

Physique quantique et statistique

I Physique quantique

1- Équation de Schrödinger

a- Présentation

Contrairement à la physique classique, la physique quantique n'a pas pour objet l'étude du mouvement (ou des trajectoires) des particules, mais leur probabilité d'occuper des états.

Ainsi, pour une particule assujettie à se déplacer sur une seule dimension (Ox), la probabilité que son abscisse soit comprise entre x et $x + dx$ à l'instant t sera décrite par une **fonction d'onde** $\psi(x, t)$:

$$\delta\mathcal{P}(x, dx) \hat{=} |\psi(x, t)|^2 dx \quad (1)$$

où $|\psi(x, t)|^2$ apparaît comme une **densité de probabilité** à un instant donné.

Le nouveau problème consiste alors à déterminer la fonction $\psi(x, t)$ à partir d'une équation : c'est l'**équation de Schrödinger** qui se substitue au principe fondamental de la dynamique de la physique classique. Cette équation s'inspire largement de la définition de l'énergie mécanique \mathcal{E}_m à partir de l'énergie potentielle \mathcal{E}_p et de l'énergie cinétique \mathcal{E}_c :

$$\mathcal{E}_c + \mathcal{E}_p = \mathcal{E}_m \Rightarrow \frac{1}{2} m v_x^2 + \mathcal{E}_p(x) = \mathcal{E}_m \text{ dans la seule dimension } (Ox)$$

La définition de la quantité de mouvement conduit alors à :

$$\vec{p} = m \vec{v} \Rightarrow p_x = m v_x \Rightarrow \frac{1}{2m} p_x^2 + \mathcal{E}_p(x) = \mathcal{E}_m$$

En physique quantique, cette équation fait intervenir des **opérateurs**¹

$$\frac{1}{2m} \hat{\mathbf{P}}_x^2 \psi(x, t) + \hat{\mathbf{V}}_x \psi(x, t) = \hat{\mathbf{H}} \psi(x, t) \quad (2)$$

où :

- l'**opérateur impulsion** $\hat{\mathbf{P}}_x$ agit comme un simple opérateur de dérivation :

$$\hat{\mathbf{P}}_x \psi(x, t) = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} \Rightarrow \hat{\mathbf{P}}_x^2 \psi(x, t) = -\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \quad (3)$$

- l'**opérateur potentiel** $\hat{\mathbf{V}}_x$ consiste en une multiplication par l'énergie potentielle $\mathcal{E}_p(x)$, alors simplement appelée **potentiel**² :

$$\hat{\mathbf{V}}_x \psi(x, t) = V(x) \times \psi(x, t)$$

- l'**opérateur Hamiltonien** $\hat{\mathbf{H}}$ qui détermine l'évolution temporelle des états quantiques :

$$\hat{\mathbf{H}} \psi(x, t) \hat{=} i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (4)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit ainsi :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x) \times \psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} \quad (5)$$

La résolution complète de cette équation exploitera quelques propriétés de $\psi(x, t)$:

► **Normalisation des fonctions d'onde**

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = 1$$

Cette condition découle directement de la définition (1) en termes probabilistes.

1. Les opérateurs seront identifiés par un chapeau.

2. Ne pas confondre avec le potentiel de l'électrostatique $\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}} V$!

► **Majoration de la fonction d'onde**

Si une limite de $\psi(x, t)$ existe lorsque x tend vers l'infini, alors cette limite est nulle :

$$\boxed{\lim_{x \rightarrow \pm\infty} |\psi(x, t)|^2 = 0} \quad \text{et} \quad \boxed{\forall x_0 \in \mathbb{R}, \lim_{x \rightarrow x_0} |\psi(x, t)|^2 \neq \infty} \quad (6)$$

Cette condition découle de la signification probabiliste de $\psi(x, t)$ et, notamment, de sa condition de normalisation.

En outre, la probabilité étant majorée par 1, la fonction $|\psi(x, t)|^2$ est nécessairement majorée.

– **Continuité de la fonction d'onde**

La définition (3) de l'opérateur impulsion impose cette continuité :

$$\boxed{\forall x_0 \in \mathbb{R}, \lim_{x \rightarrow x_0} \psi(x, t) = \psi(x_0, t)}$$

b– **États stationnaires**



DÉFINITION

Un état est **stationnaire** lorsque sa fonction d'onde s'écrit comme le produit de fonctions qui dépendent séparément de l'espace et du temps :

$$\boxed{\psi(x, t) = \varphi(x) \times g(t)}$$

L'équation de Schrödinger (5) associée à un tel état s'écrit donc :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} g(t) \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + V(x) \times g(t) \varphi(x) = i\hbar \varphi(x) \frac{dg(t)}{dt}$$

c'est-à-dire, si φ et g ne sont pas identiquement nulles :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\varphi(x)} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + V(x) = i\hbar \frac{1}{g(t)} \frac{dg}{dt} = K(x, t) \quad (7)$$

Or, la séparation des variables indique que $K(x, t)$ est en réalité une constante (K) indépendante de x et de t , de dimensions :

$$[K] = [\hbar] \cdot T^{-1} = [E] \cdot T \cdot T^{-1} = [E] \text{ (Joules)}$$

C'est pourquoi K est identifié à l'énergie E de la particule.

– La fonction $g(t)$ est alors solution de l'équation :

$$\frac{dg(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} g(t) \Rightarrow \boxed{g(t) = e^{-iEt/\hbar} \Rightarrow \psi(x, t) = \varphi(x) e^{-iEt/\hbar}} \quad (8)$$

tandis que l'opérateur Hamiltonien agit sur $\psi(x, t)$ conformément à la définition (4) :

$$\hat{H}\psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [\varphi(x) e^{-iEt/\hbar}] = E \times \varphi(x) e^{-iEt/\hbar} \Rightarrow \boxed{\hat{H}\psi(x, t) = E \times \psi(x, t)}$$

ce qui montre qu'un **état stationnaire** est aussi un **vecteur propre** du Hamiltonien, avec l'énergie E comme **valeur propre**. Le résultat (8) montre qu'un état stationnaire génère une probabilité de présence $\delta\mathcal{P}$ indépendante du temps :

$$\delta\mathcal{P} = |\psi(x, t)|^2 dx = |e^{-iEt/\hbar} \varphi(x)|^2 dx = |\varphi(x)|^2 dx \Rightarrow \boxed{\delta\mathcal{P} = \delta\mathcal{P}(x)}$$

– La fonction spatiale $\varphi(x)$ est alors solution de l'équation (7) :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\varphi(x)} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + V(x) = E \Rightarrow \boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + V(x) \times \varphi(x) = E \times \varphi(x)} \quad (9)$$

que l'on désigne comme **équation de Schrödinger des états stationnaires**.

Cette dernière équation confère à $\varphi(x)$ une nouvelle contrainte :

La dérivée $\varphi'(x) = \frac{d\varphi}{dx}$ est continue en tout point x_0 où $V(x_0)$ est borné.

Démonstration :

La fonction $\varphi'(x)$ est solution de l'équation :

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d\varphi'(x)}{dx} + V(x) \times \varphi(x) &= E \times \varphi(x) \Rightarrow d\varphi'(x) = -\frac{2m}{\hbar^2} E \times \varphi(x) + \frac{2m}{\hbar^2} V(x) \varphi(x) dx \\ &\Rightarrow \int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} d\varphi'(x) = -\frac{2m}{\hbar^2} E \int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} \varphi(x) dx + \frac{2m}{\hbar^2} \int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} V(x) \varphi(x) dx \\ &\Rightarrow \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} [\varphi'(x_0 + \varepsilon) - \varphi'(x_0 - \varepsilon)] = \frac{2m}{\hbar^2} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[-E \int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} \varphi(x) dx + \int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} V(x) \varphi(x) dx \right] \end{aligned}$$

et la continuité de la fonction $\varphi(x)$ conduit à l'annulation du premier terme du membre de droite. Finalement :

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} [\varphi'(x_0 + \varepsilon) - \varphi'(x_0 - \varepsilon)] = \frac{2m}{\hbar^2} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} V(x) \varphi(x) dx$$

Si la fonction $V(x)$ est bornée, l'intégrale de droite s'annule et :

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \varphi'(x_0 + \varepsilon) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \varphi'(x_0 - \varepsilon)$$

montre que $\varphi'(x)$ est continue. Dans le cas contraire, rien ne peut être prédit concernant la continuité de $\varphi'(x)$.

Deux états stationnaires de même énergie E , translatés dans le temps, ne peuvent pas être distingués.

Démonstration :

Soient $\psi_1(x, t)$ et $\psi_2(x, t) = \psi_1(x, t - t_0)$ deux fonctions d'onde simplement translatées dans le temps, associées à une même énergie E :

$$\psi_1(x, t) = e^{-iEt/\hbar} \varphi(x) \Rightarrow \delta\mathcal{P}_1(x) = |\varphi(x)|^2 dx$$

et

$$\begin{aligned} \psi_2(x, t) &= \psi_1(x, t - t_0) = e^{-iE(t-t_0)/\hbar} \varphi(x) = e^{iEt_0/\hbar} \psi_1(x, t) \\ &\Rightarrow |\psi_2(x, t)|^2 = |\psi_1(x, t)|^2 \Rightarrow \boxed{\delta\mathcal{P}_2(x) = \delta\mathcal{P}_1(x)} \end{aligned}$$

2- Particule libre

a- Particule non localisée

Considérons une particule libre (donc $V(x) = 0 \forall x \in \mathbb{R}$), occupant un état stationnaire d'énergie E . Sa fonction d'onde $\psi(x, t) = \varphi(x) e^{-iEt/\hbar}$ vérifie alors l'équation de Schrödinger (9) :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = E \varphi(x) \Rightarrow \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \varphi(x) = 0 \quad (10)$$

dont les solutions sont déterminées par E :

- Si $E < 0$, il existe un réel q tel que :

$$q^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2} > 0 \Rightarrow \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} - q^2 \varphi(x) = 0 \Rightarrow \varphi(x) = A e^{qx} + B e^{-qx}$$

Dans ce cas, quelque soit le signe de q , $\varphi(x)$ n'est pas majoré (si A et B ne sont pas nuls), ce qui invalide cette solution.

- Si $E = 0$, il existe deux constantes a et b telles que $\varphi(x) = ax + b$. Or $\varphi(x)$ ne peut être bornée que si $a = 0$. Donc $\varphi(x) = b$ et la condition de normalisation impose :

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi(x)|^2 dx = |b|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dx \Rightarrow b = 0 \Rightarrow \varphi(x) = 0 \forall x$$

ce qui invalide également cette solution.

- Si $E > 0$, il existe un réel k tel que :

$$\boxed{k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} > 0} \Rightarrow \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + k^2 \varphi(x) = 0 \Rightarrow \varphi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx} \quad (11)$$

Or, en tenant compte de la **loi de Planck-Einstein** : $E = \hbar\omega$, la fonction d'onde :

$$\psi(x, t) = \varphi(x) e^{-iEt/\hbar} = \varphi(x) e^{-i\omega t} \Rightarrow \boxed{\psi(x, t) = A e^{i(kx - \omega t)} + B e^{i(-kx - \omega t)}}$$

fait apparaître deux **ondes de De Broglie** : $\underline{\psi}_A(x, t) = e^{i(kx - \omega t)}$ et $\underline{\psi}_B(x, t) = B e^{i(-kx - \omega t)}$ qui se propagent respectivement dans le sens des abscisses croissantes et décroissantes.

Ces solutions semblent alors décrire correctement le phénomène physique, d'autant plus que la condition $E > 0$ est compatible avec les **états de diffusion** de la mécanique classique, qui décrivent le mouvement d'un corps échappant à la force attractive centrale.

L'analogie des solutions $\underline{\psi}_A$ et $\underline{\psi}_B$ avec les ondes suggère plusieurs remarques :

- La particule de masse m et de vitesse v possède une quantité de mouvement $p = mv$ reliée à k grâce à la **loi de Planck** ³ :

$$\boxed{p = \hbar k}$$

- Les ondes $\underline{\psi}_A$ (ou $\underline{\psi}_B$) sont associées à une **relation de dispersion** (grâce à la relation (11) entre E et k) :

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} = \frac{2m}{\hbar^2} \times \hbar\omega \Rightarrow \omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$$

et donc à des vitesses de phase et de groupe :

$$v_\phi \hat{=} \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar k}{2m} \text{ et } v_g \hat{=} \frac{d\omega}{dk} = \frac{\hbar k}{m}$$

L'ensemble de ces résultats semblent donner une signification satisfaisante aux solutions $\underline{\psi}_A(x, t)$ et $\underline{\psi}_B(x, t)$ en termes de propagation de particule. Cependant, ces solutions rencontrent quelques écueils :

- À toute date t , la particule décrite par $\underline{\psi}_A$ possède une probabilité de présence :

$$\delta\mathcal{P}(x, t) = |\underline{\psi}_A(x, t)|^2 = |A|^2 = \text{cte}$$

Elle est donc **non localisée**, bien que semblant se déplacer !

- sa vitesse v est liée à la quantité de mouvement $p = mv$ et à la loi de Planck :

$$p = \hbar k \Rightarrow \hbar k = mv \Rightarrow \boxed{v_\phi = \frac{v}{2} \text{ et } v_g = v}$$

S'il existait un paquet d'ondes, l'expression de v_g ferait sens, ce qui n'est pas le cas de v_ϕ pour une onde monochromatique.

- La condition de normalisation de $\underline{\psi}_A(x, t)$ impose :

$$1 = \int_{\mathbb{R}} |\underline{\psi}_A(x, t)|^2 dx = |A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dx \Rightarrow |A|^2 = 0$$

ce qui n'est pas acceptable physiquement !

