psi(x, y) \propto \phi_{n_x}(x)\phi_{n_y}(y)$ et les fonctions d'onde étant normalisées on a $\psi(x, y) = \phi_{n_x}(x)\phi_{n_y}(y)$. Il vient alors :

Propriété 5.2.1 (Etats propres de \hat{H}). Les kets propres de \hat{H} sont dénotés $|n_x, n_y\rangle$ avec $(n_x, n_y) \in \mathbb{N}^2$, la fonction d'onde associée est :

$$\phi_{n_x, n_y}(x, y) = \langle x, y|n_x, n_y\rangle = \langle x|n_x\rangle \langle y|n_y\rangle = \phi_{n_x}(x)\phi_{n_y}(y) \quad (5.9)$$

et les énergies propres associées sont les

$$E_{n_x, n_y} = \hbar\omega \left(n_x + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega \left(n_y + \frac{1}{2} \right)$$

soit alors

$$E_n = \hbar\omega(n + 1) \quad (5.10)$$

Démonstration. Les états propres proviennent du raisonnement précédent. Pour les énergies propres, il suffit de réinjecter la fonction d'onde dans l'équation $\widehat{H}\phi_{n_x, n_y}(x, y) = E_{n_x, n_y}\phi_{n_x, n_y}(x, y)$ et d'utiliser le fait que ϕ_{n_x} est constante pour \widehat{H}_y et est fonction d'onde propre pour \widehat{H}_x associée à l'énergie propre $\hbar\omega(n_x + \frac{1}{2})$ et réciproquement. En notant $n_x + n_y = n$, nous obtenons la dernière relation. \square

Remarque 5.2.2. Remarquons que nous avons ici considéré que les deux oscillateurs harmoniques avaient la même pulsation, il n'y a pas de raison que ce soit le cas. Si nous considérons désormais deux pulsations ω_x et ω_y , refaire le calcul donne les nouvelles énergies propres

$$E_{n_x, n_y} = \hbar\omega_x \left(n_x + \frac{1}{2}\right) + \hbar\omega_y \left(n_y + \frac{1}{2}\right) \quad (5.11)$$

En tant qu'exercice il peut être intéressant de refaire le raisonnement pour un oscillateur harmonique 3D. Le raisonnement est le même et si les pulsations selon les trois dimensions sont les mêmes les énergies propres seront :

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{3}{2}\right) \quad (5.12)$$

5.3 Des exercices d'application

Dans cette partie, nous montrons l'importance des opérateurs de création et d'annihilation au travers d'exercices.

Exercices :

1. Calculer $\langle \widehat{x} \rangle_n$ et $\langle \widehat{p} \rangle_n$
2. Calculer $\langle \widehat{x}^2 \rangle_n$ et $\langle \widehat{p}^2 \rangle_n$
3. Pour des oscillateurs harmoniques 2D et 3D, calculer le degré de dégénérescence de chaque énergie.

Solutions :

Rappelons premièrement que $\langle A \rangle_\psi = \langle \psi | \widehat{A} | \psi \rangle$.

Ainsi, il n'est pas facile de calculer telles quelles les quantités demandées car les $|n\rangle$ n'ont pas de relations directes avec les opérateurs position et impulsion. Mais nous pouvons exprimer ces deux opérateurs en fonction des opérateurs de création et d'annihilation dont nous connaissons l'action sur les $|n\rangle$.

$$\widehat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{\widehat{a} + \widehat{a}^\dagger}{\sqrt{2}} \quad \text{et} \quad \widehat{p} = \sqrt{m\omega\hbar} \frac{\widehat{a} - \widehat{a}^\dagger}{i\sqrt{2}} \quad (5.13)$$

1.

$$\begin{aligned} \langle x \rangle_n &= \langle n | \widehat{x} | n \rangle \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle n | (\widehat{a} + \widehat{a}^\dagger) | n \rangle \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\langle n | \widehat{a} | n \rangle + \langle n | \widehat{a}^\dagger | n \rangle) \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{n} \langle n | n-1 \rangle + \sqrt{n+1} \langle n | n+1 \rangle) \\ &= 0 \end{aligned}$$

De la même manière nous pourrions montrer que $\langle \hat{p} \rangle_n = 0$. Ces résultats paraissent logiques car nous avons choisi un potentiel symétrique et centré en $x = 0$.

2. La méthode est la même, il faut juste garder à l'esprit que \hat{a} et \hat{a}^\dagger ne commutent pas et que nous ne pouvons pas appliquer directement une identité remarquable. Par exemple :

$$\begin{aligned} \langle \hat{p}^2 \rangle_n &= -\frac{m\omega\hbar}{2} \langle n | (\hat{a}^2 + (\hat{a}^\dagger)^2 - \hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a}) | n \rangle \\ &= \frac{m\omega\hbar}{2} (\langle n | \hat{a}\hat{a}^\dagger | n \rangle + \langle n | \hat{a}^\dagger\hat{a} | n \rangle) \\ &= \frac{2n+1}{2} m\hbar\omega \end{aligned}$$

De la même manière on pourrait calculer $\langle \hat{x}^2 \rangle_n = \frac{2n+1}{2} \frac{\hbar}{m\omega}$

3. Commençons par le cas 2D.

Comprenons déjà qu'il y a bien dégénérescence. En effet, les énergies s'écrivent $E_n = \hbar\omega(n+1) = \hbar\omega(n_x + n_y + 1)$. Ainsi, tous les couples (n_x, n_y) qui vérifient $n_x + n_y = n$ correspondent à la même énergie. Il suffit alors de dénombrer ces couples. Lorsque l'on choisit n_x , n_y est automatiquement fixé par la condition $n_x + n_y = n$. Comme il y a $n+1$ choix possibles de n_x (entre 0 et n), la dégénérescence vaut $g_n = n+1$.

Pour le cas 3D, le dénombrement est à peine plus compliqué, la condition devient $n_x + n_y + n_z = n$. A n_x fixé, n_y peut encore varier entre 0 et $n - n_x$, puis à n_x et n_y fixés, il n'y a qu'un seul n_z possible. Il vient alors

$$g_n = \sum_{n_x=0}^n \sum_{n_y=0}^{n-n_x} 1 \quad (5.14)$$

$$= \sum_{n_x=0}^n (n - n_x + 1) \quad (5.15)$$

$$= (n+1)(n+1) - \frac{n(n+1)}{2} \quad (5.16)$$

$$= \frac{1}{2}(n+2)(n+1) \quad (5.17)$$

6 Théorie des perturbations

Dans ce chapitre nous n'introduisons pas de nouvel hamiltonien mais plutôt une manière de trouver les états propres et énergies propres lorsque une petite perturbation est ajoutée à un hamiltonien connu. Considérons un potentiel $V(x)$, symétrique en x et que l'on peut développer en série entière. L'hamiltonien du système sera alors de la forme

$$\widehat{H} = \frac{\widehat{p}^2}{2m} + \alpha \widehat{x}^2 + \beta \widehat{x}^4 + \dots \quad (6.1)$$

En considérant que les termes d'ordre supérieur à 2 sont très faibles, on retrouve *presque* l'hamiltonien de l'oscillateur harmonique que nous savons résoudre exactement. Le but est alors de trouver les nouvelles énergies et états propres dus à cette perturbation.

6.1 Principe

On se place dans un cas plus général que ce qui a été présenté dans l'introduction précédente et on écrit

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \widehat{W} \quad (6.2)$$

Où \widehat{W} représente une perturbation alors très faible (en valeurs propres) devant \widehat{H}_0 . Supposons que l'on connaisse exactement les états propres et énergies propres de \widehat{H}_0 .

Considérons dans un premier temps qu'ils soient non dégénérés, on les note $|\phi_n^{(0)}\rangle$ et $\epsilon_n^{(0)}$. Nous avons alors les propriétés suivantes que l'on ne démontrera pas ici :

Propriété 6.1.1. Les nouvelles énergies propres sont données par

$$\epsilon_j \simeq \epsilon_j^{(0)} + \langle \phi_j^{(0)} | \widehat{W} | \phi_j^{(0)} \rangle + \sum_{k \neq j} \frac{|\langle \phi_j^{(0)} | \widehat{W} | \phi_k^{(0)} \rangle|^2}{\epsilon_j^{(0)} - \epsilon_k^{(0)}} \quad (6.3)$$

et sont associées aux états propres

$$|\phi_j\rangle \simeq |\phi_j^{(0)}\rangle + \sum_{k \neq j} \frac{\langle \phi_k^{(0)} | \widehat{W} | \phi_j^{(0)} \rangle}{\epsilon_j^{(0)} - \epsilon_k^{(0)}} |\phi_k^{(0)}\rangle \quad (6.4)$$

à l'ordre 2 en énergie et à l'ordre 1 en état (l'ordre 2 en état est beaucoup trop compliqué pour que l'on souhaite l'utiliser).

Remarque 6.1.2. Deux remarques importantes suite à ce premier point :

1. \widehat{H} reste un hamiltonien ce qui impose que $\widehat{W}^\dagger = \widehat{W}$ (cette relation peut être utile parfois!)
2. Lorsque l'on se place en dimension finie et que les opérateurs \widehat{H}_0 et \widehat{W} sont mis sous forme matricielle dans une base propre pour \widehat{H}_0 , alors \widehat{H}_0 est diagonale et $\langle \phi_j^{(0)} | \widehat{W} | \phi_k^{(0)} \rangle$ correspond juste au coefficient ligne j et colonne k de la matrice qui représente \widehat{W}

Le cas dégénéré se traite différemment mais n'est pas plus dur et l'on n'exprimera seulement la manière de calculer les nouvelles énergies propres. Si la propriété suivante n'est pas comprise, ne paniquez pas, les exercices vous permettront de comprendre la méthode à employer.

Propriété 6.1.3. Dans le cas où une énergie propre est dégénérée, nous restreignons les opérateurs à l'espace de dégénérescence par

$$\widehat{H}_g = \widehat{H}_{0_g} + \widehat{W}_g$$

et une bonne approximation des nouvelles valeurs propres est de calculer les valeurs propres de ce nouvel opérateur.

Une application précise de ces formules sera faite dans les exercices.

6.2 Exercice d'application

Considérons un système dans tel que la dimension de \mathcal{H} soit 3. (3 états propres possibles pour \widehat{H}_0)

On peut alors écrire $\widehat{H}_0 = \begin{pmatrix} \epsilon_0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_1 \end{pmatrix}$ et on y ajoute une perturbation de la forme : $\widehat{W} = \begin{pmatrix} 0 & W_{12} & W_{13} \\ W_{21} & 0 & W_{23} \\ W_{31} & W_{32} & W_{33} \end{pmatrix}$ Considérons en outre que $\epsilon_0 < \epsilon_1$.

Questions :

1. Donner la nouvelle énergie ϵ'_1 au premier ordre de la théorie des perturbations.
2. Remarquer que l'état d'énergie ϵ_0 non perturbé est dégénéré et écrire l'hamiltonien dans l'espace de dégénérescence.
3. Remarquer que \widehat{W} est une observable physique et en déduire une condition sur les coefficients de l'opérateur \widehat{W}_g restreint au sous-espace dégénéré.
4. Conclure sur les nouvelles énergies ϵ'_0 perturbées. Montrer que l'état fondamental n'est plus dégénéré. On dit qu'il y a levée de dégénérescence.

Solution :

1. Remarquons que le vecteur propre associé à ϵ_1 est $\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$. On a alors par la théorie des perturbations au premier ordre :

$$\epsilon'_1 \simeq \epsilon_1 + (0 \ 0 \ 1) \widehat{W} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \epsilon_1 + W_{33}$$

2. L'énergie ϵ_0 est dégénérée et admet pour kets propres les vecteurs $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ et $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$. L'hamiltonien dans l'espace dégénéré associé est alors :

$$\widehat{H}_g = \widehat{H}_{0_g} + \widehat{W}_g = \begin{pmatrix} \epsilon_0 & W_{12} \\ W_{21} & \epsilon_0 \end{pmatrix} \quad (6.5)$$

3. Comme \widehat{W} est une observable physique, elle est hermitienne donc en particulier \widehat{W}_g l'est aussi. En détaillant la condition $\widehat{W}_g^\dagger = \widehat{W}_g$ on obtient

$$W_{12}^* = W_{21}$$

4. La théorie des perturbations nous indique que les nouvelles énergies propres sont les valeurs propres de l'hamiltonien \widehat{H}_g . Son polynôme caractéristique est

$$\begin{aligned} \det(X\mathbb{I}_2 - \widehat{H}_g) &= (X - \epsilon_0)^2 - W_{21}W_{12} \\ &= (X - \epsilon_0)^2 - W_{12}^*W_{12} \\ &= (X - \epsilon_0)^2 - |W_{12}|^2 \\ &= (X - \epsilon_0 - |W_{12}|)(X - \epsilon_0 + |W_{12}|) \end{aligned}$$

Les nouvelles énergies propres sont alors

$$\epsilon_{0\pm} = \epsilon_0 \pm |W_{12}|$$

Le nouvel état fondamental est alors d'énergie $\epsilon_0 - |W_{12}|$ et n'est plus dégénéré.

7 Systèmes rotatifs, moments cinétiques et spin

En mécanique classique on rencontre des systèmes purement rotatifs dont l'énergie est donné par $E = \frac{L^2}{2I}$ avec L le vecteur du moment cinétique et I le moment d'inertie. Après notre processus de quantification, l'hamiltonien associé devient

$$\boxed{\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I}} \quad (7.1)$$

Il est donc important d'étudier le moment cinétique.

7.1 Opérateurs du moment cinétique

Classiquement le moment cinétique orbital est défini par

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$

C'est donc naturellement que nous définissons les opérateurs du moment cinétique par

Définition 7.1.1 (Moment cinétique classique). On définit les opérateurs classiques du moment cinétique d'une particule par

$$\begin{cases} \widehat{L}_x &= \widehat{y}\widehat{p}_z - \widehat{z}\widehat{p}_y \\ \widehat{L}_y &= \widehat{z}\widehat{p}_x - \widehat{x}\widehat{p}_z \\ \widehat{L}_z &= \widehat{x}\widehat{p}_y - \widehat{y}\widehat{p}_x \end{cases}$$

et on définit le moment cinétique au carré

$$\widehat{L}^2 = \widehat{L}_x^2 + \widehat{L}_y^2 + \widehat{L}_z^2 \quad (7.2)$$

Ces différents opérateurs ne commutent pas tous :

Propriété 7.1.2. Nous avons

$$[\widehat{L}_x, \widehat{L}_y] = i\hbar\widehat{L}_z \quad (7.3)$$

et cette relation reste valable par permutation circulaire $x \rightarrow y \rightarrow z$ et nous avons de plus

$$[\widehat{L}^2, \widehat{L}_i] = 0 \quad (7.4)$$

pour $i \in \{x, y, z\}$.

Ces relations montrent en particulier que \widehat{L}^2 et \widehat{L}_z commutent et donc qu'ils admettent une base de vecteur propres communs. Des manipulations algébriques semblables à celles effectuées pour l'oscillateur harmonique, et que nous ne détaillons pas ici, nous donnent la propriété :

Propriété 7.1.3. $\{\widehat{L}^2, \widehat{L}_z\}$ forment un E.C.O.C dont les kets propres seront notés $|l, m_l\rangle$ avec $l \in \mathbb{N}$ et $m_l \in \{-l, -l+1, \dots, l-1, l\}$ et vérifient les relations :

$$\begin{cases} \widehat{L}^2 |l, m_l\rangle &= l(l+1)\hbar^2 |l, m_l\rangle \\ \widehat{L}_z |l, m_l\rangle &= m_l\hbar |l, m_l\rangle \end{cases}$$

l quantifie la norme du moment cinétique et m_l sa projection sur l'axe z ;

Comme classiquement le moment cinétique que, quand nous l'écrivons en base sphérique, n'influe que sur les coordonnées (θ, φ) , nous pouvons donc définir une sorte de fonction d'onde comme pour l'oscillateur harmonique :

Définition 7.1.4. On définit les fonctions d'onde associées aux kets $|l, m_l\rangle$ par

$$Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = \langle \theta, \varphi | l, m_l \rangle \quad (7.5)$$

On les appelle les harmoniques sphériques et elles sont tabulées.

Cette définition est moins propre car nous n'avons pas défini la base $|\theta, \varphi\rangle$. En réalité elle ne nous servira pas et seule la notation de $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ sera réutilisée pour l'atome hydrogénoïde, c'est l'unique raison pour laquelle elle est introduite ici.

7.2 Le spin

Les expériences (par exemple Stern et Gerlach) et la théorie quantique des champs prévoient un moment cinétique intrinsèque aux particules. Il ressemble en presque tout point au moment cinétique classique, seul son couplage avec le champ magnétique et les valeurs propres associées à sa norme au carré sont différents.