3. Cette loi est une émanation directe de l'énergie relativiste proposée par Einstein :

$$E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$$

- Pour une particule sans masse : $E = pc = \hbar\omega$ (d'après la loi de Planck-Einstein), c'est-à-dire :

$$pc = \hbar kc \Rightarrow p = \hbar k$$

- Pour une particule de masse m , non relativiste ($\frac{v}{c} \ll 1$) et de quantité de mouvement $p = mv$:

$$E = \sqrt{m^2 c^4 + m^2 v^2 c^2} = mc^2 \left[1 + \frac{v^2}{c^2} \right]^{1/2} \simeq mc^2 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{v^2}{c^2} \right) \Rightarrow E \simeq mc^2 + \frac{1}{2} mv^2$$

ce qui révèle l'existence d'une énergie de masse : $E_m = mc^2$ qui accompagne l'énergie cinétique.

b- Paquet d'ondes

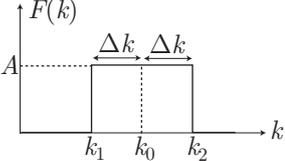
Les développements précédents suggèrent qu'une particule, libre de se déplacer sur un axe infini, ne peut être représentée par une simple fonction d'onde de De Broglie, mais plutôt par un paquet d'ondes. À cet effet, définissons un **densité spectrale** $F(k)$ qui décrit les fonctions d'onde associées à la particule libre dans l'intervalle $[k, k + dk]$: $\underline{\psi}_A(x, t) = \psi_0 e^{i(kx - \omega t)}$ est remplacé par :

$$\delta \underline{\psi}_A(x, t) = \delta \psi_0 e^{i(kx - \omega t)} \text{ où } \delta \psi_0 \hat{=} F(k) dk$$

ce qui conduit à définir la fonction d'onde par ⁴ :

$$\boxed{\psi(x, t) = \int_{\mathbb{R}} F(k) e^{i(kx - \omega t)} dk} \tag{12}$$

Par exemple, choisissant cette densité constante sur un intervalle limité $[k_1, k_2]$:

$$\begin{cases} F(k) = A = \text{cte } \forall k \in [k_1, k_2] \\ F(k) = 0 \text{ sinon} \end{cases} \text{ avec } \begin{cases} A = \frac{\psi_0}{\Delta k} \\ k_2 = k_0 + \Delta k \\ k_1 = k_0 - \Delta k \end{cases}$$


En imposant $\Delta k \ll k_0$, il sera possible d'effectuer le changement de variable :

$$k = k_0 + \varepsilon \text{ avec } \varepsilon \in [-\Delta k, \Delta k]$$

ainsi que le développement limité sur ω , relié à k par une **relation de dispersion** $\omega(k)$:

$$\omega(k) = \omega(k_0 + \varepsilon) = \omega(k_0) + \varepsilon \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k_0} = \omega_0 + \varepsilon \omega'_0 \tag{13}$$

La fonction d'onde (12) devient ainsi :

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \int_{k_1}^{k_2} A e^{i(kx - \omega t)} dk = \frac{\psi_0}{\Delta k} \int_{-\Delta k}^{\Delta k} e^{i[(k_0 + \varepsilon)x - (\omega_0 + \varepsilon \omega'_0)t]} d\varepsilon \\ &= \frac{\psi_0}{\Delta k} e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \int_{-\Delta k}^{\Delta k} e^{i(x - \omega'_0 t)\varepsilon} d\varepsilon \\ &= \frac{\psi_0}{\Delta k/2} e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \times \left[\frac{e^{i(x - \omega'_0 t)\Delta k} - e^{-i(x - \omega'_0 t)\Delta k}}{2i} \right] \times \frac{1}{x - \omega'_0 t} \\ &\Rightarrow \boxed{\psi(x, t) = \psi_0 e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \text{ sinc}[\Delta k (x - \omega'_0 t)]} \end{aligned} \tag{14}$$

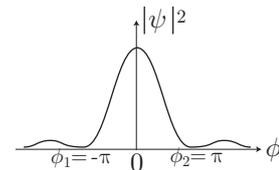
La probabilité de présence de la particule est alors décrite par sa densité :

$$\boxed{|\psi(x, t)|^2 = \psi_0^2 \text{ sinc}^2 \phi(x, t) \text{ où } \phi(x, t) = \Delta k \times (x - \omega'_0 t)}$$

La fonction sinus cardinal qui apparaît semble alors confiner la particule dans un intervalle $[\phi_1, \phi_2] = [-\pi, \pi]$ autour de $\phi_0 = 0$.

Cette probabilité se déplace dans le temps de manière à ce que :

$$\phi(x, t) = \phi_0 \Rightarrow x - \omega'_0 t = 0 \Rightarrow x = \omega'_0 t \Rightarrow \frac{dx}{dt} = \omega'_0$$



c'est-à-dire avec une vitesse qui s'identifie à la vitesse de groupe : $\frac{dx}{dt} = \omega'_0 = \frac{d\omega}{dk} = v_g = \frac{\hbar k}{m}$.

4. Cette approche est à l'origine de l'emploi des transformées de Fourier (cf. page 39) :

$$\psi(x, t) = \int_{\mathbb{R}} F(k) e^{-i\omega t} \times e^{ikx} dk = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathbb{R}} \tilde{\psi}(k, t) e^{ikx} dk \text{ où } \tilde{\psi}(k, t) \hat{=} \sqrt{2\pi} F(k) e^{-i\omega t}$$

- Si l'observation se fait à une date t_0 fixée, la courbe $|\psi|^2 = f(\phi)$ s'atténue très vite dès que $|\phi| \geq \pi$. Le paquet d'ondes se trouve donc presque complètement contenu dans un intervalle $[x_1, x_2]$ tel que :

$$\begin{cases} \phi_1 = -\pi \\ \phi_2 = \pi \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \Delta k \times (x_1 - \omega'_0 t_0) = -\pi \\ \Delta k \times (x_2 - \omega'_0 t_0) = \pi \end{cases}$$

Ainsi, l'écart-type Δx permet l'encadrement $x = x_0 \pm \Delta x$ (ou $x_0 = v t_0$), c'est-à-dire :

$$\begin{cases} x_2 = x_0 + \Delta x \\ x_1 = x_0 - \Delta x \end{cases} \Rightarrow x_2 - x_1 = 2 \Delta x \Rightarrow 2 \Delta x \Delta k = 2\pi \text{ où } p = \hbar k$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta x \Delta p = \pi \hbar}$$

Cette relation confirme **l'inégalité d'Heisenberg** établie à la page 50 :

$$\boxed{\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}}$$

- Si l'observation se fait en une position x_0 fixée, le paquet d'ondes apparaît à une date t_2 , telle que :

$$\phi_2 = \Delta k \times (x_0 - \omega'_0 t_2) = +\pi$$

et disparaît à une date t_1 telle que :

$$\phi_1 = \Delta k \times (x_0 - \omega'_0 t_1) = -\pi$$

Sa "durée de vie" en x_0 vaut ainsi $\Delta t = t_1 - t_2$ telle que :

$$\Delta k \times \omega'_0 \Delta t = 2\pi$$

Or, d'après la décomposition (13), ω évolue dans l'intervalle $[\omega_1, \omega_2]$ tel que :

$$\omega_2 = \omega_0 + \Delta k \omega'_0 \text{ et } \omega_1 = \omega_0 - \Delta k \omega'_0 \Rightarrow \omega = \omega_0 \pm \Delta \omega$$

Ainsi, l'écart-type $\Delta \omega$ vaut :

$$\begin{aligned} \Delta \omega = \Delta k \omega'_0 &\Rightarrow \Delta \omega \times \Delta t = 2\pi \text{ avec } E = \hbar \omega \Rightarrow \Delta \omega = \frac{\Delta E}{\hbar} \\ &\Rightarrow \Delta E \times \Delta t = 2\pi \hbar > \frac{\hbar}{2} \end{aligned}$$

c- Courant de probabilité

Si la particule est confinée dans un espace limité $[a, b]$ (elle part d'un émetteur en $x = a$ vers un récepteur en $x = b$), l'onde de De Broglie $\underline{\psi}_A(x, t)$ peut la décrire sans transgresser la condition de normalisation.

La propagation de $\underline{\psi}_A(x, t)$ est alors associée à un **courant de probabilité**, défini par un vecteur densité \vec{j} , par analogie avec l'électromagnétisme : $\vec{j}_{em} = \rho \vec{v}$ où ρ désigne la densité volumique des charges mobiles et \vec{v} leur vitesse.

- En physique quantique, la définition $\delta \mathcal{P} = |\psi(x, t)|^2 dx$ (ou $\delta \mathcal{P} = |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau$) introduit la définition de la densité de probabilité $|\psi(\vec{r}, t)|^2$.

- La loi de Planck : $\vec{p} = m \vec{v} = \hbar \vec{k}$ permet d'exprimer la vitesse de déplacement d'une particule

Ainsi, par analogie :

$$\boxed{\vec{j} = \frac{\hbar \vec{k}}{m} |\psi(\vec{r}, t)|^2} \text{ et } \boxed{|j_x| = \frac{\hbar k}{m} |\psi(x, t)|^2} \tag{15}$$

Appliquée à l'onde de De Broglie $\underline{\psi}_A(x, t) = A e^{i(kx - \omega t)}$, cette définition fournit :

$$j_x = \frac{\hbar k}{m} |A|^2 \tag{16}$$

En revanche, elle peut devenir ambiguë dans d'autres cas (par exemple avec la fonction d'onde (14) où k s'identifie vraisemblablement à k_0 ?)

Dans ce cas, il existe une expression plus générale :

$$\boxed{\vec{j} = \frac{\hbar}{m} \Re \left\{ \frac{\psi^*}{i} \vec{\nabla} \psi \right\}} \text{ où } \vec{\nabla} \psi = \vec{\text{grad}} \psi(x, t) \tag{17}$$

Démonstration : Utilisons à nouveau les analogies avec l'équation de continuité de l'électromagnétisme :

$$\operatorname{div} \vec{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \Rightarrow -\operatorname{div} \vec{j} = \frac{\partial \rho}{\partial t}$$

où :

$$\rho = |\psi(\vec{r}, t)|^2 = \psi \psi^* \Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

Or, l'évolution de $\psi(\vec{r}, t)$ suit l'équation de Schrödinger (à 3 dimensions) :

$$\begin{aligned} \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V \psi &= i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \psi^* \Delta \psi + V \psi^* \psi = i\hbar \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} \\ &\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \psi \Delta \psi^* + V \psi \psi^* = -i\hbar \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \\ &\Rightarrow i\hbar \left(\psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} (\psi^* \Delta \psi - \psi \Delta \psi^*) \\ &\Rightarrow \operatorname{div} \vec{j} = \frac{\hbar^2}{2mi\hbar} (\psi^* \Delta \psi - \psi \Delta \psi^*) \end{aligned}$$

Quant à la relation d'analyse vectorielle entre un vecteur \vec{u} et un scalaire α :

$$\operatorname{div}(\alpha \vec{u}) = \alpha \operatorname{div} \vec{u} + \overrightarrow{\operatorname{grad}} \alpha \cdot \vec{u}$$

elle devient, avec $\alpha = \psi^*$ et $\vec{u} = \overrightarrow{\nabla} \psi \Rightarrow \operatorname{div} \vec{u} = \Delta \psi$:

$$\begin{cases} \operatorname{div}(\psi^* \overrightarrow{\nabla} \psi) = \psi^* \Delta \psi + \overrightarrow{\nabla} \psi^* \cdot \overrightarrow{\nabla} \psi \\ \operatorname{div}(\psi \overrightarrow{\nabla} \psi^*) = \psi \Delta \psi^* + \overrightarrow{\nabla} \psi \cdot \overrightarrow{\nabla} \psi^* \end{cases}$$

c'est-à-dire :

$$\operatorname{div} \vec{j} = \frac{\hbar}{2mi} \operatorname{div} [\psi^* \overrightarrow{\nabla} \psi - \psi \overrightarrow{\nabla} \psi^*] \Rightarrow \vec{j} = \frac{\hbar}{2m} \left[\frac{\psi^*}{i} \overrightarrow{\nabla} \psi + \frac{\psi}{-i} \overrightarrow{\nabla} \psi^* \right]$$

Ainsi, en notant $\underline{Z} = \frac{\psi^*}{i} \overrightarrow{\nabla} \psi$ et son conjugué complexe $\underline{Z}^* = \frac{\psi}{-i} \overrightarrow{\nabla} \psi^*$, il apparaît que :

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{m} \times \frac{\underline{Z} + \underline{Z}^*}{2} = \frac{\hbar}{m} \times \Re\{\underline{Z}\} \Rightarrow \boxed{\vec{j} = \frac{\hbar}{m} \Re\left\{ \frac{\psi^*}{i} \overrightarrow{\nabla} \psi \right\}}$$

Application : Avec la fonction d'onde (14) :

$$\psi(x, t) = \psi_0 e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \operatorname{sin}_c[\Delta k(x - \omega'_0 t)] = \psi_0 e^{i\theta(x, t)} \operatorname{sin}_c \phi(x, t)$$

la définition (15) fournit :

$$\vec{j} = \frac{\hbar \vec{k}}{m} \psi_0^2 \operatorname{sin}_c^2 \phi(x, t) \quad (18)$$

tandis que :

$$\overrightarrow{\nabla} \psi = \psi_0 e^{i\theta(x, t)} \times [ik_0 \operatorname{sin}_c \phi(x, t) + \operatorname{sin}'_c \phi(x, t)] \vec{u}_x \text{ où } \operatorname{sin}'_c \phi = \frac{\partial \operatorname{sin}_c \phi}{\partial x}$$

donne à l'expression (17) la forme suivante :

$$\begin{aligned} \vec{j} &= \frac{\hbar}{m} \Re \left\{ \frac{\psi_0}{i} e^{-i\theta} \operatorname{sin}_c \phi \times \psi_0 e^{i\theta} (ik_0 \operatorname{sin}_c \phi + \operatorname{sin}'_c \phi) \right\} \vec{u}_x \\ &= \frac{\hbar}{m} \Re \{ \psi_0^2 (k_0 \operatorname{sin}_c^2 \phi - i \operatorname{sin}_c \phi \operatorname{sin}'_c \phi) \} \vec{u}_x = \frac{\hbar k_0}{m} \psi_0^2 \vec{u}_x \operatorname{sin}_c^2 \phi \end{aligned}$$

compatible avec avec l'expression (18) et qui confirme qu'un courant de probabilité se déplace de manière à maintenir $\operatorname{sin}_c^2 \phi$ maximum, c'est-à-dire avec :

$$\phi(x, t) = 0 \Rightarrow x = \omega'_0 t \Rightarrow v = \omega'_0 = \frac{d\omega}{dk} = v_g$$

3- Particule dans un potentiel fini

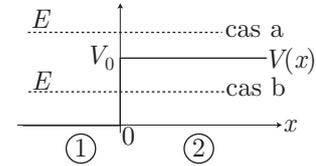
a- Marche de potentiel

Étudions les états stationnaires d'énergie $E > 0$:

$$\psi(x, t) = \varphi(x) e^{-iEt/\hbar} = \varphi(x) e^{-i\omega t}$$

d'une particule émise depuis $x = -\infty$ dans un potentiel $V(x)$ défini par morceaux :

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{pour } x < 0 \text{ (domaine 1)} \\ V_0 > 0 & \text{pour } x > 0 \text{ (domaine 2)} \end{cases}$$



L'équation de Schrödinger des états stationnaires (9) de la page 2 :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + V(x) \varphi(x) = E \varphi(x) \Rightarrow \boxed{\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \varphi(x) = 0} \quad (19)$$

fournit immédiatement les équations conduisant à $\varphi(x)$.

Cas a : $E > V_0 > 0$:

Dans le milieu (1), l'équation (19) s'écrit :

$$\frac{d^2\varphi_1(x)}{dx^2} + k_1^2 \varphi_1(x) = 0 \text{ avec } k_1 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \text{ car } V(x) = 0 \quad (20)$$

et admet alors pour solutions :

$$\boxed{\varphi_1(x) = A_1 e^{ik_1x} + B_1 e^{-ik_1x} \text{ où } (A_1, B_1) \in \mathbb{C}}$$

lesquelles solutions sont associées aux fonctions d'onde $\psi(x, t) = \varphi(x) e^{-i\omega t}$:

$$\psi_1(x, t) = A_1 e^{i(k_1x - \omega t)} \text{ et } \psi_r(x, t) = B_1 e^{i(-k_1x - \omega t)}$$

qui caractérisent respectivement une onde incidente, qui se déplace vers la droite et une onde réfléchie, qui se déplace vers la gauche.

Dans le milieu (2), l'équation (19) s'écrit :

$$\frac{d^2\varphi_2(x)}{dx^2} + k_2^2 \varphi_2(x) = 0 \text{ avec } k_2 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0)}$$

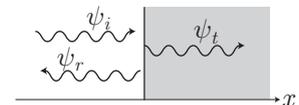
et admet aussi la solution générale :

$$\varphi_2(x) = A_2 e^{ik_2x} + B_2 e^{-ik_2x} \text{ où } (A_2, B_2) \in \mathbb{C}$$

auxquelles sont associées les fonctions d'ondes :

$$\psi_t(x, t) = A_2 e^{i(k_2x - \omega t)} \text{ et } \psi'_t(x, t) = B_2 e^{i(-k_2x - \omega t)}$$

La première décrit une onde transmise dans le milieu (2) et se propageant vers la droite, tandis que la seconde décrit une onde incidente dans le milieu (2) qui arrive à l'interface ($x = 0$) depuis une source située en $x > 0$.