Définition 7.2.1 (Moment cinétique de spin). Comme pour le moment cinétique classique on définit 3 opérateurs de spin $\widehat{S}_x, \widehat{S}_y, \widehat{S}_z$ et l'opérateur de la norme du spin au carré :

$$\widehat{S}^2 = \widehat{S}_x^2 + \widehat{S}_y^2 + \widehat{S}_z^2 \quad (7.6)$$

De la même manière que pour les moments cinétiques classiques nous pouvons trouver les valeurs propres de ces opérateurs. On considère alors ici un système qui n'est pas en rotation et dont seul le spin peut changer.

Définition 7.2.2. $\{\widehat{S}^2, \widehat{S}_z\}$ forment un E.C.O.C dont les kets propres seront notés $|s, m_s\rangle$ avec $s \in \frac{1}{2}\mathbb{N}$ et $m_s \in \{-s, -s+1, \dots, s-1, s\}$ et vérifient les relations :

$$\begin{cases} \widehat{S}^2 |s, m_s\rangle &= s(s+1)\hbar^2 |s, m_s\rangle \\ \widehat{S}_z |s, m_s\rangle &= m_s \hbar |s, m_s\rangle \end{cases}$$

En réalité, pour des particules élémentaires le spin s est fixé et l'on note les états seulement $|m_s\rangle$ (voir cas de l'électron plus loin). Sont alors définis deux groupes de particules :

- Si s est demi entier, la particule est un fermion
- Si s est entier, la particule est un boson

Les fermions et bosons ont des propriétés différentes pour leur fonction d'onde qui donnent naissance au principe d'exclusion de Pauli.

Propriété 7.2.3 (Théorème spin-statistique). On considère un ensemble de n particules. Pour un hamiltonien quelconque, l'état du système est défini par une fonction d'onde

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$$

- Si les N particules sont des bosons alors la fonction d'onde est totalement symétrique, c'est à dire

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_n) = \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_n) \quad (7.7)$$

- Si les N particules sont des fermions alors la fonction d'onde est totalement antisymétrique, c'est à dire

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_n) = -\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_n) \quad (7.8)$$

Démonstration. La preuve de ça, ici ? ! Vous êtes fous, bien trop compliquée. \square

Cette dernière propriété des fermions donne naissance au principe d'exclusion de Pauli.

Propriété 7.2.4 (Principe d'exclusion de Pauli). Dans un système de N fermions, deux fermions ne peuvent pas occuper le même état quantique.

Démonstration. Considérons que deux fermions sont dans le même état quantique, alors

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_n) = -\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_n)$$

D'où la fonction d'onde est identiquement nulle, ce qui n'est pas possible. \square

7.3 Etude du spin de l'électron

Bien souvent, le spin d'une particule est en réalité fixé (ce n'est pas toujours le cas quand on combine ensemble plusieurs particules comme on le verra dans un exercice d'application). Ainsi le nombre quantique s n'est pas d'un réel intérêt car il est fixé et seul m_s possède un degré de liberté.

Ici nous nous concentrons sur l'électron dont le spin s est fixé et vaut $s = 1/2$ (en particulier l'électron est un fermion).

Si l'on ne considère que le spin de l'électron, il n'y a que deux états correspondant à $m_s = \pm \frac{1}{2}$ que l'on va noter $|\uparrow\rangle$ (spin up, $m_s = 1/2$) et $|\downarrow\rangle$ (spin down, $m_s = -1/2$). L'espace de Hilbert \mathcal{H} considéré est alors de dimension 2 et on peut l'identifier à \mathbb{R}^2 , on écrira alors :

$$|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Sous cette représentation les opérateurs de spin prennent alors la forme matricielle :

$$\widehat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \widehat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \widehat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (7.9)$$

Les trois matrices sont appelées matrices de Pauli.

De sorte que les relations de commutations soient bien vérifiées et que les kets up et down soient bien propres pour \widehat{S}_z .

Nous remarquons que l'on peut facilement rajouter une rotation classique à cet électron en notant simplement que $\{\widehat{L}^2, \widehat{L}_z, \widehat{S}_z\}$ forme bien un E.C.O.C dont on notera les kets propres $|l, m_l, m_s\rangle$. Toutefois dans ce cas, les notations matricielles précédentes ne sont évidemment plus valables car $\dim \mathcal{H} \neq 2$.

7.4 Couplage au champ magnétique

Une propriété importante du moment cinétique est son couplage avec le champ magnétique. En effet, une particule chargée avec un moment cinétique va engendrer un moment magnétique qui peut se coupler avec le champ magnétique \vec{B} présent. On peut retrouver ce résultat par un petit calcul (dont la rigueur ne sera pas la plus grande). Considérons un atome d'hydrogène par exemple où l'on décrirait classiquement l'électron comme étant en train de tourner autour du noyau (voir Figure 2).

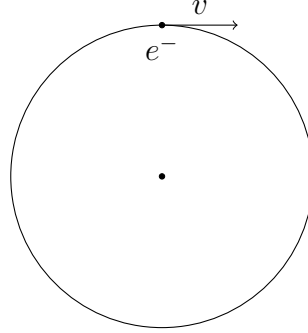


FIGURE 2 – Modèle classique de l'atome d'hydrogène

L'électron tournant de charge $-e$ produit alors une boucle de courant qui engendre un moment magnétique $\vec{\mu}$. Le surplus d'énergie engendré par le couplage entre le champ magnétique et le moment magnétique est $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$. Il reste alors à déterminer $\vec{\mu}$.

Supposons que l'électron tourne sur une orbite circulaire de rayon r , le courant de la boucle est alors $I = \frac{-ev}{2\pi r}$ avec v la vitesse de l'électron. Le moment magnétique engendré est alors $\mu = IS = \frac{-ev}{2\pi r} \times \pi r^2$. Puis en remarquant que $L = mrv$, on obtient le fameux

$$-\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\gamma \vec{L} \cdot \vec{B}$$

(on notera que le calcul n'est pas rigoureux car il fait alterner des vecteurs et leur norme, c'est surtout une manière de retrouver très rapidement la valeur de γ).

Puis en ajoutant simplement des chapeaux sur les opérateurs on obtient :

$$\boxed{\hat{H} = -\gamma \hat{\vec{L}} \cdot \vec{B}} \quad (7.10)$$

avec $\hat{\vec{L}} = \hat{L}_x \hat{e}_x + \hat{L}_y \hat{e}_y + \hat{L}_z \hat{e}_z$ (une manière de condenser l'écriture) et où $\gamma = \frac{q}{2m}$ est le rapport gyromagnétique de la particule considérée. L'opérateur $\hat{\vec{M}} = \gamma \hat{\vec{L}}$ est l'opérateur moment magnétique.

Considérons par exemple $\vec{B} = B \hat{e}_z$ avec $B > 0$. L'hamiltonien devient

$$\hat{H} = -\gamma B \hat{L}_z$$

Connaissant les valeurs propres de \hat{L}_z , nous pouvons alors trouver les énergies associées.

Toutefois, nous avons omis de considérer le moment cinétique intrinsèque de spin, qui peut aussi se coupler au champ magnétique, cependant, la théorie quantique des champs montrent qu'il se couple légèrement différemment et alors l'hamiltonien se met sous la forme

$$\boxed{\hat{H} = -g\gamma \hat{\vec{S}} \cdot \vec{B}} \quad (7.11)$$

Avec g , le facteur de Landé, une constante qui dépend de la particule considérée. On a $g \simeq 2$ pour un électron.

Pour comprendre le comportement du spin en présence d'un champ magnétique, considérons un électron immobile dans un champ magnétique uniforme $\vec{B} = B\hat{e}_z$ avec $B > 0$. L'hamiltonien du problème est alors :

$$\hat{H} = \frac{e}{2m} B g \hat{S}_z \quad (7.12)$$

Ainsi pour minimiser leur énergie, les électrons ont tendance à anti-aligner leur spin avec le champ magnétique ($m_s = -1/2$ est favorable énergétiquement). Nous étudierons plus précisément ces interactions en mécanique statistique.

Exercice :

Pour une particule de spin $3/2$, un champ magnétique $\vec{B} = B\hat{e}_z$ uniforme, quelles sont les énergies possibles en fonction de γ, g, m ?

Solution :

Nous avons alors $s = 3/2$ puis $m_s \in \{-3/2, -1/2, 1/2, 3/2\}$ d'où les énergies possibles $E = -\gamma B g \hbar m_s$.