Or, une telle source n'existe pas ici et c'est pourquoi on pose $B_2 = 0$. Il reste ainsi :

$$\boxed{\varphi_2(x) = A_2 e^{ik_2x} \text{ où } A_2 \in \mathbb{C}}$$

Les solutions $\varphi_1(x)$ et $\varphi_2(x)$, ainsi que leurs dérivées, doivent également satisfaire aux conditions de continuité en $x = 0$:

$$\begin{aligned} \begin{cases} A_1 + B_1 = A_2 \\ k_1 A_1 - k_1 B_1 = k_2 A_2 \end{cases} &\Rightarrow \begin{cases} k_1 A_1 + k_1 B_1 = k_1 A_2 \\ k_1 A_1 - k_1 B_1 = k_2 A_2 \end{cases} \Rightarrow \boxed{A_2 = \frac{2k_1}{k_1 + k_2} A_1} \\ &\Rightarrow B_1 = A_2 - A_1 = A_1 \left(\frac{2k_1}{k_1 + k_2} - 1 \right) \Rightarrow \boxed{B_1 = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} A_1} \end{aligned}$$

Aux ondes de De Broglie incidente, réfléchi et transmise sont alors associés des courants de probabilité de densités (15) $\vec{j} = \frac{\hbar \vec{k}}{m} |\psi(x, t)|^2$:

$$\begin{aligned} \vec{j}_i &= \frac{\hbar k_1}{m} |\psi_i(x, t)|^2 \vec{u}_x = \frac{\hbar k_1}{m} |A_1|^2 \vec{u}_x & \vec{j}_r &= -\frac{\hbar k_1}{m} |\psi_r(x, t)|^2 \vec{u}_x = -\frac{\hbar k_1}{m} |B_1|^2 \vec{u}_x \\ \vec{j}_t &= \frac{\hbar k_2}{m} |\psi_t(x, t)|^2 \vec{u}_x = \frac{\hbar k_2}{m} |A_2|^2 \vec{u}_x \end{aligned}$$

à l'origine des **coefficients de réflexion** et de **transmission** :

$$R \hat{=} \frac{\|\vec{j}_r\|}{\|\vec{j}_i\|} \Rightarrow R = \frac{|B_1|^2}{|A_1|^2} = \left(\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right)^2$$

et :

$$T \hat{=} \frac{\|\vec{j}_t\|}{\|\vec{j}_i\|} \Rightarrow T = \frac{k_2}{k_1} \left(\frac{A_2}{A_1} \right)^2 = \frac{k_2}{k_1} \times \frac{4k_1^2}{(k_1 + k_2)^2} \Rightarrow T = \frac{4k_1 k_2}{(k_1 + k_2)^2}$$

Remarques :

- L'égalité $R + T = 1$ traduit la conservation de la particule à l'interface $x = 0$.
- En l'absence de marche de potentiel ($V_0 = 0$), l'égalité $k_1 = k_2$ se traduirait par $R = 0$ et $T = 1$: aucune réflexion ne serait alors observée pour une particule qui se propage simplement vers la droite.
- L'existence d'un coefficient $T \neq 0$ montre que la particule présente une probabilité non nulle de se propager dans le milieu (2), ce qui est compatible avec la mécanique classique qui prévoit également cette possibilité lorsque $E > V_0$.

Cas b : $V_0 > E > 0$:

Dans le milieu (1) la fonction d'onde vérifie la même équation différentielle (20) que précédemment, auquel cas la solution est aussi la même :

$$\varphi_1(x) = A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx} \text{ avec } (A_1, B_1) \in \mathbb{C} \text{ et } k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

à l'origine des mêmes ondes de De Broglie :

$$\psi_i(x, t) = A_1 e^{i(kx - \omega t)} \text{ et } \psi_r(x, t) = B_1 e^{i(-kx - \omega t)} \quad (21)$$

En revanche, avec $E < V_0$ dans le milieu (2), l'équation de Schrödinger devient :

$$\frac{d^2 \varphi_2(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0) \varphi_2(x) = 0 \Rightarrow \frac{d^2 \varphi_2(x)}{dx^2} - q^2 \varphi_2(x) = 0 \text{ avec } q = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E)} \quad (22)$$

et a donc pour solution générale :

$$\varphi_2(x) = A_2 e^{-qx} + B_2 e^{qx}$$

Or, puisque $|\varphi_2(x)|^2$ doit rester bornée, $\lim_{x \rightarrow \infty} |\varphi_2(x)|$ ne peut pas tendre vers l'infini⁵, ce qui impose $B_2 = 0$:

$$\varphi_2(x) = A_2 e^{-qx} \Rightarrow \psi_t(x, t) = A_2 e^{-qx} e^{i\omega t}$$

La condition de continuité des fonctions d'onde et de leurs dérivées en $x = 0$ impose aussi :

$$\begin{aligned} \begin{cases} A_1 + B_1 = A_2 \\ ikA_1 - ikB_1 = -qA_2 \end{cases} &\Rightarrow \begin{cases} ikA_1 + ikB_1 = ikA_2 \\ ikA_1 - ikB_1 = -qA_2 \end{cases} \Rightarrow A_2 = \frac{2ik}{ik - q} A_1 \\ &\Rightarrow B_1 = A_2 - A_1 = \left(\frac{2ik}{ik - q} - 1 \right) A_1 \Rightarrow B_1 = \frac{ik + q}{ik - q} A_1 \end{aligned}$$

5. Cette condition s'écrit aussi :

$$\lim_{x \rightarrow \infty} [|A_2|^2 e^{-2qx} + |B_2|^2 e^{2qx} + 2\Re\{A_2 B_2^*\}] \neq \infty \Rightarrow \lim_{x \rightarrow \infty} [|B_2|^2 e^{2qx}] \neq \infty \Rightarrow B_2 = 0$$

Pour les ondes de De Broglie (21) du milieu (1), les densités de courant de probabilité sont correctement décrites par la relation (15) :

$$\vec{j}_i = \frac{\hbar \vec{k}_i}{m} |\psi_i(x, t)|^2 = \frac{\hbar k}{m} |A_1|^2 \vec{u}_x \text{ et } \vec{j}_r = \frac{\hbar \vec{k}_r}{m} |\psi_r(x, t)|^2 = \frac{\hbar k}{m} |B_1|^2 \vec{u}_x$$

et conduisent au coefficient de réflexion :

$$R \cong \frac{\|\vec{j}_r\|}{\|\vec{j}_i\|} = \left| \frac{B_1}{A_1} \right|^2 \Rightarrow \boxed{R = 1}$$

En revanche, cette définition de \vec{j} ne convient pas pour l'onde transmise dans le milieu (2) où \vec{k}_t n'est pas défini :

$$\psi_t(x, t) = A_2 e^{-qx} e^{-i\omega t} \Rightarrow \psi_t^* = A_2^* e^{-qx} e^{i\omega t} \Rightarrow \vec{\nabla} \psi_t = -q A_2 e^{-qx} e^{-i\omega t} \vec{u}_x$$

La formule (17) apporte cependant la réponse attendue :

$$\begin{aligned} \vec{j}_t &= \frac{\hbar}{m} \Re \left\{ \frac{\psi_t^*}{i} \vec{\nabla} \psi_t \right\} = \frac{\hbar}{m} \Re \left\{ \frac{A_2^*}{i} e^{-qx} e^{i\omega t} \times (-q A_2 e^{-qx} e^{-i\omega t} \vec{u}_x) \right\} \\ &= \frac{\hbar}{m} \Re \{ q i |A_2|^2 e^{-2qx} \vec{u}_x \} \Rightarrow \vec{j}_t = \vec{0} \text{ car } q \in \mathbb{R}^{+*} \\ &\Rightarrow \boxed{T \cong \frac{\|\vec{j}_t\|}{\|\vec{j}_i\|} = 0} \end{aligned}$$

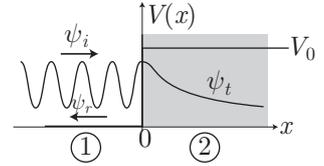
Remarques :

- L'identité $R + T = 1$ demeure encore valable et rend compte de la préservation de la particule à l'interface $x = 0$.
- Les valeurs de R et T montrent que la particule se réfléchit dans le milieu (1), puis se propage vers la gauche, alors qu'il n'y a pas de propagation dans le milieu (2).

Cependant, la probabilité d'y trouver la particule n'y est pas nulle :

$$|\psi_t(x, t)|^2 = |A_2|^2 e^{-2qx} \neq 0$$

Cette situation rappelle l'effet de peau rencontré en électromagnétisme.



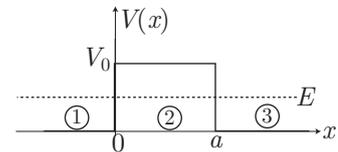
- Cette probabilité de présence distingue la physique quantique de la physique classique, qui interdit le franchissement d'un **mur de potentiel** dès lors que $E_m > E_p$.
- En revanche cette situation est compatible avec l'électromagnétisme, qui prévoit l'existence d'une **profondeur de peau** non nulle pour une onde arrivant sur la surface d'un conducteur ohmique de conductivité finie.

b- Barrière de potentiel

Considérons maintenant une particule de masse m , d'énergie $E > 0$, émise vers la droite par une source (en $x < 0$), qui rencontre en $x = 0$ une barrière de potentiel, d'amplitude $V_0 > E$, définie par :

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & \text{pour } x \in]0, a[\\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

ce qui permet de délimiter trois domaines :



- Dans le domaine (1), l'équation de Schrödinger (19) de la page 8 :

$$\frac{d^2 \varphi_1(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \varphi_1(x) = 0$$

s'écrit aussi :

$$\frac{d^2 \varphi_1(x)}{dx^2} + k^2 \varphi_1(x) = 0 \text{ où } k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \in \mathbb{R}^{+*} \tag{23}$$

et admet donc la même solution générale de la page 8 :

$$\boxed{\varphi_1(x) = A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx} \text{ avec } (A_1, B_1) \in \mathbb{C}}$$

qui génère une onde de De Broglie incidente $\psi_i(x, t)$ et une onde $\psi_r(x, t)$ réfléchi :

$$\psi(x, t) = \varphi(x) e^{-i\omega t} \Rightarrow \boxed{\psi_i(x, t) = A_1 e^{i(kx - \omega t)}} \text{ et } \boxed{\psi_r(x, t) = B_1 e^{i(-kx - \omega t)}}$$

- Dans le domaine (2), l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\frac{d^2 \varphi_2(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0) \varphi_2(x) = 0 \Rightarrow \frac{d^2 \varphi_2(x)}{dx^2} - q^2 \varphi_2(x) = 0 \text{ où } \boxed{q = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E)} \in \mathbb{R}^{+*}}$$

et génère la solution générale :

$$\boxed{\varphi_2(x) = A_2 e^{qx} + B_2 e^{-qx} \text{ avec } (A_2, B_2) \in \mathbb{C}}$$

- Dans le domaine (3), l'équation de Schrödinger est la même que l'équation (23) et produit donc une solution analogue :

$$\varphi_3(x) = A_3 e^{ikx} + B_3 e^{-ikx}$$

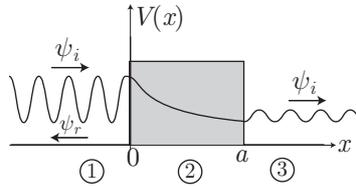
et donc des ondes de De Broglie :

$$\psi(x, t) = \varphi(x) e^{-i\omega t} \Rightarrow \psi_t(x, t) = A_3 e^{i(kx - \omega t)} \text{ et } \psi'_t(x, t) = B_3 e^{i(-kx - \omega t)}$$

La première onde décrit une onde qui se propage dans le domaine (3) vers la droite, alors que la deuxième décrit une onde que se déplacerait vers la gauche. Or, en l'absence de source en $x > 0$, cette onde n'existe pas. Il reste alors :

$$\boxed{\varphi_3(x) = A_3 e^{ikx} \Rightarrow \psi_t(x, t) = A_3 e^{i(kx - \omega t)} \text{ avec } A_3 \in \mathbb{C}}$$

Ces calculs décrivent la situation suivante :



La particule arrive sur la barrière en $x = 0$, présente une probabilité non nulle de se réfléchir et une probabilité non nulle de se retrouver dans le milieu (2), sans s'y propager. Or, comme ce milieu est de dimension finie, la particule présente une probabilité non nulle d'en sortir et de se propager dans le domaine (3). Ce phénomène, appelé **effet tunnel**, ne peut être prévu que par la physique quantique (la physique classique n'envisage pas la traversée d'une barrière de potentiel $V_0 > E$).

Les coefficients complexes A_2, A_3, \dots peuvent désormais s'obtenir à partir de la condition de continuité de $\varphi(x)$ et de sa dérivée $\varphi'(x) = \frac{d\varphi(x)}{dx}$ en $x = 0$ et en $x = a$.

- En $x = 0$:

$$\begin{cases} \varphi_1(0) = \varphi_2(0) \\ \varphi'_1(0) = \varphi'_2(0) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} A_1 + B_1 = A_2 + B_2 \\ ikA_1 - ikB_1 = qA_2 - qB_2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} ikA_1 + ikB_1 = ikA_2 + ikB_2 \\ ikA_1 - ikB_1 = qA_2 - qB_2 \end{cases} \Rightarrow 2ikA_1 = (ik + q)A_2 + (ik - q)B_2 \quad (24)$$

- En $x = a$:

$$\begin{cases} \varphi_2(a) = \varphi_3(a) \\ \varphi'_2(a) = \varphi'_3(a) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} A_2 e^{qa} + B_2 e^{-qa} = A_3 e^{ika} \\ qA_2 e^{qa} - qB_2 e^{-qa} = ikA_3 e^{ika} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} qA_2 e^{qa} + qB_2 e^{-qa} = qA_3 e^{ika} \\ qA_2 e^{qa} - qB_2 e^{-qa} = ikA_3 e^{ika} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} 2qA_2 e^{qa} = (q + ik)A_3 e^{ika} \\ 2qB_2 e^{-qa} = (q - ik)A_3 e^{ika} \end{cases}$$

Ces expressions de A_2 et B_2 sont alors substituées dans l'équation (24) :

$$2ikA_1 = \left[\frac{(q + ik)^2}{2q e^{qa}} - \frac{(q - ik)^2}{2q e^{-qa}} \right] A_3 e^{ika} \Rightarrow A_3 = \frac{4ikq e^{-ika}}{(q + ik)^2 e^{-qa} - (q - ik)^2 e^{qa}} A_1 \quad (25)$$

Une résolution simplifiée⁶ permet déjà une interprétation du coefficient de transmission $T = \frac{\|\vec{j}_t\|}{\|\vec{j}_i\|}$. Pour cela, supposons la barrière de potentiel assez large pour qu'il soit possible de négliger e^{-qa} par rapport à e^{qa} :

$$A_3 \simeq -\frac{4iqk e^{-ika}}{(q-ik)^2 e^{qa}} A_1 = -\frac{4iqk e^{-ika}}{(q-ik)^2} e^{-qa} A_1 \Rightarrow |A_3| = \frac{4qk}{|q-ik|^2} e^{-qa} |A_1|$$

Les courants de probabilité des ondes de De Broglie incidente (dans le domaine 1) et transmise (dans le domaine 3) :

$$\psi_i(x, t) = A_1 e^{i(kx-\omega t)} \text{ et } \psi_t(x, t) = A_3 e^{i(kx-\omega t)}$$

sont alors associés au vecteurs densité de courant (15) de la page 6 :

$$\begin{cases} \vec{j}_t = \frac{\hbar \vec{k}}{m_e} |\psi_t(x, t)|^2 = \frac{\hbar \vec{k}}{m_e} |A_3|^2 \\ \vec{j}_i = \frac{\hbar \vec{k}}{m} |\psi_i(x, t)|^2 = \frac{\hbar \vec{k}}{m} |A_1|^2 \end{cases} \Rightarrow T \simeq \left| \frac{A_3}{A_1} \right|^2$$

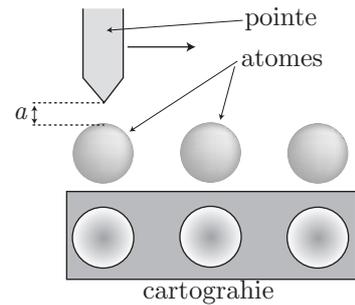
où :

$$\left| \frac{A_3}{A_1} \right| = \frac{4qk}{|q-ik|^2} e^{-qa} = \frac{4qk}{q^2+k^2} e^{-qa} \Rightarrow T \simeq \frac{16q^2k^2}{(q^2+k^2)^2} e^{-2qa} \text{ avec } \begin{cases} k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \\ q^2 = \frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \boxed{T \simeq 16 \frac{E(V_0-E)}{V_0^2} e^{-2qa}} \quad (26)$$

Cette expression est mise à profit par le **microscope à effet tunnel** : une pointe métallique très fine balaye une surface composée d'atomes avec leurs électrons. Lorsque la pointe se trouve à la verticale d'un atome, à une distance a finie, les électrons de l'atome ont une probabilité non nulle de franchir la barrière de potentiel avec la pointe, ce qui crée un courant de probabilité d'autant plus intense que a est petit.