8 Atome hydrogénéoïde

"When it comes to atoms, language can be used only as in poetry. The poet, too, is not nearly so concerned with describing facts as with creating images."

-Niels Bohr

Considérons maintenant un problème plus concret et global. Un unique électron de charge $-e$ est en orbite autour d'un noyau, considéré ponctuel, de charge $+Ze$. L'hamiltonien du problème est alors

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}_Z^2}{2M_Z} + \frac{\hat{p}_e^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\hat{r}_e - \hat{R}_Z|} \quad (8.1)$$

Les deux premiers termes correspondent à l'énergie cinétique du noyau et de l'électron respectivement, et le dernier à l'interaction coulombienne entre les deux. Nous allons résoudre ce problème comme serait résolu classiquement un problème à deux corps.

8.1 Résolution du problème à deux corps

Introduisons les nouvelles variables de position et d'impulsion correspondant aux coordonnées relatives et aux coordonnées du centre de masse.

$$\begin{cases} \hat{r} &= \hat{r}_e - \hat{R}_Z \\ \hat{R} &= \frac{m_e \hat{r}_e + M_Z \hat{R}_Z}{m_e + M_Z} \\ \hat{P} &= \hat{p}_e + \hat{P}_Z \\ \hat{p} &= \frac{M_Z \hat{p}_e - m_e \hat{P}_Z}{m_e + M_Z} \end{cases}$$

Ainsi que les masses totale et réduite :

$$\begin{cases} m &= \frac{m_e M_Z}{m_e + M_Z} \\ M &= m_e + M_Z \end{cases}$$

Ces nouvelles variables permettent de découpler le problème en l'étude du mouvement d'ensemble du système et du mouvement relatif. On se ramène alors au cas du mouvement d'une seule particule.

Et une série de calculs nous indique alors que

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2M} + \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \hat{r}} \quad (8.2)$$

En réalité, \hat{p} et \hat{r} sont très proches de l'impulsion et de la position réelles de l'électron car le noyau est beaucoup plus lourd. Ainsi, on peut supposer qu'ils représentent bien le mouvement de l'électron. En se plaçant alors dans le référentiel du centre de masse on a $\hat{P} = 0$ et on cherche alors les fonctions d'onde propres de la forme $\psi_e(\vec{r})$ associées à des énergies propres ϵ_e pour l'électron. En remarquant que

$$\hat{p}^2 = -\frac{\hbar^2}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{L}^2}{r^2} \quad (8.3)$$

qui vient de l'expression du gradient sphérique, on peut réécrire l'équation d'onde stationnaire sur la fonction d'onde pour l'électron

$$\frac{1}{2m} \left(-\frac{\hbar^2}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\widehat{L}^2}{r^2} \right) \psi_e(\vec{r}) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi_e(\vec{r}) = \epsilon_e \psi_e(\vec{r}) \quad (8.4)$$

D'où l'hamiltonien considéré pour cette équation :

$$\widehat{H}_e = \frac{1}{2m} \left(-\frac{\hbar^2}{r} \widehat{\partial}_r^2 r + \frac{\widehat{L}^2}{r^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (8.5)$$

Nous avons alors $[\widehat{H}, \widehat{L}^2] = 0$ (en effet, \widehat{L}^2 n'a une action que sur les angles (θ, φ)). D'où, en utilisant encore une fois le lemme le plus important, $\psi_e(\vec{r}) \propto Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ (les Y_{lm_l} ont été définis en (7.5) comme les fonctions propres pour \widehat{L}^2) pour $l \in \mathbb{N}$ et $|m_l| \leq l$ puis

$$\psi_e(\vec{r}) = R(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \quad (8.6)$$

Puis en réinjectant dans l'équation, en utilisant l'action de \widehat{L}^2 (en oubliant pas que \widehat{r} et $\widehat{\partial}_r^2$ n'ont pas d'influence sur Y_{lm_l}) nous obtenons la nouvelle équation :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rR(r)) + V_l(r)R(r) = \epsilon_e R(r) \quad (8.7)$$

où l'on a introduit le potentiel effectif $V_l(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$.

En faisant la substitution $P(r) = rR(r)$, nous pourrions résoudre cette équation mais cela ne sera pas fait ici.

Lors de la résolution, pour l, m_l fixés nous trouvons plusieurs R qui conviennent et que l'on indexe par un entier n . La résolution nous indique aussi que l'on a forcément $n > l$. On obtient plus généralement le résultats suivant :

Propriété 8.1.1 (Atome hydrogénoïde). $\{\widehat{H}, \widehat{L}^2, \widehat{L}_z, \widehat{S}_z\}$ forment un E.C.O.C du problème de l'atome d'hydrogénoïde. Ainsi les kets propres peuvent être notés

$$|n, l, m_l, m_s\rangle \text{ avec } n \in \mathbb{N}^*, \quad l \leq n-1, \quad m_l \in \{-l, -l+1, \dots, l-1, l\} \quad m_s = \pm 1/2 \quad (8.8)$$

De plus,

$$\langle n, l, m_l, m_s | \widehat{H} | n, l, m_l, m_s \rangle = -R \left(\frac{Z}{n} \right)^2 = -13,6 \left(\frac{Z}{n} \right)^2 \text{ eV} \quad (8.9)$$

avec $R = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2}$ la constante de Rydberg donnée en eV.

Notons alors que $E_H = -13,6 \text{ eV}$ est l'énergie fondamentale pour l'électron de l'atome d'hydrogène.

Une dernière propriété qui permet de garder en tête l'étendue de la position possible de l'électron :

Propriété 8.1.2. L'état fondamental de l'électron (sans considérer son spin) est $|1, 0, 0\rangle$ dont la fonction d'onde est définie par

$$\phi_0(\vec{r}) = \langle r, \theta, \varphi | 1, 0, 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \quad (8.10)$$

où $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$ est le rayon de Bohr.

8.2 Quelques exercices d'application

Exercice 1 :

Combien d'états quantiques y a-t-il pour n fixé ?

Exercice 2 :

On considère un système électron/positron. La démonstration précédente appliquée à ce système permet de montrer que l'on se réduit à un problème à une seule particule avec les mêmes caractéristiques qu'un électron seul. Toutefois ce système peut prendre les valeurs de spin $s = 0$ et $s = 1$. Combien y a-t-il alors d'états quantiques à n fixé ?

Exercice 3 :

On mesure que le moment cinétique de l'électron vaut $|L| = 2\hbar\sqrt{3}$. Combien y a-t-il d'états compatibles ?

Solution 1 :

A chaque n on a $n - 1$ nombres l possibles pour lesquels il y a $2l + 1$ nombres m_l possibles. En prenant compte du spin le nombre d'états est alors

$$2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2n^2$$

Solution 2 :

En ne prenant pas en compte le spin, le système peut être dans n^2 états (comme à l'exercice précédent). Si on prend compte du spin, dans l'état $s = 0$, on a forcément $m_s = 0$ donc un seul état et dans l'état $s = 1$ on a $m_s \in \{-1, 0, 1\}$ soit 3 états. Au total nous avons alors $4n^2$ états possibles.

Solution 3 :

On sait que lors d'une mesure $L^2 = l(l+1)\hbar^2$ forcément. D'où $2\hbar\sqrt{3} = \hbar\sqrt{l(l+1)} \implies l = 3$. Lorsque $l = 3$, m_l peut prendre $2l+1 = 7$ valeurs. En n'oubliant pas un facteur 2 lié au spin que peut prendre l'électron, il y a 14 états possibles.

8.3 Plus d'électrons et la méthode variationnelle

Dans cette dernière section sur la physique quantique, nous détaillons une approche pour approcher l'énergie de l'état fondamental et la fonction d'onde de l'état fondamental.

Plaçons-nous avec un hamiltonien \hat{H} quelconque. Notons $|\phi_n\rangle$ et ϵ_n ses kets et énergies rangées par ordre croissant. Rappelons que les kets propres forment une base orthonormale de \mathcal{H} . Nous rappelons que nous n'avons pas accès à ces quantités et que leur introduction ne sert que pour la démonstration de la propriété suivante.