En revanche, lorsque la pointe s'écarte d'un atome, ce courant s'annule. L'ensemble de ces informations permet de cartographier une surface à l'échelle atomique.



L'expression (107) est aussi utilisée pour interpréter la **radioactivité** au cours de laquelle un noyau ${}^A_Z X$ émet une particule α (noyau d'hélium ${}^4_2 \text{He}$) et devient un noyau fils ${}^{A'}_{Z'} X'$:



Le **modèle de Gamow** assimile la particule α à une particule de charge $q_\alpha = 2e$, initialement confinée dans le noyau père (de rayon R) et pouvant s'en extraire.

Le noyau fils, de charge $q_{X'} = Z'e$ (de rayon R), crée à une distance r un potentiel électrostatique $V(r) = \frac{q_{X'}}{4\pi\epsilon_0 r}$

dans lequel la particule α acquiert l'énergie potentielle $\mathcal{E}_p(r) = q_\alpha V(r) = \frac{2Z'e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ pour $r > R$.

6. Le calcul exact se mène de la manière suivante :

$$T = \frac{16 q^2 k^2}{(q^2 + k^2) (e^{-2qa} + e^{2qa}) + 12 q^2 k^2 - 2q^4 - 2k^4} = \frac{16 q^2 k^2}{D}$$

avec :

$$\begin{aligned} \sinh^2(qa) &= \frac{1}{4} (e^{2qa} + e^{-2qa} - 2) \\ \Rightarrow D &= (q^2 + k^2)^2 [4 \sinh^2(qa) + 2] + 12 q^2 k^2 - 2q^4 - 2k^4 = 4(q^2 + k^2) \sinh^2(qa) + 16 q^2 k^2 \end{aligned}$$

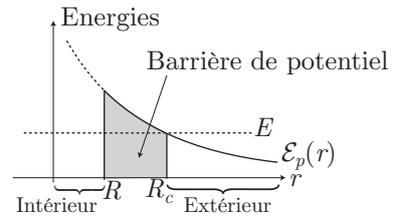
$$\Rightarrow T = \frac{16 k^2 q^2}{4 (q^2 + k^2)^2 \sinh^2(qa) + 16 k^2 q^2} \Rightarrow \boxed{T = \frac{1}{1 + \frac{(q^2 + k^2)^2}{4 k^2 q^2} \sinh^2(qa)}}$$

Avant d'être émise, la particule α se trouve confinée à l'intérieur du noyau père (domaine intérieur pour $r < R$) avec une énergie potentielle inconnue, mais sûrement négative pour assurer une certaine stabilité à l'atome.

En revanche, lorsque la particule α est émise avec une énergie E , son énergie potentielle vaut $\mathcal{E}_p(r)$.

Pour être émise, la particule α doit franchir une barrière de potentiel dont la hauteur dépend de r .

On peut alors montrer que le coefficient de transmission T vérifie :



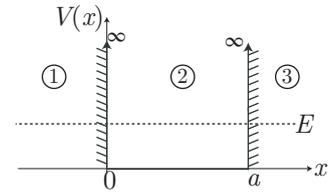
$$\ln T \simeq -2 \int_{r=R}^{R_e} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} [\mathcal{E}_p(r) - E]} dr \simeq -\frac{A}{\sqrt{E}} + B$$

où $A = \frac{Z'e^2}{2\hbar} \sqrt{2m}$ et $B = \frac{4}{\hbar} \sqrt{Rm} \frac{e^2 Z'}{\pi}$.

c- Puits de potentiel infini

Une particule de masse m et d'énergie E , est confinée dans un puits de potentiel à une dimension de largeur a et de hauteur infinie :

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{pour } x \in]0, a[\\ \infty & \text{sinon} \end{cases}$$



Nous allons étudier les états stationnaires associés à cette particule et décrits par une fonction d'onde :

$$\psi(x, t) = \varphi(x) e^{-iEt/\hbar} = \varphi(x) e^{-i\omega t}$$

Cette configuration délimite trois domaines :

Dans les domaines (1) et (3), la particule ne peut pas exister, sinon elle pourrait y acquérir une énergie potentielle infinie. Cette contrainte impose :

$$\varphi_1(x) = 0 \text{ pour } x \leq 0 \text{ et } \varphi_3(x) = 0 \text{ pour } x \geq a$$

Dans le domaine (2), la particule est libre et son comportement est déterminé par l'équation de Schrödinger (19) de la page 8 :

$$\frac{d^2\varphi_2(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} [E - V(x)] \varphi_2(x) = 0 \tag{27}$$

- Si $E < 0$, il existe un réel positif $q = \sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}}$ tel que :

$$\frac{d^2\varphi_2(x)}{dx^2} - q^2 \varphi_2(x) = 0 \Rightarrow \varphi_2(x) = A \cosh(qx) + B \sinh(qx)$$

où les conditions de continuité imposent :

$$\lim_{x \rightarrow 0^+} \varphi_2(x) = \lim_{x \rightarrow 0^-} \varphi_1(x) \Rightarrow A = 0 \Rightarrow \varphi_2(x) = B \sinh(qx)$$

et

$$\lim_{x \rightarrow a^-} \varphi_2(x) = \lim_{x \rightarrow a^+} \varphi_3(x) \Rightarrow B \sinh(qa) = 0 \Rightarrow B = 0 \text{ car } qa \neq 0$$

Cette solution impliquerait que $\varphi_2(x) = 0 \forall x \in]0, a[$ et donc la disparition de la particule; elle ne peut être retenue.

- Si $E = 0$, l'équation (27) : $\frac{d^2\varphi_2(x)}{dx^2} = 0$ a pour solution :

$$\varphi_2(x) = Ax + B \text{ où } (A, B) \in \mathbb{C}$$

Or, les conditions de continuité en $x = 0$ et en $x = a$ imposent :

$$\lim_{x \rightarrow 0^+} \varphi_2(x) = 0 \Rightarrow B = 0 \Rightarrow \varphi_2(x) = Ax$$

et :

$$\lim_{x \rightarrow a^-} \varphi_2(x) = 0 \Rightarrow A \times a = 0 \Rightarrow A = 0 \text{ car } a \neq 0$$

Cette solution doit également être rejetée car $\varphi_2(x) = 0$ signifierait que la particule existe nulle part !

– Si $E > 0$, l'équation (27) :

$$\frac{d^2 \varphi_2(x)}{dx^2} + k^2 \varphi_2(x) = 0 \text{ avec } k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (28)$$

a pour solution :

$$\varphi_2(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx) \text{ où } (A, B) \in \mathbb{C}$$

Les conditions de continuité imposent alors :

$$\lim_{x \rightarrow 0^+} \varphi_2(x) \Rightarrow B = 0 \Rightarrow \varphi_2(x) = A \sin(kx)$$

et

$$\lim_{x \rightarrow a^-} \varphi_2(x) = 0 \Rightarrow A \sin(ka) = 0 \Rightarrow ka = n\pi \Rightarrow k = \frac{n\pi}{a} \text{ avec } n \in \mathbb{N}^{+*} \quad (29)$$

Quant à la constante A , elle doit convenir à la condition de normalisation :

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_2(x, t)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi_2(x)|^2 dx = |A|^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx \\ &= |A|^2 \int_0^a \frac{1 - \cos(2n\pi x)}{2} dx = |A|^2 \times \left\{ \frac{a}{2} - \frac{1}{4n\pi} \left[\sin\left(\frac{2n\pi x}{a}\right) \right]_0^a \right\} = |A|^2 \times \frac{a}{2} \\ &\Rightarrow |A| = \sqrt{\frac{2}{a}} \end{aligned}$$

Le choix d'une solution réelle positive, justifié ci-après, conduit finalement à :

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin(kx) \quad (30)$$

Remarque 1 : la constante A est choisie réelle car deux fonctions d'onde d'états stationnaires simplement différentes par un argument complexe décrivent le même phénomène. Ainsi, considérons les fonctions :

$$\psi_1(x, t) = A \sin(kx) e^{-i\omega t} \text{ et } \psi_2(x, t) = \underline{A} \sin(kx) e^{-i\omega t} = A e^{i\theta_0} e^{-i\omega t} \sin(kx) \text{ avec } A \in \mathbb{R}$$

Elle fournissent, à chaque instant, les mêmes probabilités :

$$\delta \mathcal{P}_1(x, t) = |\psi_1(x, t)|^2 dx = \delta \mathcal{P}_2(x, t)$$

et l'introduction de l'argument complexe ne provoque qu'une translation dans le temps de $\Delta t = \frac{\theta_0}{\omega}$:

$$\psi_2(x, t) = \varphi(x) e^{i(\theta_0 - \omega t)} = \varphi(x) e^{-i\omega(t - \theta_0/\omega)} \Rightarrow \psi_2(x, t) = \psi_1(x, t - \Delta t)$$

qui n'est pas suivi d'effet physique pour les ondes stationnaires.

Remarque 2 : k est choisi positif car k et $-k$ décrivent les mêmes phénomènes physiques. C'est une conséquence de la première remarque avec $\theta_0 = \pi$, qui justifie les conditions (29).

Remarque 3 : Les énergies des états stationnaires sont quantifiées car, d'après les relations (28) et (29) :

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \Rightarrow E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (31)$$

où $n \in \mathbb{N}^{+*}$ car $n = k \times \frac{a}{\pi}$ avec $k \times a > 0$. Ainsi, à chaque valeur de E_n correspond une seule valeur de n , c'est-à-dire un seul état : les **niveaux d'énergie** ne sont donc pas **dégénérés**⁷. Notamment, les fonctions d'onde $\psi_n(x, t)$ associées aux énergies E_n sont normées et orthogonales :

$$\langle \psi_n(x, t) | \psi_m(x, t) \rangle = \delta_{mn}$$

7. Un niveau d'énergie E est dégénéré si plusieurs états stationnaires différents possèdent cette énergie. La dégénérescence aurait pu s'observer ici avec des états :

$$\underline{\psi}_n(x, t) = \varphi_n(x) e^{-i E_n t / \hbar} \text{ et } E_n = n^2 \frac{\pi \hbar^2}{2ma^2}$$

si n avait pu prendre des valeurs négatives. Dans ce cas, les états $\psi_1(x, t)$ et $\psi_{-1}(x, t)$ auraient eu la même énergie E_1 .

Démonstration : Si $m \neq n$:

$$\begin{aligned} \langle \psi_n(x, t) | \psi_m(x, t) \rangle &= \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) e^{iE_n t/\hbar} \times \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{m\pi x}{a}\right) e^{-iE_m t/\hbar} dx \\ &= \frac{2}{a} e^{i(E_n - E_m)t/\hbar} \times I \end{aligned}$$

où l'intégrale I vaut :

$$\begin{aligned} I &= \int_0^a \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{m\pi x}{a}\right) dx = \frac{1}{2} \int_0^a \cos\left[(n-m)\frac{\pi x}{a}\right] - \frac{1}{2} \int_0^a \cos\left[(n+m)\frac{\pi x}{a}\right] dx \\ &= \frac{1}{2} \left[\frac{a}{(n-m)\pi} \sin(n-m)\frac{\pi x}{a} \right]_0^a - \frac{1}{2} \left[\frac{a}{\pi(n+m)} \sin(n+m)\frac{\pi x}{a} \right]_0^a = 0 \text{ lorsque } n \neq m \end{aligned}$$

et si $m = n$:

$$\langle \psi_n(x, t) | \psi_m(x, t) \rangle = \int_{\mathbb{R}} \varphi_n^*(x) \varphi_n(x) dx = \int_{\mathbb{R}} |\varphi_n(x)|^2 dx = 1 \text{ (normalisation)}$$

Remarque 5 : Puisque $n \geq 1$, la relation (31) montre que :

$$E \geq \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} = E_{\text{conf}} \tag{32}$$

c'est-à-dire que l'énergie de la particule confinée dans l'intervalle $x \in [0, a]$ prend une valeur minimale non nulle ; c'est l'**énergie de confinement** qui est un phénomène général et spécifique à la physique quantique⁸.

d- Énergie de confinement

L'étude précédente a révélé une propriété spécifique à la physique quantique : l'énergie d'une particule confinée est quantifiée et admet un minimum non nul. Les deux exemples ci-dessous illustrent l'existence de cette énergie de confinement à partir de l'**inégalité d'Heisenberg**.

- Cas du puits de potentiel infini

Dans le puits de potentiel ($V(x) = 0$), l'énergie de la particule est purement cinétique :

$$E = \mathcal{E}_c + \mathcal{E}_p = \mathcal{E}_c = \frac{p_x^2}{2m} \Rightarrow \langle E \rangle = \frac{1}{2m} \langle p_x^2 \rangle$$

Or l'**écart-type** de l'impulsion est défini par :

$$(\Delta p_x)^2 = \langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2 \leq \langle p_x^2 \rangle \Rightarrow \langle E \rangle \geq \frac{1}{2m} (\Delta p_x)^2$$

et l'inégalité d'Heisenberg permet de relier Δp_x à l'écart-type Δx de la position de la particule, que l'on assimile à l'incertitude sur sa position ($\Delta x \simeq a$) :

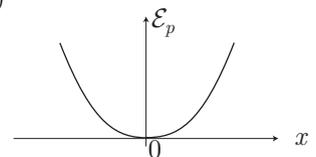
$$\begin{aligned} \Delta p_x \times \Delta x \geq \frac{\hbar}{2} &\Rightarrow \Delta p_x \times a \geq \frac{\hbar}{2} \Rightarrow \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2a} \\ &\Rightarrow \langle E \rangle \geq \frac{1}{2m} \frac{\hbar^2}{4a^2} \Rightarrow \langle E \rangle \geq \frac{\hbar^2}{8ma^2} \end{aligned}$$

Cette expression confirme non seulement l'existence d'une énergie de confinement, mais également l'ordre de grandeur $E_{\text{conf}} \propto \frac{\hbar^2}{2ma^2}$, évalué par le résultat (32).

- Cas de l'oscillateur harmonique à une dimension

En physique classique, une particule de masse m peut osciller au voisinage (x_0) d'un minimum d'énergie potentielle $\mathcal{E}_p(x)$, avec une pulsation :

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{1}{m} \left. \frac{d^2 \mathcal{E}_p}{dx^2} \right|_{x_0}} \Rightarrow \left. \frac{d^2 \mathcal{E}_p}{dx^2} \right|_{x_0} = m\omega_0^2$$



8. En physique classique, la particule d'énergie :

$$E = \frac{1}{2} mv^2 + \mathcal{E}_p(x) \text{ avec } \mathcal{E}_p(x) = 0$$

pourrait avoir une énergie nulle si $v = 0$.

Il s'agit d'un **oscillateur harmonique**.