Ayant déjà de bonnes bases de mécanique quantique, et à la vue de \hat{H} notre intuition nous fait sentir que l'état fondamental va appartenir à une classe de kets $\{|\psi_s\rangle\}_s$ (on comprendra comment trouver cette classe dans l'exemple). En général, cette méthode est appliquée numériquement et fonctionne très bien même avec une classe

de fonctions très large au départ. Comment savoir quel $|\psi_s\rangle$ choisir ? Nous allons nous appuyer sur la propriété suivante

Propriété 8.3.1. Pour tout ket $|\psi_s\rangle$ on a

$$\langle \hat{H} \rangle_{\psi_s} = \langle \psi_s | \hat{H} | \psi_s \rangle \geq \epsilon_0 \quad (8.11)$$

Démonstration. La démonstration est assez simple, écrivons d'abord

$$|\psi_s\rangle = \sum_n a_n |\phi_n\rangle$$

Notons que $\langle \psi_s | \psi_s \rangle = 1$ implique que $\sum_n |a_n|^2 = 1$.

Puis calculons alors

$$\begin{aligned} \langle \psi_s | \hat{H} | \psi_s \rangle &= \sum_{k,n} a_k^* a_n \langle \phi_k | \hat{H} | \phi_n \rangle \\ &= \sum_{k,n} a_k^* a_n \langle \phi_k | \epsilon_n | \phi_n \rangle \\ &= \sum_{k,n} a_k^* a_n \epsilon_n \langle \phi_k | \phi_n \rangle \\ &= \sum_{k,n} a_k^* a_n \epsilon_n \delta_{n,k} \\ &= \sum_n |a_n|^2 \epsilon_n \\ &\geq \epsilon_0 \sum_n |a_n|^2 = \epsilon_0 \end{aligned}$$

□

Ainsi il faut choisir $|\psi_s\rangle$ qui minimise $\langle \psi_s | \hat{H} | \psi_s \rangle$ et nous obtiendrons alors une approximation de l'énergie fondamentale et du ket associé.

Exercice d'application :

On considère un atome d'hélium avec alors $2e^-$. Ecrire l'hamiltonien du problème (on considère le noyau fixe). Proposer une classe de fonctions pour la fonction d'onde de l'état fondamental. Justifier. Expliquer alors comment résoudre le problème.

Solution :

L'hamiltonien en considérant le noyau fixe s'écrit :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\hat{r}_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\hat{r}_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\hat{r}_2 - \hat{r}_1|} \quad (8.12)$$

Où les indices 1 et 2 font référence aux 2 électrons et le dernier terme est le terme d'interaction entre les deux électrons.

Pour un atome d'hélium on a $Z = 2$. On aimerait beaucoup écrire pour la fonction d'onde

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_0(\vec{r}_1)\phi_0(\vec{r}_2) \quad (8.13)$$

Avec ϕ_0 l'état fondamental trouvé pour l'atome hydrogénoïde. Toutefois, cela n'est vrai que s'il n'y a pas d'interaction entre les électrons.

En réfléchissant physiquement, nous nous rendons compte que du point de vue d'un seul électron, l'autre électron vient seulement diminuer la charge Z du noyau (on parle d'écrantage) en une charge Z' que nous pouvons chercher à déterminer. Choisissons donc la classe de fonctions

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z'}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Z'}{a_0} r_1} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z'}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Z'}{a_0} r_2} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z'}{a_0} \right)^3 e^{-\frac{Z'(r_1+r_2)}{a_0}} \quad (8.14)$$

(On se souvient que la fonction d'onde devrait être antisymétrique, on l'antisymétrise en général par le spin mais on ne détaillera pas ce phénomène ici)

Il suffit alors maintenant de calculer $\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle$, de dériver pour trouver le Z' minimisant l'énergie et ainsi d'obtenir l'énergie fondamentale et la fonction d'onde associée. Le calcul n'est pas évident cependant car il invoque des intégrales de la forme

$$\int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)^* \hat{H} \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

qui peuvent s'avérer non triviales.

9 Des processus élémentaires aux phénomènes collectifs, la physique statistique

"It is the mark of a truly intelligent person to be moved by statistics"

-George Bernard Shaw

9.1 Fondements

Jusqu'ici nous avons étudié exclusivement des phénomènes microscopiques avec peu de particules. Toutefois, ce qui peut être intéressant est de comprendre le comportement macroscopique d'un grand nombre de particules N . La chose n'est en réalité pas aisée. En effet, si nous regardons le phénomène d'un point de vue classique l'état du système à un instant t est décrit par un vecteur de dimension $6N$:

$$\Gamma(\vec{t}) = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) \quad (9.1)$$

Et il devient totalement impossible de résoudre les équations de la mécanique sur ces N particules ! Un tel état est appelé microétat du système et on retiendra :

$$\boxed{\text{Microétat} \longleftrightarrow \vec{\Gamma}} \quad (9.2)$$

Ici nous avons utilisé des états définis classiquement, mais la mécanique quantique nous apprend que les particules ne sont pas localisées et qu'il n'est pas toujours pertinent de définir une particule par sa position et son impulsion. L'état peut aussi alors être défini quantiquement par un ket, par exemple en considérant un système de N électrons dont nous étudions seulement le spin (nous reviendrons sur cet exemple dans les applications) un état peut être

$$|\uparrow, \uparrow, \downarrow, \dots, \downarrow\rangle \quad (9.3)$$

En quantique :

$$\boxed{\text{Microétat} \longleftrightarrow |\rangle \in \mathcal{H}} \quad (9.4)$$

Remarquons que le nombre de microétats est ici fini et vaut 2^N .

Comme défendu plus haut, ce qui nous intéresse réellement dans un système avec un grand nombre de particules ce sont ses caractéristiques macroscopiques (énergie, température, pression, ...). Soit alors une quantité (on fait le lien avec l'observable physique de la mécanique quantique) \mathcal{A} , caractéristique macroscopique du système. La valeur de \mathcal{A} dépend du vecteur $\vec{\Gamma}$. Il y a deux manières de considérer la moyenne de \mathcal{A} .

En faisant le lien avec la mécanique quantique, on peut calculer sa moyenne statistique sur les états que peut occuper le système :

$$A^* = \sum_l P_l \langle \hat{\mathcal{A}} \rangle_l \quad (9.5)$$

$$= \int d^3\vec{\Gamma} \rho(\vec{\Gamma}) \mathcal{A}_{\vec{\Gamma}} \quad (9.6)$$

(la première égalité étant considérée dans le cas quantique et la deuxième dans le cas classique). P_l désigne la probabilité d'être dans l'état l et $\rho(\vec{\Gamma})$ est la densité de

probabilité de l'espace des phases.

Ou alors nous pouvons calculer sa moyenne temporelle :

$$\bar{A}_{\mathcal{T}} = \frac{1}{\mathcal{T}} \int_t^{t+\mathcal{T}} dt' \mathcal{A}(\vec{\Gamma}(t')) \quad (9.7)$$

C'est en général cette dernière expression qui nous intéresse beaucoup plus pour déterminer les caractéristiques du système.

En pratique, et l'on ne sait le démontrer que dans des cas simples, on fait l'hypothèse ergodique dont l'idée est de dire que les processus étant tellement chaotiques que sur un intervalle de temps de taille \mathcal{T} tendant vers l'infini, le système va passer dans tous les états $\vec{\Gamma}$ et restera dans chaque état une durée $\tau_{\vec{\Gamma}} = \mathcal{T} \rho(\vec{\Gamma})$. L'hypothèse ergodique nous amène donc à écrire :

$$\lim_{\mathcal{T} \rightarrow \infty} \bar{A}_{\mathcal{T}} \simeq A^* \quad (9.8)$$

C'est la raison pour laquelle on n'étudiera que A^* .

Ainsi pour toute quantité \mathcal{A} que l'on veut étudier, il faut connaître $\rho(\vec{\Gamma})$ (ou $p(\phi)$) qui définit alors ce que nous appellerons un macroétat :

$$\boxed{\text{Macroétat} \longleftrightarrow \rho(\vec{\Gamma})} \quad (9.9)$$

Comme pour les microétats, en quantique on aura plutôt :

$$\boxed{\text{Macroétat} \longleftrightarrow \{P_l, l \in \mathcal{H}\}} \quad (9.10)$$

D'un point de vue notation, nous ne ferons plus la distinction entre la description classique et quantique (que lorsque ce sera explicitement écrit) et nous noterons alors l un microétat. Il faut alors retenir que :

$$\sum_l P_l \longleftrightarrow \int d^3\vec{\Gamma} \rho(\vec{\Gamma}) \quad (9.11)$$

Connaissant la distribution de probabilités $\{P_l\}$, nous souhaitons connaître une mesure de l'information sur notre système. Cette mesure est obtenue par l'entropie (qui fait en réalité lien avec l'entropie thermodynamique) que l'on définit par :

Définition 9.1.1.

$$S = -k_b \sum_l P_l \ln(P_l) \quad (9.12)$$

où la somme est faite seulement sur les états accessibles (sinon $P_l = 0$).

Maintenant que toutes les quantités d'intérêt sont bien définies nous pouvons étudier réellement le comportement macroscopique de systèmes physiques.

9.2 Ensemble microcanonique

Dans un premier temps considérons un système physique \mathcal{S} dont l'énergie est fixée à E . Nous considérons qu'il y a un nombre d'états finis possibles $\Omega(E)$. En utilisant le principe du maximum d'entropie (prendre la distribution maximisant l'entropie sous les contraintes imposées) on obtient alors

Propriété 9.2.1 (Probabilités microcanoniques). Dans le cas microcanonique où l'énergie du système est fixée à E , tous les états l d'énergie E sont équiprobables

$$P_l = \frac{1}{\Omega(E)} \quad (9.13)$$

Démonstration. Notons u la distribution uniforme et p une distribution quelconque. Pour la démonstration on prend $k_b = 1$.

$$\begin{aligned} S(p) - S(u) &= - \sum_x p(x) \ln p(x) + \ln u \\ &= - \sum_x p(x) \ln p(x) + \sum_x p(x) \ln u(x) \\ &= \sum_x p(x) \ln \frac{u(x)}{p(x)} \\ &\leq \sum_x p(x) \left(\frac{u(x)}{p(x)} - 1 \right) \\ &= 0 \end{aligned}$$

où l'on a utilisé le fait que $u(x) = u = \frac{1}{\Omega}$ et $S(u) = - \sum_x u(x) \ln u(x) = - \ln u$ et la concavité du logarithme. \square

Que l'on généralise à une loi uniforme dans le cas classique. L'entropie associée est alors

Propriété 9.2.2 (Entropie microcanonique).

$$S = k_b \ln \Omega(E) \quad (9.14)$$

Démonstration. Injecter P_l dans la définition de l'entropie. \square

On définit la température statistique, par analogie avec la thermodynamique, qui correspondra dans la plupart des cas à la température réelle :

Définition 9.2.3 (Température statistique et paramètre β). On définit alors la température statistique T par :

$$\frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S}{\partial E} \quad (9.15)$$

et le paramètre β dont nous ne cesserons pas de nous servir par :

$$\beta \equiv \frac{1}{k_b T} \quad (9.16)$$

Et en fonction du problème, toujours par analogie avec la thermodynamique, si l'on note V le volume et N le nombre de particules on peut aussi définir la pression et le potentiel chimique :

Définition 9.2.4.

$$p \equiv T \frac{\partial S}{\partial V} \quad (9.17)$$

$$\mu \equiv -T \frac{\partial S}{\partial N} \quad (9.18)$$

$$(9.19)$$

Toutes ces relations ont été définies en regard des identités thermodynamiques classiques, par exemple :

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \quad (9.20)$$

Considérons désormais plusieurs sous-systèmes \mathcal{S}_i . Par exemple, étudions le cas avec deux sous-systèmes et le système complet $\mathcal{S} = \mathcal{S}_1 \otimes \mathcal{S}_2$. Si les deux systèmes interagissent très peu, l'énergie totale du système est

$$E_{\mathcal{S}} = E_1 + E_2 + E_{1 \leftrightarrow 2} \simeq E_1 + E_2$$

Et le nombre d'états du système est

$$\Omega(E = E_1 + E_2) = \Omega(E_1)\Omega(E_2)$$

Ce qui implique l'additivité de l'entropie :

$$\begin{aligned} S &= k_b \ln \Omega(E = E_1 + E_2) \\ &= k_b \ln (\Omega(E_1)\Omega(E_2)) \\ &= k_b (\ln \Omega(E_1) + \ln \Omega(E_2)) \\ S &= S_1 + S_2 \end{aligned}$$

9.3 Ensemble canonique

On se place désormais dans un système $\mathcal{S} = \mathcal{S}_1 \otimes \mathcal{S}_2$. Le but est d'étudier \mathcal{S}_1 pour qui la contrainte d'énergie fixée de l'étude microcanonique a alors été relâchée. L'énergie totale fixée s'écrit alors

$$E = E_1 + E_2$$

Et considérons le sous-système \mathcal{S}_2 comme un réservoir d'énergie de sorte que $E_1 \ll E_2 \simeq E$.

Le système \mathcal{S} , considéré comme isolé, peut être traité avec les méthodes microcanoniques mais pas le système \mathcal{S}_1 . Notons $l_1 \otimes l_2$ les microétats de \mathcal{S} , on a alors

$$P_{l_1 \otimes l_2} = \frac{1}{\Omega(E)}$$

On souhaite connaître $P_{l_1}(E_1)$ la probabilité que le système 1, soit dans le microétat l_1 sachant que son énergie est E_1 . La loi de probabilités totales donne :

$$P_{l_1}(E_1) = \sum_{\substack{l_2 \\ E_2 = E - E_1}} P(l_1 \cap l_2) = \sum_{\substack{l_2 \\ E_2 = E - E_1}} \frac{1}{\Omega(E)} = \frac{\Omega_2(E_2 = E - E_1)}{\Omega(E)}$$

Soit alors

$$P_{l_1}(E_1) = \frac{\Omega_2(E_2 = E - E_1)}{\Omega(E)} \quad (9.21)$$

Comme $E_1 \ll E$, on peut développer $\ln \Omega_2(E - E_1)$ en série de Taylor :

$$\ln \Omega_2(E - E_1) = \ln \Omega_2(E) - \left. \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E_2} \right|_E E_1 + \dots$$

Puis avec la définition de β de la section précédente (on montre en fait que l'égalité des températures entre les deux systèmes est une condition d'équilibre nécessaire ce qui nous autorise cette définition) :

$$P_{l_1}(E_1) = \frac{e^{\ln \Omega_2(E-E_1)}}{\Omega(E)} \propto e^{-\beta E_1}$$

Puis comme $E_{l_1} = E_1$ on a

$$P_{l_1} \propto e^{-\beta E_{l_1}} \quad (9.22)$$

Définissons alors la fonction de partition canonique :

Définition 9.3.1 (Fonction de partition canonique).

$$Z = \sum_l e^{-\beta E_l} \quad (9.23)$$

est appelée fonction de partition canonique et comme la somme des probabilités fait 1, nous avons alors

$$P_l = \frac{e^{-\beta E_l}}{Z} \quad (9.24)$$

La probabilité du système 1 d'être dans le microétat l .

Remarque 9.3.2. Il est très important de bien comprendre l'indice de sommation dans la fonction de partition. On fait la somme sur les microétats l et pas sur les énergies E_l . Pour faire la somme sur les énergies E_l il faudrait prendre en compte la dégénérescence de chaque énergie que l'on note alors g_E . On a alors

$$\sum_l \longleftrightarrow \sum_E g_E \quad (9.25)$$

Il s'avère que la fonction de partition possède toute l'information nécessaire pour obtenir toutes les caractéristiques du système.

Propriété 9.3.3 (Energie moyenne).

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (9.26)$$

Démonstration.

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \sum_l P_l E_l \\ &= \frac{1}{Z} \sum_l e^{-\beta E_l} E_l \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \\ &= -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \end{aligned}$$

□

Il faut absolument savoir le faire sans hésiter, c'est le calcul le plus important de la physique statistique. On peut aussi définir l'entropie canonique par le calcul :

$$\begin{aligned} S &= -k_b \sum_l P_l \ln(P_l) \\ &= -k_b \left(\sum_l -P_l \beta E_l - \sum_l P_l \ln Z \right) \\ &= k_b \ln Z + \frac{\bar{E}}{T} \end{aligned}$$

Propriété 9.3.4 (Entropie canonique).

$$S = k_b \ln Z + \frac{\bar{E}}{T} \quad (9.27)$$

Cette relation fait echo à l'énergie libre $F = E - TS$ d'où

Définition 9.3.5 (Energie libre).

$$F = -k_b T \ln Z \quad (9.28)$$

Puis comme en thermodynamique

Propriété 9.3.6 (Potentiel chimique).

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = -k_b T \frac{\partial \ln Z}{\partial N} \quad (9.29)$$

Une dernière propriété importante est

Propriété 9.3.7 (Capacité thermique).