En choisissant $x_0 = 0$ et $\mathcal{E}_p(0) = 0$, la fonction $\mathcal{E}_p(x)$ admet un développement limité d'ordre 2 :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_p(x) &= \mathcal{E}_p(0) + x \left. \frac{d\mathcal{E}_p}{dx} \right|_{x_0} + \frac{1}{2} x^2 \left. \frac{d^2\mathcal{E}_p}{dx^2} \right|_{x_0} \quad \text{avec} \quad \left. \frac{d\mathcal{E}_p}{dx} \right|_{x_0} = 0 \\ &= \frac{1}{2} m\omega_0^2 x^2 \end{aligned}$$

et l'oscillateur possède donc une énergie mécanique :

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} mv^2 + \mathcal{E}_p(x) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega_0^2 x^2 \quad \text{où} \quad p = mv \\ \Rightarrow \langle E \rangle &= \frac{1}{2m} \langle p^2 \rangle + \frac{1}{2} m\omega_0^2 \langle x^2 \rangle \end{aligned}$$

avec :

$$\begin{cases} (\Delta x)^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \leq \langle x^2 \rangle \\ (\Delta p)^2 = \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 \leq \langle p^2 \rangle \end{cases} \Rightarrow \langle E \rangle \geq \frac{(\Delta p)^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega_0^2 (\Delta x)^2 \Rightarrow \langle E \rangle \geq P^2 + X^2 \tag{33}$$

où nous avons posé :

$$P = \frac{\Delta p}{\sqrt{2m}} \Rightarrow \Delta p = P\sqrt{2m} \quad \text{et} \quad X = \sqrt{\frac{m\omega_0^2}{2}} \Delta x \Rightarrow \Delta x = \sqrt{\frac{2}{m\omega_0^2}} X$$

L'inégalité d'Heisenberg impose alors :

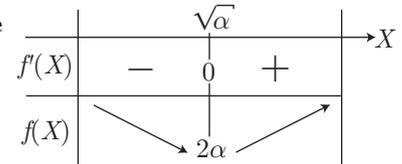
$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \Rightarrow P\sqrt{2m} \times \sqrt{\frac{2}{m\omega_0^2}} X \geq \frac{\hbar}{2} \Rightarrow XP \geq \frac{\hbar\omega_0}{4} \Rightarrow P \geq \frac{\alpha}{X} \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{\hbar\omega_0}{4}$$

L'inégalité (33) devient alors :

$$\langle E \rangle \geq \frac{\alpha^2}{X^2} + X^2 = f(X) \tag{34}$$

où les variations de la fonction $f(X)$ peuvent être étudiées à partir de sa dérivée :

$$f'(X) = 2X - \frac{2\alpha^2}{X^3} = 2 \frac{X^4 - \alpha^2}{X^3}$$



Le tableau de variations révèle que $f(X)$ admet un minimum en $X = \sqrt{\alpha}$, c'est-à-dire que :

$$f(X) \geq f(\sqrt{\alpha}) = \frac{\alpha^2}{\alpha} + \alpha = 2\alpha$$

L'inégalité (34) devient ainsi :

$$\langle E \rangle \geq f(X) \geq 2\alpha \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{\hbar\omega_0}{4}$$

c'est-à-dire :

$$\langle E \rangle \geq \frac{\hbar\omega_0}{2} = E_{\text{conf}}$$

L'inégalité d'Heisenberg prédit à nouveau l'existence d'une énergie de confinement positive, compatible avec la solution 124 (page 52) que donne la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$E = \hbar\omega_0 \left(\frac{1}{2} + n \right) \quad \text{avec} \quad n \in \mathbb{N} \Rightarrow E \geq \frac{\hbar\omega_0}{2}$$

4- États non stationnaires

a- Généralités



DÉFINITION

Le **produit scalaire** de deux fonctions complexes $\varphi_1(x)$ et $\varphi_2(x)$, noté $\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = \langle \varphi_1(x) | \varphi_2(x) \rangle$ est défini par :

$$\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = (\varphi_1, \varphi_2) \hat{=} \int_{\mathbb{R}} \varphi_1^*(x) \times \varphi_2(x) dx$$

Les parties spatiales des fonctions d'onde associées à des états stationnaires sont orthogonales :

$$\langle \varphi_n | \varphi_m \rangle \hat{=} \int_{\mathbb{R}} \varphi_n^*(x) \times \varphi_m(x) dx = \delta_{mn}$$

Démonstration : D'après le résultat (92) de la page 42, les fonctions d'onde $\psi_n(x, t)$ et $\psi_m(x, t)$, associées aux états stationnaires d'énergie E_n et E_m , sont orthonormées :

$$\langle \psi_n(t) | \psi_m(t) \rangle \hat{=} \int_{\mathbb{R}} \psi_n^*(x, t) \times \psi_m(x, t) dx = \delta_{mn}$$

où :

$$\begin{cases} \psi_m(x, t) = e^{-iE_m t/\hbar} \varphi_m(x) \\ \psi_n^*(x, t) = e^{iE_n t/\hbar} \varphi_n^*(x) \end{cases} \Rightarrow \langle \psi_n(x, t) | \psi_m(x, t) \rangle = \int_{\mathbb{R}} e^{i(E_n - E_m)t/\hbar} \varphi_n^*(x) \varphi_m(x) dx = \delta_{mn}$$

$$\Rightarrow \int_{\mathbb{R}} \varphi_n^*(x) \varphi_m(x) dx = e^{-i(E_n - E_m)t/\hbar} \delta_{mn} = \delta_{mn} \quad (35)$$

Si, à l'instant initial $t = 0$, la fonction d'onde a une décomposition connue sur les états propres, de fonctions d'onde spatiales $\varphi_n(x)$:

$$\psi(x, 0) = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \varphi_n(x) \text{ où } \alpha_n \in \mathbb{C} \text{ sont connus} \quad (36)$$

alors $\psi(x, t)$ peut être connu à toute date t ultérieure :

$$\psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n e^{-iE_n t/\hbar} \varphi_n(x) \quad (37)$$

Il suffit de remplacer, dans la série (36), chaque terme α_n par $\alpha_n e^{-iE_n t/\hbar}$.

Démonstration : Supposons connus les coefficients α_n de la décomposition (36). D'après le résultat (92) de la page 42, la fonction d'onde $\psi(x, t)$ admet une décomposition unique sur les parties spatiales $\varphi_n(x)$ des états propres du Hamiltonien :

$$\psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n(t) \varphi_n(x) \quad (38)$$

d'où il découle que l'on peut écrire, à la date $t = 0$ et comparer avec la série (36) :

$$\psi(x, 0) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n(0) \varphi_n(x) \text{ et } \psi(x, 0) = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \varphi_n(x)$$

L'orthonormalisation⁹ permet de conclure que :

$$\alpha_n = c_n(0) \quad (39)$$

Quant à l'équation de Schrödinger :

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

elle peut se ré-écrire à l'aide de la décomposition (38) :

$$\sum_{n=1}^{\infty} c_n(t) \times \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi_n(x)}{dx^2} + V(x) \varphi_n(x) \right] = i\hbar \sum_{n=1}^{\infty} \frac{dc_n(t)}{dt} \varphi_n(x)$$

où les parties spatiales $\varphi_n(x)$ vérifient l'identité (9) de la page 2 :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi_n(x)}{dx^2} + V(x) \varphi_n(x) = E_n \varphi_n(x)$$

Il s'ensuit que :

$$\sum_{n=1}^{\infty} c_n(t) E_n \times \varphi_n(x) = \sum_{n=1}^{\infty} i\hbar \frac{dc_n(t)}{dt} \times \varphi_n(x)$$

et l'orthonormalisation des fonctions $\varphi_n(x)$ implique alors que :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dc_n(t)}{dt} = E_n c_n(t) &\Rightarrow c_n(t) = c_n(0) e^{-iE_n t/\hbar} \text{ où } c_n(0) = \alpha_n \text{ d'après (39)} \\ &\Rightarrow \boxed{c_n(t) = \alpha_n e^{-iE_n t/\hbar}} \end{aligned}$$

La décomposition (38) devient alors :

$$\boxed{\psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n e^{-iE_n t/\hbar} \varphi_n(x)} \quad (40)$$

Si la particule occupe un état propre $|\psi_m\rangle$ à une date t_0 , alors il reste dans cet état propre :

$$\boxed{\psi(x, t_0) = \psi_m(x, t_0) = \varphi_m(x) e^{-iE_m t_0/\hbar} \Rightarrow |\psi(x, t)|^2 = |\varphi_m(x)|^2 = |\psi_m(x, t_0)|^2 \forall t} \quad (41)$$

Démonstration : Supposons qu'à une date $t = t_0$ l'état $\psi(x, t_0)$ de la particule s'identifie à un état propre d'énergie E_m :

$$\psi(x, t_0) = \varphi_m(x) e^{-iE_m t_0/\hbar}$$

alors la décomposition (37) fournit :

$$\sum_{p=1}^{\infty} \alpha_p e^{-iE_p t_0/\hbar} \varphi_p(x) = \varphi_m(x) e^{-iE_m t_0/\hbar}$$

c'est-à-dire, après multiplication par la partie spatiale $\varphi_n^*(x)$ d'un état propre d'énergie E_n :

$$\sum_{p=1}^{\infty} \alpha_p e^{-iE_p t_0/\hbar} \varphi_n^*(x) \varphi_p(x) = \varphi_n^*(x) \varphi_m(x) e^{-iE_m t_0/\hbar}$$

9. L'identité : $\sum_{m=1}^{\infty} c_m(0) \varphi_m(x) = \sum_{m=0}^{\infty} \alpha_m \varphi_m(x)$ peut être multipliée par $\varphi_n^*(x)$ de part et d'autre :

$$\varphi_n^*(x) \times \sum_{m=1}^{\infty} c_m(0) \varphi_m(x) = \varphi_n^*(x) \sum_{m=1}^{\infty} \alpha_m \varphi_m(x) \Rightarrow \sum_{m=1}^{\infty} c_m(0) \varphi_n^*(x) \varphi_m(x) dx = \sum_{m=1}^{\infty} \alpha_m \varphi_n^*(x) \varphi_m(x) dx$$

où une intégration sur \mathbb{R} fournit, d'après l'identité (92) :

$$\sum_{m=1}^{\infty} c_m(0) \delta_{mn} = \sum_{m=1}^{\infty} \alpha_m \delta_{mn} \Rightarrow \boxed{c_n(0) = \alpha_n}$$

et, après intégration sur $x \in \mathbb{R}$:

$$\begin{aligned} \sum_{p=1}^{\infty} \alpha_p e^{-iE_p t_0/\hbar} \langle \varphi_n | \varphi_m \rangle &= \langle \varphi_n | \varphi_m \rangle e^{-iE_m t_0/\hbar} \\ \Rightarrow \sum_{p=1}^{\infty} \alpha_p e^{-iE_p t_0/\hbar} \delta_{np} &= \delta_{nm} e^{-iE_m t_0/\hbar} \\ \Rightarrow \alpha_n e^{-iE_n t_0/\hbar} &= \delta_{mn} e^{-iE_m t_0/\hbar} \\ \Rightarrow \alpha_n &= \delta_{mn} e^{i(E_n - E_m) t_0/\hbar} = \delta_{mn} \end{aligned}$$

Il s'ensuit que pour toute date t , $\psi(x, t)$ est donné par la série (37) :

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n e^{-iE_n t/\hbar} \varphi_n(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \delta_{mn} e^{-iE_n t/\hbar} \varphi_n(x) = \varphi_m(x) e^{-iE_m t/\hbar} \\ \Rightarrow &\boxed{|\psi(x, t)|^2 = |\varphi_m(x)|^2 = |\psi_m(x, t_0)|^2 \forall x} \end{aligned}$$

b- Combinaison linéaire de deux états stationnaires

Considérons deux états stationnaires distincts, d'énergies $E_a < E_b$, dont les fonctions d'onde :

$$\psi_a(x, t) = \varphi_a(x) e^{-iE_a t/\hbar} \quad \psi_b(x, t) = \varphi_b(x) e^{-iE_b t/\hbar}$$

présentent des parties spatiales φ_a et φ_b que nous supposons réelles (pour simplifier ici les calculs).

Rappelons que les parties spatiales des état propres du Hamiltonien sont orthonormées ($\langle \varphi_a | \varphi_b \rangle = \delta_{ab}$), c'est-à-dire :

$$\langle \varphi_a | \varphi_a \rangle = 1 \Rightarrow \int_{\mathbb{R}} |\varphi_a(x)|^2 dx = 1 \quad \langle \varphi_b | \varphi_b \rangle = 1 \Rightarrow \int_{\mathbb{R}} |\varphi_b(x)|^2 dx = 1$$

et :

$$\langle \varphi_a | \varphi_b \rangle \hat{=} \int_{\mathbb{R}} \varphi_a^*(x) \varphi_b(x) dx = 0 \quad \langle \varphi_b | \varphi_a \rangle \hat{=} \int_{\mathbb{R}} \varphi_b^*(x) \varphi_a(x) dx = 0$$

Supposons enfin que l'état initial de la particule soit connu et donné par la combinaison linéaire¹⁰ des états propres du Hamiltonien :

$$\psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(x, 0) + \psi_b(x, 0)] = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_a(x) + \varphi_b(x)] \quad (42)$$

À toute autre date t , l'état de la particule est donné par la fonction d'onde, conformément à la relation (40) :

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[e^{-iE_a t/\hbar} \varphi_a(x) + e^{-iE_b t/\hbar} \varphi_b(x) \right] \\ &= \frac{e^{-iE_a t/\hbar}}{\sqrt{2}} \left[\varphi_a(x) + e^{-i(E_b - E_a) t/\hbar} \varphi_b(x) \right] \\ &= \frac{e^{-iE_a t/\hbar}}{\sqrt{2}} [\varphi_a(x) + e^{-i\omega t} \varphi_b(x)] \text{ où } \omega = \frac{E_b - E_a}{\hbar} \end{aligned}$$

Il s'ensuit que :

$$\begin{aligned} |\psi(x, t)|^2 &= \frac{1}{2} [\varphi_a + e^{i\omega t} \varphi_b] [\varphi_a + e^{-i\omega t} \varphi_b] = \frac{1}{2} [\varphi_a^2 + \varphi_b^2 + (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \varphi_a \varphi_b] \\ &= \frac{1}{2} [\varphi_a^2 + \varphi_b^2 + 2 \varphi_a \varphi_b \cos(\omega t)] \end{aligned} \quad (43)$$

10. Le coefficient $\frac{1}{\sqrt{2}}$ assure la normalisation de la fonction d'onde $\psi(x, 0)$ car :

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}} |\psi(x, 0)|^2 dx &= \frac{1}{2} \left\{ \int_{\mathbb{R}} |\varphi_a(x)|^2 dx + \int_{\mathbb{R}} |\varphi_b(x)|^2 dx + \int_{\mathbb{R}} \varphi_a^*(x) \varphi_b(x) dx + \int_{\mathbb{R}} \varphi_a(x) \varphi_b^*(x) dx \right\} \\ &= \frac{1}{2} \{ \langle \varphi_a | \varphi_a \rangle + \langle \varphi_b | \varphi_b \rangle + \langle \varphi_a | \varphi_b \rangle + \langle \varphi_b | \varphi_a \rangle \} = \frac{1}{2} \times 2 = 1 \end{aligned}$$

- À la date $t = 0$:

$$|\psi(x, t)|^2 = \frac{1}{2} [\varphi_a^2 + \varphi_b^2 + 2\varphi_a \varphi_b] = \frac{1}{2} [\varphi_a(x) + \varphi_b(x)]^2$$

La particule occupe donc l'état \mathcal{E}_a décrit par la fonction d'onde :

$$\psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_a(x) + \varphi_b(x)]$$

conformément à l'hypothèse (42)

- À la date $t_1 = \frac{\pi}{\omega}$:

$$|\psi(x, t)|^2 = \frac{1}{2} [\varphi_a^2 + \varphi_b^2 - 2\varphi_a \varphi_b] = \frac{1}{2} [\varphi_a(x) - \varphi_b(x)]^2$$

La particule occupe donc l'état \mathcal{E}_b décrit par la fonction d'onde :

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_a(x) - \varphi_b(x)]$$

Il apparaît ainsi que l'état de la particule oscille entre l'état \mathcal{E}_a et l'état \mathcal{E}_b , avec une pulsation ω telle que :

$$E_b - E_a = \hbar\omega$$

En outre, cet exemple illustre un résultat plus général :

La combinaison linéaire de deux états stationnaires non dégénérés (c'est-à-dire $E_1 \neq E_2$) n'est plus un état stationnaire, mais un état qui varie dans le temps.

- D'une part cet énoncé est confirmé par la dépendance temporelle (43) de la fonction $\psi(x, t)$.
- Cet énoncé signifie également que la combinaison linéaire des états stationnaires (états propres du Hamiltonien, de valeurs propres E_1 et E_2) n'est plus un état propre du Hamiltonien.

Démonstration : Soient $\psi_a(x, t)$ et $\psi_b(x, t)$ ces deux états propres (simplement notés ψ_a, ψ_b) et la combinaison linéaire :

$$\psi(x, t) = \psi = \alpha \psi_a + \beta \psi_b \text{ avec } \begin{cases} \hat{\mathbf{H}}\psi_a = E_a \psi_a \\ \hat{\mathbf{H}}\psi_b = E_b \psi_b \end{cases} \text{ où } E_a \neq E_b \text{ et } \alpha \times \beta \neq 0 \quad (44)$$

Supposons que ψ soit aussi état propre du Hamiltonien et cherchons quelle serait sa valeur propre E , telle que :

$$\hat{\mathbf{H}}\psi = E \psi \Rightarrow \hat{\mathbf{H}}(\alpha\psi_a + \beta\psi_b) = \alpha E \psi_a + \beta E \psi_b \Rightarrow \alpha E_a \psi_a + \beta E_b \psi_b = \alpha E \psi_a + \beta E \psi_b$$

La multiplication par ψ_a^* produit l'équation :

$$\alpha E_a \psi_a^* \psi_a + \beta E_b \psi_a^* \psi_b = \alpha E \psi_a^* \psi_a + \beta E \psi_a^* \psi_b$$

dont l'intégration fournit :

$$\alpha E_a \langle \psi_a | \psi_a \rangle + \beta E_b \langle \psi_a | \psi_b \rangle = \alpha E \langle \psi_a | \psi_a \rangle + \beta E \langle \psi_a | \psi_b \rangle$$

Enfin, l'orthonormalisation des fonctions d'onde impose :

$$\langle \psi_a | \psi_b \rangle = \delta_{ab} \Rightarrow \alpha E_a = \alpha E \Rightarrow \alpha = 0 \text{ ou } E_a = E \quad (45)$$

De la même manière, la multiplication par ψ_b^* conduit à :

$$\begin{aligned} \alpha E_a \langle \psi_b | \psi_a \rangle + \beta E_b \langle \psi_b | \psi_b \rangle &= \alpha E \langle \psi_b | \psi_a \rangle + \beta E \langle \psi_b | \psi_b \rangle \\ \Rightarrow \beta E_b &= \beta E \Rightarrow \beta = 0 \text{ ou } E = E_b \end{aligned} \quad (46)$$

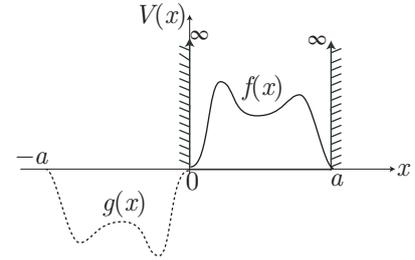
Les solutions $E_a = E_b = E$ sont à rejeter puisqu'elles transgressent l'hypothèse initiale (44) : $E_a \neq E_b$. Donc, il n'existe pas une telle particule, état propre du Hamiltonien.

c- Exemple : puits de potentiel infini

Les résultats (44) et (31) donnent les fonctions d'onde stationnaires d'une particule dans un puits de potentiel infini, de largeur a , ainsi que les énergies E_n associées :

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

$$E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$



On supposera également connu l'état initial de la particule :

$$\psi(x, 0) = f(x) \text{ avec } f(0) = f(a) = 0$$

et on cherche sa fonction d'onde à toute date ultérieure.

Pour cela, prolongeons la fonction $f(x)$ sur l'intervalle $[-a, a]$ de manière à former une fonction $g(x)$ impaire et $2a$ -périodique, avec $f(x) = g(x) \forall x \in [0, a]$.

Dans ces conditions, $g(x)$ admet une décomposition en série de Fourier :

$$g(x) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin\left(n \frac{2\pi}{2a} x\right) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

où les coefficients b_n sont donnés par :

$$b_n = \frac{2}{2a} \int_{-a}^a g(x) \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx = \frac{2}{a} \int_0^a g(x) \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx$$

car $g(x) \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$ est une fonction paire.

En outre :

$$\forall x \in [0, a], f(x) = g(x) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \times \sqrt{\frac{a}{2}} \varphi_n(x)$$

La fonction $\psi(x, 0) = f(x)$ présente donc une décomposition connue sur les états propres du Hamiltonien :

$$\psi(x, 0) = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \varphi_n(x) \text{ où } \alpha_n = b_n \times \sqrt{\frac{a}{2}}$$

et le résultat (40) prévoit alors, qu'à toute date t :

$$\psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n e^{-iE_n t/\hbar}$$

où :

$$\alpha_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \int_0^a f(x) \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx \text{ et } E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

Remarque : Les expressions des fonctions $\varphi_n(x)$ confirment l'orthonormalisation des états propres du Hamiltonien :

$$\langle \varphi_n | \varphi_m \rangle = \delta_{mn}$$

Démonstration :

- Si $m \neq n$:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_n | \varphi_m \rangle &= \int_0^a \frac{2}{a} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{m\pi x}{a}\right) dx = \frac{1}{a} \left\{ \int_0^a \cos\left[\frac{(n-m)\pi x}{a}\right] dx - \int_0^a \cos\left[\frac{(n+m)\pi x}{a}\right] dx \right\} \\ &= \frac{1}{a} \left\{ \frac{a}{(n-m)\pi} \left[\sin\left(\frac{(n-m)\pi x}{a}\right) \right]_0^a - \frac{a}{(n+m)\pi} \left[\sin\left(\frac{(n+m)\pi x}{a}\right) \right]_0^a \right\} \\ &= 0 \text{ car } n-m \in \mathbb{N}^* \text{ et } n+m \in \mathbb{N}^* \end{aligned}$$

- Si $n = m$:

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

II Physique statistique

1- Facteur de Boltzmann

a- Définitions

Considérons une grandeur A dont la mesure donne une valeur a discrète $a \in \mathcal{A} = \{a_1, a_2, \dots, a_N\}$ et soit $\mathcal{P}(a = a_i)$ la probabilité que cette valeur vaille a_i . On peut alors définir :

- la **valeur moyenne** de A (ou de a) qui s'identifie à l'**espérance mathématique** :

$$\langle A \rangle = \bar{A} = \langle a \rangle \hat{=} \sum_{a_i \in \mathcal{A}} a_i \times \mathcal{P}(a = a_i) \quad \text{avec} \quad \sum_{a_i \in \mathcal{A}} \mathcal{P}(a = a_i) = 1 \quad (47)$$

- la **variance** de A (ou de a) :

$$\text{Var}(A) = \text{Var}(a) \hat{=} \langle (A - \bar{A})^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$$

- l'**écart-type** de A :

$$\sigma_A = \Delta A \hat{=} \sqrt{\text{Var}(A)}$$

Remarque 1 : La variance, qui informe sur la **dispersion** des valeurs $\{a_i\}$ par rapport à leur moyenne \bar{a} , ne peut pas être une simple moyenne des écarts à la moyenne $\varepsilon_i = a_i - \bar{a}$; celle-ci est toujours nulle car :

$$\langle \varepsilon_i \rangle = \langle a_i - \bar{a} \rangle = \langle a_i \rangle - \bar{a} = \bar{a} - \bar{a} = 0$$

C'est l'apparition de valeurs positives ou négatives dans l'ensemble $\{\varepsilon_i\}$ qui provoque cette désinformation. C'est pourquoi on préfère examiner la valeur moyenne des carrés de ε_i :

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon_i^2 \rangle &= \langle (a_i - \bar{a})^2 \rangle = \langle a_i^2 - 2a_i\bar{a} + \bar{a}^2 \rangle = \langle a^2 \rangle - 2\bar{a} \times \bar{a} + \bar{a}^2 \\ &\Rightarrow \text{Var}(a) = \langle a^2 \rangle - \bar{a}^2 \Leftrightarrow \text{Var}(A) = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \end{aligned}$$

Remarque 2 : Si la grandeur Q peut prendre des valeurs continues q d'un ensemble \mathcal{E} , la probabilité $\delta\mathcal{P}(q, dq)$ que la mesure de Q se trouve dans l'intervalle $[q, q + dq]$ est d'autant plus importante que dq est plus grand :

$$\delta\mathcal{P}(q, dq) = f(q) \times dq$$

où $f(q)$ désigne la **densité de probabilité** de la grandeur Q .

La définition (47) de la moyenne doit alors être remplacée par :

$$\langle Q \rangle \hat{=} \int_{\mathcal{E}} q \times \delta\mathcal{P}(q, dq) \quad \text{avec} \quad \int_{\mathcal{E}} \delta\mathcal{P}(q, dq) = \int_{\mathcal{E}} f(q) dq = 1$$

Cette deuxième égalité constitue une **condition de normalisation**.



DÉFINITION

- **L'échelle microscopique** d'un système (\mathcal{S}) est une échelle qui permet de distinguer individuellement chaque constituant (particules) de (\mathcal{S}).
- **L'échelle macroscopique** est celle des humains : le système (\mathcal{S}) paraît composé d'un continuum où les particules sont trop petites pour être distinguées.
- **L'échelle mésoscopique** est intermédiaire : le système (\mathcal{S}) est décomposé en cellules suffisamment petites pour paraître ponctuelles à l'échelle macroscopique et suffisamment grandes pour contenir de nombreuses particules.

b- Pression en fonction de l'altitude

Soit (\mathcal{F}) une cellule mésoscopique d'un fluide de dimensions cartésiennes dx, dy, dz . Ses faces inférieure et supérieure (d'aire $S_{xy} = dx dy$) sont soumises à des forces de pression extérieures respectives :

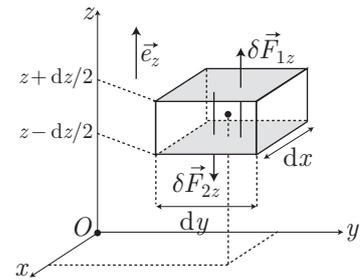
$$\delta \vec{F}_{1z} = p(x, y, z - \frac{dz}{2}) S_{xy} \vec{e}_z = \left[p(x, y, z) - \frac{dz}{2} \frac{\partial p}{\partial z} \right] dx dy \vec{e}_z$$

et :

$$\delta \vec{F}_{2z} = p(x, y, z + \frac{dz}{2}) S_{xy} (-\vec{e}_z) = - \left[p(x, y, z) + \frac{dz}{2} \frac{\partial p}{\partial z} \right] dx dy \vec{e}_z$$

dont la résultante vaut :

$$\delta \vec{F}_z = \delta \vec{F}_{1z} + \delta \vec{F}_{2z} = - \frac{\partial p}{\partial z} \delta \tau \vec{e}_z \text{ où } \delta \tau = dx dy dz$$



Sur les quatre autres faces s'exercent des forces analogues : (\mathcal{F}) est donc soumis à des forces de pression résultante

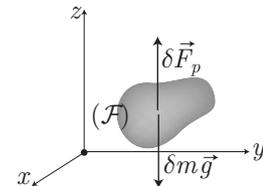
$$\delta \vec{F}_p = \delta \vec{F}_x + \delta \vec{F}_y + \delta \vec{F}_z = \left(- \frac{\partial p}{\partial x} \vec{e}_x - \frac{\partial p}{\partial y} \vec{e}_y - \frac{\partial p}{\partial z} \vec{e}_z \right) \delta \tau \Rightarrow \boxed{\delta \vec{F}_p = - \overrightarrow{\text{grad}} p \delta \tau} \quad (48)$$

Considérons maintenant un fluide de masse volumique μ , en équilibre sous l'effet de la pression et de la gravitation.

La cellule (\mathcal{F}) , de volume $\delta \tau$ et de masse $\delta m = \mu \delta \tau$, vérifie le principe de l'inertie :

$$\vec{0} = \delta m \vec{g} + \delta \vec{F}_p = \delta m \vec{g} - \overrightarrow{\text{grad}} p \delta \tau \Rightarrow \boxed{\overrightarrow{\text{grad}} p = \mu \vec{g}} \quad (49)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial p}{\partial x} \vec{e}_x + \frac{\partial p}{\partial y} \vec{e}_y + \frac{\partial p}{\partial z} \vec{e}_z = -\mu g \vec{e}_z \Rightarrow \boxed{\frac{dp}{dz} = -\mu g} \quad (50)$$



La **loi du nivellement barométrique** (50) montre que dans un champ de gravitation uniforme $\vec{g} = -g \vec{e}_z$, la pression p ne dépend que de z . Ce résultat peut se généraliser :

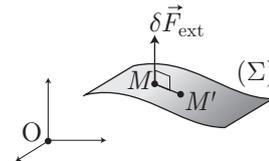
Les **surface isobares** d'un fluide en équilibre sont localement perpendiculaires au champ de force.

Démonstration :

Soit (Σ) une surface isobare, définie comme l'ensemble des points de même pression.

Soient M et M' deux points de (Σ) infiniment proches :

$$(M, M') \in (\Sigma) \Rightarrow p(M) = p(M') \text{ avec } \overrightarrow{MM'} = d\overrightarrow{OM}$$



dont le gradient de pression est défini par :

$$p(M') - p(M) \cong \overrightarrow{\text{grad}} p \cdot d\overrightarrow{OM} = \overrightarrow{\text{grad}} p \cdot \overrightarrow{MM'} = 0 \quad (51)$$

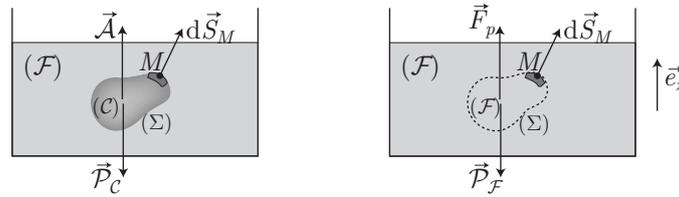
Quant à l'équilibre du fluide soumis aux forces de pression $\delta \vec{F}_p$ (48) et à un champ de force extérieur $\delta \vec{F}_{\text{ext}}$, il impose :

$$\begin{aligned} \vec{0} = \delta \vec{F}_{\text{ext}} + \delta \vec{F}_p &= \delta \vec{F}_{\text{ext}} - \overrightarrow{\text{grad}} p \delta \tau \Rightarrow \delta \vec{F}_{\text{ext}} = \overrightarrow{\text{grad}} p \delta \tau \\ &\Rightarrow \delta \vec{F}_{\text{ext}} \cdot \overrightarrow{MM'} = \overrightarrow{\text{grad}} p \cdot \overrightarrow{MM'} \times \delta \tau = 0 \text{ d'après (51)} \\ &\Rightarrow \boxed{\delta \vec{F}_{\text{ext}} \perp \overrightarrow{MM'} \forall (M, M') \in (\Sigma) \Leftrightarrow \delta \vec{F}_{\text{ext}} \perp (\Sigma)} \end{aligned}$$

La résultante des forces de pression \vec{F}_p , qui s'exerce sur un corps (\mathcal{C}) est à l'origine de la **poussée d'Archimède** :

$$\vec{A} = -\vec{F}_p$$

Démonstration : Soit (\mathcal{C}) un corps immergé dans un fluide (\mathcal{F}) au repos.