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{(\sigma_E)^2}{k_b T^2} \quad (9.30)$$

Démonstration. La preuve constitue un bon exercice et permet de manipuler l'égalité

$$T \frac{\partial}{\partial T} = -\beta \frac{\partial}{\partial \beta}$$

(Il faut savoir retrouver cette égalité d'opérateurs en explicitant β , elle simplifie grandement de nombreux calcul) \square

Nous pouvons alors maintenant nous intéresser à des systèmes indépendants. On considère N sous-systèmes indépendants, c'est à dire que pour un microétat l du système global il est possible d'écrire $l = (\lambda_1, \dots, \lambda_N)$ avec λ_i caractérisant l'état du sous-système i . L'énergie totale s'écrit alors

$$E = \sum_i E_{\lambda_i}$$

Et on a

$$\sum_l \longrightarrow \sum_{\lambda_1} \sum_{\lambda_2} \dots \sum_{\lambda_N} \quad (9.31)$$

Il vient alors :

Propriété 9.3.8. Pour N sous systèmes indépendants, la fonction de partition globale s'écrit

$$Z = \prod_i z_i \quad (9.32)$$

où z_i est la fonction de partition du sous-système i .

Démonstration.

$$\begin{aligned} Z &= \sum_l e^{-\beta E_l} \\ &= \sum_{\lambda_1} \sum_{\lambda_2} \dots \sum_{\lambda_N} e^{-\beta \sum_i E_{\lambda_i}} \\ &= \left(\sum_{\lambda_1} e^{-\beta E_{\lambda_1}} \right) \left(\sum_{\lambda_2} e^{-\beta E_{\lambda_2}} \right) \dots \left(\sum_{\lambda_N} e^{-\beta E_{\lambda_N}} \right) \\ Z &= \prod_i z_i \end{aligned}$$

□

Lorsque les sous-systèmes sont identiques, cette équation se réduit à $Z = z^N$. Cependant, lorsque les sous-systèmes sont identiques et qu'on ne peut pas les distinguer (cas indiscernable), on ne saurait différencier les manières de numérotter les sous-systèmes par $1, 2, \dots, N$, il faut donc diviser par $N!$:

Propriété 9.3.9 (Sous systèmes identiques indiscernables). Pour N sous-systèmes identiques indiscernables :

$$Z = \frac{z^N}{N!} \quad (9.33)$$

Nous étudierons le cas du gaz parfait où les particules sont indiscernables et le cas d'un cristal où les particules sont identiques mais discernables car attachées à des noeuds fixes du cristal.

Approximation classique et gaz parfait Plaçons une particule dans une boîte de volume $V = L_x L_y L_z$. Choisissons des conditions périodiques au bord soit $\psi(\dots, x_i + L_{x_i}, \dots) = \psi(\dots, x_i, \dots)$ La mécanique quantique nous indique qu'elle peut prendre comme vecteur d'onde les

$$\vec{k} = 2\pi \left(\frac{n_x}{L_x}, \frac{n_y}{L_y}, \frac{n_z}{L_z} \right) \quad (9.34)$$

Quand les dimensions de la boîte deviennent grandes, les différents états dans l'espace des vecteurs d'onde sont de moins en moins séparés (séparation en $1/L^3$) et apparaît un continuum d'états dans l'espace des vecteurs d'onde que l'on peut exprimer à partir d'une densité d'états $\rho(\vec{k})$ qui, multipliée par $d^3\vec{k}$, exprime le nombre d'états compris entre \vec{k} et $\vec{k} + d^3\vec{k}$.

La forme des vecteurs d'onde nous montre que chaque vecteur d'onde occupe un espace élémentaire $\frac{(2\pi)^3}{V}$ dans l'espace des vecteurs d'onde.

D'où (par produit en croix) $\rho(\vec{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3} d^3\vec{k}$. Il vient alors

$$\sum_l \rightarrow \int d^3\vec{k} \frac{V}{(2\pi)^3} = \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{p} \frac{1}{h^3} \quad (9.35)$$

où l'on a utilisé $\vec{p} = \hbar \vec{k}$.

Une application classique de ce résultat est le calcul de la fonction de partition d'un gaz parfait de N particules dans un volume V . Comme il y a N particules indiscernables on peut utiliser le résultat

$$Z = \frac{z^N}{N!}$$

avec z la fonction de partition d'une particule du gaz. L'énergie d'une particule est $\frac{\vec{p}^2}{2m}$ (gaz parfait donc pas d'interactions) d'où

$$\begin{aligned} z &= \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{p} \frac{1}{h^3} e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} \\ &= \frac{V}{h^3} \int dp_x dp_y dp_z e^{-\beta \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}} \\ &= \frac{V}{h^3} \left(\int dp e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right)^3 \\ z &= \frac{V}{\Lambda_T^3} \end{aligned}$$

Où l'on a défini $\Lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$ appelée longueur d'onde de de Broglie.

Nous déterminerons plus de caractéristiques du gaz parfait dans les applications.

Propriété 9.3.10. (Théorème d'équipartition de Boltzmann) A l'équilibre thermodynamique, à chaque degré de liberté au carré indépendant dans l'énergie on associe un quanta d'énergie moyenne $\frac{1}{2}k_B T$

Démonstration. L'énergie s'écrit de manière générale sous la forme

$$E = H(p_i, q_j)$$

Considérons le cas particulier où l'énergie s'écrit de la forme

$$H(p_i, q_j) = \alpha p_k^2 + \mathcal{H}(p_{i \neq k}, q_j)$$

Où le deuxième terme de la somme ne dépend pas de p_k .

Calculons alors $\langle \alpha p_k^2 \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle \alpha p_k^2 \rangle &= \frac{\int \frac{dp_1}{2\pi\hbar} \dots dq_1 \dots \alpha p_k^2 e^{-\beta E}}{\int \frac{dp_1}{2\pi\hbar} \dots dq_1 \dots e^{-\beta E}} \\ &= \frac{\left(\int dq_k \prod_{i \neq k} dp_i dq_i e^{-\beta \mathcal{H}(p_{i \neq k}, q_j)} \right) \left(\int dp_k \alpha p_k^2 e^{-\beta \alpha p_k^2} \right)}{\left(\int dq_k \prod_{i \neq k} dp_i dq_i e^{-\beta \mathcal{H}(p_{i \neq k}, q_j)} \right) \left(\int dp_k e^{-\beta \alpha p_k^2} \right)} \\ &= - \frac{1}{\int dp_k e^{-\beta \alpha p_k^2}} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\int dp_k e^{-\beta \alpha p_k^2} \right) \\ &= - \sqrt{\frac{\beta \alpha}{\pi}} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sqrt{\frac{\pi}{\beta \alpha}} \right) = - \sqrt{\beta} \frac{\partial \beta^{-1/2}}{\partial \beta} \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\beta} \beta^{-3/2} = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2} k_B T \end{aligned}$$

où l'on a utilisé pour la quatrième ligne l'importante relation :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

□

9.4 Applications

9.4.1 Orientation des spins

Considérons un cristal de N atomes. L'atome i porte un moment magnétique $\vec{m}_i = \gamma \widehat{\vec{S}}^{(i)}$. Pour simplifier, nous supposons que chaque atome se comporte comme un électron dont le spin global est fixé (s) et le spin projeté (m_s) sur l'axe z ($\widehat{S}_z^{(i)}$) peut valoir $\pm\hbar/2$. Ainsi le spin i peut se trouver dans l'état $|\uparrow\rangle$ ou $|\downarrow\rangle$. Un microétat quelconque l du système peut alors s'écrire sous la forme

$$|\uparrow\uparrow\downarrow\ldots\downarrow\rangle$$

Plaçons le système dans un champ magnétique $\vec{B} = B\hat{e}_z$ et supposons de plus que les spins n'interagissent pas entre eux. Considérons l'hamiltonien (l'énergie) du système qui vaut alors :

$$\widehat{H} = -\vec{B} \cdot \vec{M} = -B\gamma \sum_i \widehat{S}_z^{(i)} \quad (9.36)$$

où $\vec{M} = \sum_i \vec{m}_i$ est l'aimantation totale du système. Chaque spin peut donc prendre 2 valeurs d'énergie : $\pm B\gamma\frac{\hbar}{2} = \pm\epsilon_B$.

Supposons le système isolé et donc son énergie fixée à E (c'est réellement le mantra à retenir, si l'énergie est fixée, l'approche est microcanonique, si la température est fixée, l'approche est canonique). Ainsi, est fixé le nombre d'atomes dans l'état $|\uparrow\rangle$ que l'on note n_+ et le nombre d'atomes dans l'état $|\downarrow\rangle$ que l'on note n_- . On a alors

$$N = n_+ + n_- \quad (9.37)$$

$$E = (-n_+ + n_-)\epsilon_B \quad (9.38)$$

Ces relations s'inversent et nous trouvons :

$$n_{\pm} = \frac{1}{2}(N \mp E/\epsilon_B) \quad (9.39)$$

Le nombre de microétats qui sont accessibles pour avoir l'énergie E se dénombre facilement (il faut sélectionner n_+ spins up parmi N spins) et vaut

$$\Omega(E) = \binom{N}{n_+} = \frac{N!}{n_+!n_-!} \quad (9.40)$$

Nous pouvons alors calculer $S(E, N) = k_b \ln \Omega(E, N)$. En utilisant l'équivalent de Stirling $\ln(N!) \simeq N(\ln N - 1)$ nous trouvons la formule :

$$\begin{aligned} S(E, N) &= k_b \ln \Omega(E, N) \\ &= k_b [\ln(N!) - \ln(n_+!) - \ln(n_-!)] \\ &\simeq k_b [N \ln N - N - n_+ \ln n_+ + n_+ - n_- \ln n_- + n_-] \\ &= k_b [N \ln N - n_+ \ln n_+ - n_- \ln n_-] \\ &= Nk_b \left[\ln 2 - \frac{(1-\xi) \ln(1-\xi) + (1+\xi) \ln(1+\xi)}{2} \right] \end{aligned}$$

où l'on a défini $\xi = E/N\epsilon_B \in [-1, +1]$.

9.4.2 Aimantation

Nous pouvons aussi étudier le problème précédent d'une autre manière en supposant alors la température à T et en relaxant la contrainte sur l'énergie E . Nous travaillons désormais dans l'ensemble canonique. Il y a N atomes identiques. Ils sont discernables car ils occupent des sites bien fixés. On a alors la fonction de partition canonique

$$Z = z^N \quad (9.41)$$

où z est la fonction de partition liée à un atome.

On peut calculer z explicitement car il n'y a que deux états possibles par atome qui sont d'énergie $\pm\epsilon_B$:

$$\begin{aligned} z &= e^{-\beta\epsilon_B} + e^{\beta\epsilon_B} \\ &= 2 \cosh(\beta\epsilon_B) \end{aligned}$$

Nous pouvons désormais calculer les caractéristiques intéressantes du système, à commencer par l'énergie :

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (9.42)$$

$$= -N \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} \quad (9.43)$$

$$= -N\epsilon_B \frac{\sinh(\beta\epsilon_B)}{\cosh(\beta\epsilon_B)} \quad (9.44)$$

$$\bar{E} = -N\epsilon_B \tanh(\beta\epsilon_B) \quad (9.45)$$

Nous sommes assez heureux de trouver un résultat extensif qui montre que l'énergie moyenne du système est la somme des énergies moyennes par atome (cela nous rassure car nous avons supposé que les atomes n'interagissaient pas entre eux). Nous aurions pu prévoir ce résultat en remarquant que toutes les quantités d'intérêt dépendent de $\ln Z = N \ln z$ et donc que nous pouvions calculer chaque quantité sur un atome et les sommer. Le calcul avec Z n'étant pas beaucoup plus compliqué, c'est la démarche que nous conserverons.

On peut alors aussi calculer l'entropie :

$$\begin{aligned} S(N) &= k_b \ln Z + \frac{\bar{E}}{T} \\ &= k_b N [\ln(2 \cosh(\beta\epsilon_B)) - \beta\epsilon_B \tanh(\beta\epsilon_B)] \end{aligned}$$

La dernière quantité d'intérêt que nous allons calculer est l'aimantation moyenne \bar{M}_z . Il a été dit plus haut que

$$M_z = \sum_i m_z^{(i)}$$

D'où

$$\bar{M}_z = \sum_i \bar{m}_z^{(i)} = N \bar{m}_z$$

Calculons alors \bar{m}_z . Il y a deux états possibles pour m_z . Si le spin considéré est up, alors $m_z = \gamma\hbar/2$, s'il est down $m_z = -\gamma\hbar/2$.

La probabilité du spin up, est $e^{\beta\epsilon_B}/z$ (le $+\epsilon_B$ vient de $e^{-\beta(-\epsilon_B)}$), la probabilité du

spin down est $e^{-\beta\epsilon_B}/z$, nous avons alors

$$\begin{aligned}\bar{m}_z &= \frac{1}{z} \left(\frac{\gamma\hbar}{2} e^{\beta\epsilon_B} - \frac{\gamma\hbar}{2} e^{-\beta\epsilon_B} \right) \\ &= \frac{1}{z} \gamma \frac{\hbar}{2\epsilon_B} \frac{\partial}{\partial \beta} (e^{\beta\epsilon_B} + e^{-\beta\epsilon_B}) \\ &= \frac{1}{B} \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} \\ &= -\frac{\bar{\epsilon}}{B}\end{aligned}$$

où $\bar{\epsilon}$ est l'énergie moyenne par atome.

9.4.3 Propriétés du gaz parfait monoatomique

Pour finir cette partie sur la physique statistique, revenons sur le modèle du gaz parfait et essayons de déterminer ses autres caractéristiques et notamment de retrouver l'équation des gaz parfaits.

Nous rappelons le résultat

$$z = \frac{V}{\Lambda_T^3} \quad \text{avec} \quad \Lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_b T}} \quad (9.46)$$

et $Z = \frac{z^N}{N!}$.

Calculons dans un premier temps l'énergie moyenne

$$\begin{aligned}\bar{E} &= -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\ &= -N \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} \\ &= -N \frac{\partial \ln(\beta^{-3/2})}{\partial \beta} \\ &= \frac{3}{2} N \\ \bar{E} &= \frac{3}{2} N k_b T\end{aligned}$$

Il vient alors naturellement

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2} N k_b \quad (9.47)$$

Qui correspond bien au résultat classique de thermodynamique pour un gaz parfait monoatomique (pour un gaz diatomique il aurait fallu ajouter dans l'énergie les degrés de liberté liés à la rotation).

Calculons désormais la pression en utilisant l'identité thermodynamique

$$dF = -SdT - pdV \quad (9.48)$$

qui nous indique alors que

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}$$

En se souvenant que $F = -k_b T \ln Z$, il vient

$$F = -N k_b T \ln(V) + \text{cste}(N, T, \dots) \quad (9.49)$$

où le deuxième terme ne dépend pas de v , d'où

$$\begin{aligned} p &= -\frac{\partial F}{\partial V} \\ &= Nk_bT \frac{\partial \ln V}{\partial V} \\ &= Nk_bT \frac{1}{V} \\ &= nk_bT \end{aligned}$$

qui est bien la loi des gaz parfaits. Nous pourrions nous amuser à calculer les autres quantités, mais comme vous commencez à le sentir, ce n'est en réalité pas très amusant et ce sera volontairement omis ici.

Conclusion

Toutes mes félicitations à vous qui êtes arrivés au bout de ces quelques cinquante pages. J'espère que vous aurez apprécié découvrir la mécanique quantique. Si mon travail a été bien fait, vous ne devriez plus percevoir la théorie quantique comme une science noire interdite. Si quelques uns y ont même pris goût, vous m'en voyez ravi.

Je me permets d'ailleurs de glisser quelques mots pour ceux qui souhaiteraient aller plus loin. Pour ceux intéressés par la physique appliquée, l'étape d'après est de parfaire vos connaissances dans le domaine avec des ouvrages tels que *Modern Quantum Mechanics* de J.J. Sakurai puis de vous lancer dans la physique de la matière condensée. Pour les théoriciens, il va falloir encore plus remonter vos manches et vous lancer tête baissée dans la théorie la plus aboutie à ce jour, la théorie quantique des champs. Pour ce faire, je vous conseille de suivre un cours sur les bases de la mécanique analytiques (calcul variationnel) puis le magnifique ouvrage de Tom Lancaster *Quantum Field Theory for the Gifted Amateur*. Les notes de cours de David Tong sont aussi un réel cadeau à l'humanité sur le sujet.

Encore quelques remerciements avant de vous laisser quitter ces écrits. Grand merci à Juliette Kalflèche, Bilel El Yaagoubi et Quentin Berlioux pour leurs précieux retours qui m'ont permis de cerner au mieux les points à éclaircir et plus généralement merci à ViaRézo de m'avoir laissé squatter leur coloc et leur local.