Remplaçons, par la pensée, (C) par un corps rempli de fluide (F) et de même surface extérieure (Σ). Ce corps imaginaire est soumis à son poids \vec{P}_F ainsi qu'à la résultante des forces de pression qui s'exercent sur chaque élément $d\vec{S}_M$ de (Σ) :

$$\vec{F}_p = - \iint_{(\Sigma)} p(M) d\vec{S}_M$$

et son équilibre dans (F) est alors conditionné par $\vec{F}_p = -\vec{P}_F$. Donc, le corps C immergé dans (F) est soumis à son poids \vec{P}_C et à la même force de pression $-\vec{P}_F$ encore appelée **poussée d'Archimède** :

$$\vec{F}_{\text{ext}/C} = \vec{P}_C + \vec{F}_p = \vec{P}_C + \vec{A} \text{ où } \vec{A} = -\vec{P}_F$$

Ce résultat fournit également la définition de \vec{A} généralement admise :

Tout corps (C) solide, de volume V, immergé dans un fluide homogène (de masse volumique μ_{fluide}), est soumis à une poussée d'Archimède \vec{A} : force verticale ascendante, d'intensité égale au poids qu'aurait (C) s'il était remplacé par le fluide :

$$\vec{A} = m_{\mathcal{F}}g \vec{e}_z = \mu_{\text{fluide}} V \times g \vec{e}_z$$

c- Applications

► **Pression dans une atmosphère isotherme**

Déterminons la pression $p(z)$ dans un gaz parfait de masse molaire M, dont la température $T = T_0$ ne varie pas avec l'altitude et de masse volumique $\mu = \frac{m}{V}$:

$$pV = nRT = m \frac{RT}{M} \Rightarrow \mu = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} = \frac{pM}{RT_0}$$

La loi (50) s'écrit alors, en notant $P_0 = p(z = 0)$:

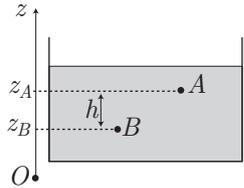
$$\frac{dp}{dz} = -\mu g = -\frac{pMg}{RT_0} \Rightarrow \int_{P_0}^{p(z)} \frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT_0} \int_0^z dz \Rightarrow p(z) = P_0 e^{-Mgz/RT_0} \tag{52}$$

► **Pression dans un fluide incompressible**

Soit μ_0 la masse volumique d'un fluide incompressible, indépendante de la hauteur z. La loi (50) conduit à :

$$\frac{dp}{dz} = -\mu_0 g \Rightarrow \int_{P_A}^{P_B} dp = -\mu_0 g \int_{z_A}^{z_B} dz \Rightarrow P_B - P_A = -\mu_0 g (z_B - z_A)$$

$$\Rightarrow P_B = P_A + \mu_0 g h$$



Ce résultat confirme que la pression augmente, dans un tel fluide, avec la profondeur. Par exemple, dans l'eau où $g \simeq 10 \text{ m.s}^{-2}$ et $\mu_0 \simeq 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$, chaque augmentation de profondeur de $\Delta h = 10 \text{ m}$ s'accompagne d'une augmentation de pression :

$$\Delta P = \mu_0 g \Delta h \simeq 10^3 \times 10 \times 10 = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$$

► **Fluide en équilibre adiabatique réversible**

Soit un gaz parfait en équilibre adiabatique réversible, de rapport $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$, dont la **loi de Laplace** relie la pression et la température :

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{cte} \Rightarrow \gamma \ln T + (1-\gamma) \ln p = \text{cte} \Rightarrow \gamma \frac{dT}{T} + (1-\gamma) \frac{dp}{p} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{dT}{T}$$

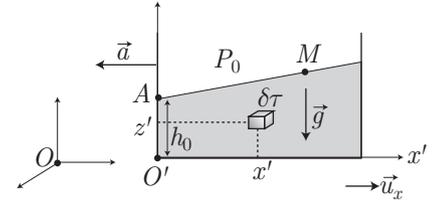
Ainsi, le résultat (50) conduit à :

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dz} &= -\mu g = -\frac{pMg}{RT} \text{ car } \mu = \frac{pM}{RT} \text{ pour un gaz parfait} \\ \Rightarrow \frac{dp}{p} &= -\frac{Mg dz}{RT} \Rightarrow \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{dT}{T} = -\frac{Mg}{RT} dz \Rightarrow dT = -\frac{Mg(\gamma-1)}{\gamma R} dz \\ \Rightarrow \int_{T_0}^{T(z)} dT &= -\alpha \int_0^z dz \Rightarrow \boxed{T(z) = T_0 - \alpha z \text{ avec } \alpha = \frac{Mg(\gamma-1)}{\gamma R}} \end{aligned}$$

► **Fluide en équilibre dans un référentiel non galiléen**

Considérons un fluide incompressible, de masse volumique μ_0 , contenu dans un récipient \mathcal{R}' d'accélération $\vec{a} = -a \vec{u}_x$ ($a > 0$) par rapport à un référentiel terrestre \mathcal{R} , supposé galiléen. Dans \mathcal{R}' , un élément de volume $\delta\tau$ (et de masse $\delta m = \mu_0 \delta\tau$) est alors soumis à :

- son poids $\delta\vec{P} = \delta m \vec{g} = -\delta m g \vec{u}_z$;
- la force d'entraînement $\delta\vec{F}_e = -\delta m \vec{a}_e = \delta m a \vec{u}_x$;
- la force de pression : $\delta\vec{F}_p = -\text{grad} p \delta\tau$.



et son équilibre relatif dans \mathcal{R}' est conditionné par le principe de l'inertie :

$$\vec{0} = \delta\vec{P} + \delta\vec{F}_e + \delta\vec{F}_p = -\delta m g \vec{u}_z + \delta m a \vec{u}_x - \delta\tau \left(\frac{\partial p}{\partial x} \vec{u}_x + \frac{\partial p}{\partial y} \vec{u}_y + \frac{\partial p}{\partial z} \vec{u}_z \right)$$

La projection de cette équation fournit :

- sur \vec{u}_y : $\frac{\partial p}{\partial y} = 0 \Rightarrow p(x, y, z) = p(x, z)$.
- sur \vec{u}_x :

$$\delta m a - \delta\tau \frac{\partial p}{\partial x} = 0 \Rightarrow \frac{\partial p}{\partial x} = \mu a \Rightarrow p(x, z) = \mu a x + f(z) \tag{53}$$

où $f(z)$ est une fonction de la seule variable z .

- sur \vec{u}_z :

$$-\delta m g - \delta\tau \frac{\partial p}{\partial z} = 0 \Rightarrow \frac{\partial p}{\partial z} = -\mu g$$

où la fonction $p(x, z)$ prend la forme (53) :

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \frac{df}{dz} = -\mu g \Rightarrow f(z) = -\mu g z + K \text{ où } K = \text{cte}$$

En conclusion :

$$p(x, z) = \mu a x - \mu g z + K$$

et la constante K doit être ajustée à la pression atmosphérique P_0 au point $A(0, h_0)$:

$$P_0 = -\mu g h_0 + K \Rightarrow K = P_0 + \mu g h_0 \Rightarrow p(x, z) = \mu a x + \mu g (h_0 - z) + P_0$$

Enfin, chaque point $M(x, z)$ de la surface se trouve également à la pression P_0 , auquel cas sa pression vérifie :

$$p(M) = P_0 \Rightarrow P_0 = P_0 + \mu a x + \mu g (h_0 - z) \Rightarrow h_0 - z = -\frac{a}{g} x \Rightarrow \boxed{z = h_0 + \frac{a}{g} x}$$

équation qui confirme la forme de l'interface eau-air.

d- Énergie moyenne

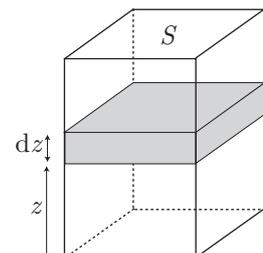
Pour la suite, nous rappelons les conversions dans lesquelles est engagée la constante d'Avogadro $\mathcal{N} \simeq 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$:

- le nombre de moles n associé au nombre de particules : $\boxed{N = n \mathcal{N}}$
- la masse molaire M associée à la masse individuelle m des particules :

$$\boxed{M = m \mathcal{N}}$$

- la constante molaire des gaz parfaits R et la **constante de Boltzmann**

$$\boxed{R = \mathcal{N} k}$$



Évaluons maintenant le nombre δN de particules qui se trouvent dans un volume élémentaire $\delta V = S dz$, à

l'altitude z d'une atmosphère isotherme (T), grâce à l'équation d'état des gaz parfaits :

$$p(z) \delta V = \delta n RT = \frac{\delta N}{\mathcal{N}} \mathcal{N} kT \Rightarrow \delta N = \frac{\delta V}{kT} p(z) = \frac{S dz}{kT} p(z)$$

où la pression vérifie l'expression (52) :

$$\delta N = \frac{S dz}{kT} P_0 e^{-Mgz/RT}$$

Ainsi, le nombre total de particules situées dans la colonne de hauteur infinie vaut :

$$N = \int_{z=0}^{\infty} \delta N = \frac{SP_0}{kT} \int_{z=0}^{\infty} e^{-Mgz/RT} dz = \frac{SP_0}{kT} \times \frac{RT}{Mg} = \frac{SP_0 \mathcal{N}}{Mg} = \frac{SP_0}{mg}$$

Donc la probabilité qu'une particule se trouve dans le volume élémentaire compris entre z et $z + dz$ est donnée par sa définition :

$$\delta \mathcal{P}(z, z + dz) = \frac{\delta N}{N} = \frac{S dz P_0}{kT} \times \frac{mg}{SP_0} e^{-Mgz/RT} = \frac{mg dz}{kT} e^{-Mgz/RT}$$

où :

$$\frac{M}{R} = \frac{m\mathcal{N}}{\mathcal{N}k} = \frac{m}{k} \Rightarrow \delta \mathcal{P}(z, dz) = \frac{mg dz}{kT} e^{-mgz/kT} \tag{54}$$

En notant $\varepsilon(z) = mgz$ l'énergie potentielle d'une particule de masse m à une altitudes z , on peut écrire cette probabilité sous la forme :

$$\delta \mathcal{P}(z, dz) = A e^{-\beta \varepsilon(z)} dz \text{ où } \beta = \frac{1}{kT} \text{ et } A = \text{cte} \tag{55}$$

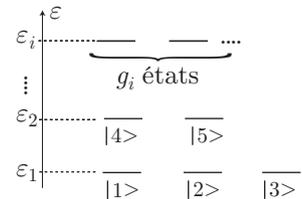
Par analogie (ou plus rigoureusement établie dans l'annexe de la page 56) la probabilité d'un événement microscopique dépend de la nature du spectre d'énergie :

► **Distribution discrète de l'énergie**

Considérons un système dont les états quantiques (notée $|i\rangle$) ont leurs énergies distribuées sur un spectre discret de valeurs $\{\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_K\}$.

Par exemple, en notant $\varepsilon_{|i\rangle}$ l'énergie de l'état $|i\rangle$, on peut trouver (cf. schéma ci-contre) :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{|1\rangle} &= \varepsilon_1 & \varepsilon_{|4\rangle} &= \varepsilon_2 \dots \\ \varepsilon_{|2\rangle} &= \varepsilon_1 & \varepsilon_{|5\rangle} &= \varepsilon_2 \\ \varepsilon_{|3\rangle} &= \varepsilon_1 & & \end{aligned}$$



Le nombre g_i d'états distincts qui possèdent la même énergie ε_i est appelé **degré de dégénérescence**. Par exemple $g_1 = 3, g_2 = 2, \dots$

La relation (55) suggère que la probabilité qu'une particule occupe un niveau $|i\rangle$ d'énergie $\varepsilon_{|i\rangle}$ suit la **loi de Boltzmann** :

$$\mathcal{P}(|i\rangle) = \frac{1}{Z} e^{-\beta \varepsilon_{|i\rangle}} \text{ avec } \beta = \frac{1}{kT} \tag{56}$$

où :

- $e^{-\beta \varepsilon_{|i\rangle}} = e^{-\varepsilon_{|i\rangle}/kT}$ est le **facteur de Boltzmann** ;
- la **fonction de partition** Z s'obtient grâce à la condition de normalisation des probabilités :

$$\sum_{|i\rangle \in \mathcal{S}} \mathcal{P}(|i\rangle) = 1 \Rightarrow \frac{1}{Z} \sum_{|i\rangle \in \mathcal{S}} e^{-\beta \varepsilon_{|i\rangle}} = 1 \Rightarrow Z = \sum_{|i\rangle \in \mathcal{S}} e^{-\beta \varepsilon_{|i\rangle}} \tag{57}$$

où \mathcal{S} est l'ensemble des états quantiques disponibles : $\mathcal{S} = \{|1\rangle, |2\rangle, \dots\}$.

Puisque chaque état $|i\rangle$ est associé à une énergie $\varepsilon_{|i\rangle}$, la valeur moyenne $\langle \varepsilon \rangle$ de l'énergie est définie par :

$$\langle \varepsilon \rangle = \mathcal{P}(|1\rangle) \times \varepsilon_{|1\rangle} + \mathcal{P}(|2\rangle) \times \varepsilon_{|2\rangle} + \dots + \mathcal{P}(|i\rangle) \times \varepsilon_{|i\rangle} + \dots = \sum_{|i\rangle \in \mathcal{S}} \varepsilon_{|i\rangle} \times \frac{e^{-\beta \varepsilon_{|i\rangle}}}{Z} \tag{58}$$

Or, la relation (57) permet d'observer que :

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \sum_{|i\rangle \in \mathcal{S}} -\varepsilon_{|i\rangle} e^{-\beta \varepsilon_{|i\rangle}} = -Z \langle \varepsilon \rangle \Rightarrow \boxed{\langle \varepsilon \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}} \quad (59)$$

Il est également possible de définir la probabilité $\mathcal{P}(\varepsilon_i)$ qu'une particule possède une énergie ε_i . Par exemple, avec la distribution précédente, la particule possède l'énergie ε_1 si elle occupe l'état $|1\rangle$ ou l'état $|2\rangle$ ou encore l'état $|3\rangle$. C'est pourquoi :

$$\mathcal{P}(\varepsilon_1) = \mathcal{P}(|1\rangle) + \mathcal{P}(|2\rangle) + \mathcal{P}(|3\rangle) = 3 \times \mathcal{P}(|1\rangle) = \frac{3}{Z} e^{-\beta \varepsilon_1}$$

Ceci se généralise pour une énergie ε_i de degré de dégénérescence g_i :

$$\boxed{\mathcal{P}(\varepsilon_i) = \frac{g_i}{Z} e^{-\beta \varepsilon_i}} \quad (60)$$

Cette expression conduit également à une définition de Z imposée par la normalisation des probabilités, où l'énergie peut prendre des valeurs dans l'ensemble $\mathcal{E} = \{\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots\}$:

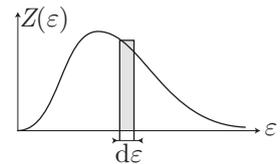
$$\sum_{\varepsilon_i \in \mathcal{E}} \mathcal{P}(\varepsilon_i) = 1 \Rightarrow \frac{1}{Z} \sum_{\varepsilon_i \in \mathcal{E}} g_i e^{-\beta \varepsilon_i} = 1 \Rightarrow \boxed{Z = \sum_{\varepsilon_i \in \mathcal{E}} g_i e^{-\beta \varepsilon_i}} \quad (61)$$

Attention : les expressions (57) et (61) se ressemblent, sauf sur les paramètres de sommation. Elles sont cependant équivalentes. Par exemple, avec la distribution schématisée précédemment (page 26) :

$$\begin{aligned} Z = \sum_{|i\rangle \in \mathcal{S}} e^{-\beta \varepsilon_{|i\rangle}} &= (e^{-\beta \varepsilon_{|1\rangle}} + e^{-\beta \varepsilon_{|2\rangle}} + e^{-\beta \varepsilon_{|3\rangle}}) + (e^{-\beta \varepsilon_{|4\rangle}} + e^{-\beta \varepsilon_{|5\rangle}}) + \dots \\ &= (e^{-\beta \varepsilon_1} + e^{-\beta \varepsilon_1} + e^{-\beta \varepsilon_1}) + (e^{-\beta \varepsilon_2} + e^{-\beta \varepsilon_2}) + \dots \\ &= 3e^{-\beta \varepsilon_1} + 2e^{-\beta \varepsilon_2} + \dots = g_1 e^{-\beta \varepsilon_1} + g_2 e^{-\beta \varepsilon_2} + \dots \\ &= \sum_{\varepsilon_i \in \mathcal{E}} g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \end{aligned}$$

► **Distribution continue de l'énergie**

Si la distribution de l'énergie est continue, la probabilité $\delta\mathcal{P}(\varepsilon, d\varepsilon)$ qu'une particule ait son énergie comprise dans l'intervalle $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$ est proportionnelle à $d\varepsilon$, tandis que $\frac{g_i}{Z}$ doit être remplacé par une fonction continue de ε . C'est pourquoi la relation (60) doit être remplacée par :



$$\mathcal{P}(\varepsilon_i) = \frac{g_i}{Z} e^{-\beta \varepsilon_i} \rightsquigarrow \boxed{\delta\mathcal{P}(\varepsilon, d\varepsilon) = f(\varepsilon) e^{-\beta \varepsilon} d\varepsilon} \quad (62)$$

où $f(\varepsilon)$ représente la **densité spectrale en énergie** de la distribution (qu'il faudra évaluer pour chaque situation¹¹).

De même, si l'énergie $\varepsilon(\xi)$ dépend d'un paramètre continu ξ (par exemple l'énergie cinétique $\varepsilon(v) = \frac{1}{2}mv^2$ dépend de v), la probabilité que ce paramètre prenne une valeur dans l'intervalle $[\xi, \xi + d\xi]$ généralise l'expression (56) :

$$\mathcal{P}(|i\rangle) = \frac{1}{Z} e^{-\beta \varepsilon_{|i\rangle}} \rightsquigarrow \boxed{\delta\mathcal{P}(\xi, d\xi) = A d\xi e^{-\beta \varepsilon(\xi)}} \quad (63)$$

où A est une constante réelle positive.

11. Par exemple, la probabilité qu'une particule ait son énergie potentielle de pesanteur (mgz) comprise dans $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$ est donnée par le résultat (54) :

$$\delta\mathcal{P}(\varepsilon, d\varepsilon) = f(\varepsilon) d\varepsilon e^{-\beta \varepsilon} \text{ où } d\varepsilon = mg dz \text{ et } f(\varepsilon) = \frac{1}{kT} = \text{cte}$$

En conclusion, la loi de probabilité dépend de la nature du spectre d'énergie :

► Pour un spectre discret :

$$\mathcal{P}(|i\rangle) = \frac{1}{Z} e^{-\beta \varepsilon_{|i\rangle}} \quad \mathcal{P}(\varepsilon_i) = \frac{g_i}{Z} e^{-\beta \varepsilon_i}$$

$$Z = \sum_{|i\rangle \in \mathcal{S}} e^{-\beta \varepsilon_{|i\rangle}} = \sum_{\varepsilon_i \in \mathcal{E}} g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad \langle \varepsilon \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

► Pour un spectre continu :

$$\delta \mathcal{P}(\xi, d\xi) = A d\xi e^{-\beta \varepsilon(\xi)} \quad \delta \mathcal{P}(\varepsilon, d\varepsilon) = f(\varepsilon) d\varepsilon e^{-\beta \varepsilon}$$

Soit un système comportant N particules identiques, possédant chacune une énergie $\{\varepsilon_\alpha\}_{\alpha \in \{1, \dots, N\}}$, avec un écart-type $\Delta \varepsilon_\alpha$:

$\varepsilon_1 = \langle \varepsilon_1 \rangle \pm \Delta \varepsilon_1$	$\varepsilon_2 = \langle \varepsilon_2 \rangle \pm \Delta \varepsilon_2$	\dots	$\varepsilon_N = \langle \varepsilon_N \rangle \pm \Delta \varepsilon_N$
Particule 1	Particule 2	\dots	Particule N

L'énergie ε_α admet alors des fluctuations autour de sa valeur moyenne :

$$\varepsilon_\alpha = \langle \varepsilon_\alpha \rangle \pm \Delta \varepsilon_\alpha$$

L'énergie totale de ce système vaut alors :

$$E = \sum_{\alpha=1}^N \varepsilon_\alpha \Rightarrow \langle E \rangle = \sum_{\alpha=1}^N \langle \varepsilon_\alpha \rangle \quad (64)$$

Or, toutes les particules étant identiques, elles possèdent la même énergie moyenne avec le même écart-type :

$$\forall \alpha \in \{1, \dots, N\}, \langle \varepsilon_\alpha \rangle \hat{=} \langle \varepsilon \rangle \text{ et } \Delta \varepsilon_\alpha \hat{=} \Delta \varepsilon$$

ce qui permet de ré-écrire la relation (64) :

$$\langle E \rangle = \sum_{\alpha=1}^N \langle \varepsilon \rangle = N \langle \varepsilon \rangle$$

En outre la **loi de propagation des incertitudes** établit que si une fonction $f = f(x, y) = \alpha x + \beta y$ dépend linéairement de paramètres x et y , alors les écarts-types doivent vérifier :

$$(\Delta f)^2 = \alpha^2 (\Delta x)^2 + \beta^2 (\Delta y)^2$$

La généralisation de ce résultat à la définition (64) conduit à :

$$\begin{aligned} E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N &\Rightarrow (\Delta E)^2 = (\Delta \varepsilon_1)^2 + (\Delta \varepsilon_2)^2 = \dots + (\Delta \varepsilon_N)^2 = \sum_{\alpha=1}^N (\Delta \varepsilon_\alpha)^2 \\ &\Rightarrow (\Delta E)^2 = \sum_{\alpha=1}^N (\Delta \varepsilon)^2 = N (\Delta \varepsilon)^2 \text{ car } \Delta \varepsilon_\alpha \hat{=} \Delta \varepsilon \\ &\Rightarrow \Delta E = \sqrt{N} \Delta \varepsilon \end{aligned}$$

Il s'ensuit que :

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{N} \Delta \varepsilon}{N \langle \varepsilon \rangle} \Rightarrow \frac{\Delta E}{\langle E \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\Delta \varepsilon}{\langle \varepsilon \rangle}$$

L'énergie interne U du système s'identifie alors à son énergie E , laquelle est aussi affectée d'une incertitude :

$$U = E = \langle E \rangle \pm \Delta E = \langle E \rangle \times \left(1 \pm \frac{\Delta \varepsilon}{\sqrt{N} \langle \varepsilon \rangle} \right)$$

Or, le nombre de particules étant très grand (de l'ordre de 10^{20}), il s'ensuit que :

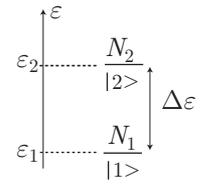
$$\frac{\Delta \varepsilon}{\sqrt{N} \langle \varepsilon \rangle} \ll 1 \Rightarrow U \simeq \langle E \rangle = N \langle \varepsilon \rangle$$

2- Système à deux niveaux d'énergie

a- Occupation moyenne des niveaux

Considérons un système de N particules en équilibre thermique à la température T , pouvant occuper les états quantiques $|1\rangle$ et $|2\rangle$, d'énergies ε_1 et $\varepsilon_2 = \varepsilon_1 + \Delta\varepsilon > \varepsilon_1$ non dégénérées. L'état d'occupation moyen de ces niveaux est respectivement N_1 et N_2 (avec $N_1 + N_2 = N$) et est donné par la loi de Boltzmann (56) :

$$\frac{N_i}{N} \hat{=} \mathcal{P}(|i\rangle) = \frac{1}{Z} e^{-\beta\varepsilon_{|i\rangle}} \Rightarrow N_1 = \frac{N}{Z} e^{-\beta\varepsilon_{|1\rangle}} = \frac{N}{Z} e^{-\beta\varepsilon_1} \text{ et } N_2 = \frac{N}{Z} e^{-\beta\varepsilon_2}$$



où la fonction de partition est définie à la page (26)) par :

$$Z = \sum_{|i\rangle \in \mathcal{S}} e^{-\beta\varepsilon_{|i\rangle}} = e^{-\beta\varepsilon_{|1\rangle}} + e^{-\beta\varepsilon_{|2\rangle}} = e^{-\beta\varepsilon_1} + e^{-\beta\varepsilon_2} \tag{65}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow N_1 &= \frac{N e^{-\beta\varepsilon_1}}{e^{-\beta\varepsilon_1} + e^{-\beta\varepsilon_2}} = \frac{N}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}} \\ \Rightarrow N_2 &= N \times \frac{e^{-\beta\varepsilon_2}}{e^{-\beta\varepsilon_1} + e^{-\beta\varepsilon_2}} \Rightarrow N_2 = \frac{N}{e^{\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} + 1} \end{aligned} \tag{66}$$

c'est-à-dire :

$$\boxed{N_1 = \frac{N}{1 + e^{-\beta \Delta\varepsilon}} \quad N_2 = \frac{N}{e^{\beta \Delta\varepsilon} + 1} \text{ où } \Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 > 0}$$

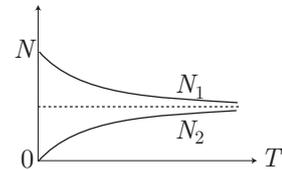
Puisque $\beta \hat{=} \frac{1}{kT}$, les limites :

$$\left\{ \begin{array}{l} \lim_{T \rightarrow 0} N_1 = \lim_{\beta \rightarrow \infty} N_1 = N \\ \lim_{T \rightarrow 0} N_2 = \lim_{\beta \rightarrow \infty} N_2 = 0 \end{array} \right. \text{ et } \left\{ \begin{array}{l} \lim_{T \rightarrow \infty} N_1 = \lim_{\beta \rightarrow 0} N_1 = N/2 \\ \lim_{T \rightarrow \infty} N_2 = \lim_{\beta \rightarrow 0} N_2 = N/2 \end{array} \right.$$

permettent de tracer l'allure des courbes donnant N_1 et N_2 en fonction de T :

Ces courbes révèlent que :

- ▶ à faible température, les particules occupent préférentiellement les états les plus stables (d'énergie la plus faible) ;
- ▶ à haute température, l'agitation thermique permet aux particules d'occuper des niveaux de haute énergie, malgré leur instabilité.



b- Énergie moyenne

En écrivant la fonction de partition (65) sous la forme :

$$Z = e^{-\beta\varepsilon_1} + e^{-\beta\varepsilon_2} = e^{-\beta\varepsilon_1} (1 + e^{-\beta \Delta\varepsilon}) \Rightarrow \ln Z = -\beta\varepsilon_1 + \ln(1 + e^{-\beta \Delta\varepsilon})$$

l'énergie moyenne est donnée par la relation (59) :

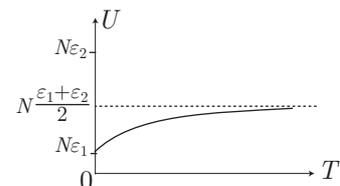
$$\langle \varepsilon \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \varepsilon_1 + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + e^{-\beta \Delta\varepsilon}} \Rightarrow U = N\varepsilon_1 + \frac{N \Delta\varepsilon e^{-\beta \Delta\varepsilon}}{1 + e^{-\beta \Delta\varepsilon}} \Rightarrow \boxed{U = N\varepsilon_1 + \frac{N \Delta\varepsilon}{e^{\beta \Delta\varepsilon} + 1}} \tag{67}$$

À nouveau, les limites :

$$\boxed{\lim_{T \rightarrow 0} U = \lim_{\beta \rightarrow \infty} U = N\varepsilon_1}$$

et :

$$\boxed{\lim_{T \rightarrow \infty} U = \lim_{\beta \rightarrow 0} U = N \left(\varepsilon_1 + \frac{\Delta\varepsilon}{2} \right) = N \times \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}}$$



permettent le tracé de $U(T)$ et son interprétation : à haute température, l'agitation thermique rend les niveaux d'énergie élevés (ε_2) plus accessibles qu'à faible température.

Remarque : Il est également possible d'obtenir le résultat (67) en calculant l'espérance mathématique de

l'énergie (mais cette méthode est généralement plus chronophage) : les probabilités d'accéder aux énergies ε_1 et ε_2 :

$$\mathcal{P}(\varepsilon_1) = \frac{1}{Z} e^{-\beta\varepsilon_1} \quad \mathcal{P}(\varepsilon_2) = \frac{1}{Z} e^{-\beta\varepsilon_2} \quad \text{où } Z = e^{-\beta\varepsilon_1} + e^{-\beta\varepsilon_2}$$

conduisent à l'espérance mathématique :

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= \varepsilon_1 \times \mathcal{P}(\varepsilon_1) + \varepsilon_2 \times \mathcal{P}(\varepsilon_2) = \frac{\varepsilon_1 e^{-\beta\varepsilon_1} + \varepsilon_2 e^{-\beta\varepsilon_2}}{e^{-\beta\varepsilon_1} + e^{-\beta\varepsilon_2}} = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 e^{-\beta \Delta\varepsilon}}{1 + e^{-\beta \Delta\varepsilon}} \\ &\Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \langle \varepsilon \rangle = \lim_{\beta \rightarrow \infty} \langle \varepsilon \rangle = \varepsilon_1 \quad \text{et} \quad \lim_{T \rightarrow \infty} \langle \varepsilon \rangle = \lim_{\beta \rightarrow 0} \langle \varepsilon \rangle = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} \\ &\Rightarrow \boxed{\lim_{T \rightarrow 0} U = N\varepsilon_1} \quad \text{et} \quad \boxed{\lim_{T \rightarrow \infty} U = N \times \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}} \end{aligned}$$

c- Capacité thermique

Nous supposons qu'à volume constant les énergies ε_1 et ε_2 demeurent constantes, tandis que :

$$\begin{aligned} C_V \hat{=} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V &= \frac{\partial U}{\partial \beta} \times \frac{d\beta}{dT} \quad \text{où } \beta = \frac{1}{kT} \Rightarrow \frac{d\beta}{dT} = -\frac{1}{kT^2} \quad \text{et } U = N\varepsilon_1 + \frac{N \Delta\varepsilon}{e^{\beta \Delta\varepsilon} + 1} \\ &\Rightarrow C_V = -\frac{1}{kT^2} \times \frac{-N (\Delta\varepsilon)^2 e^{\beta \Delta\varepsilon}}{(e^{\beta \Delta\varepsilon} + 1)^2} \Rightarrow \boxed{C_V = Nk \times (\beta \Delta\varepsilon)^2 \times \frac{e^{\beta \Delta\varepsilon}}{(e^{\beta \Delta\varepsilon} + 1)^2}} \end{aligned}$$

Il s'ensuit que :

$$\boxed{\lim_{T \rightarrow 0} C_V = \lim_{\beta \rightarrow \infty} C_V = 0} \quad \text{et} \quad \boxed{\lim_{T \rightarrow \infty} C_V = \lim_{\beta \rightarrow 0} C_V = 0}$$

3- Capacités thermiques

a- Théorème d'équipartition

Le **théorème d'équipartition** stipule que :

si l'énergie $\varepsilon(\xi_1, \dots, \xi_D)$ dépend, de manière quadratique, de D paramètres continus $\{\xi_1, \dots, \xi_D\}$:

$$\varepsilon = a_1 \xi_1^2 + a_2 \xi_2^2 + \dots + a_D \xi_D^2 = \sum_{i=1}^D a_i \xi_i^2$$

sa valeur moyenne est proportionnelle à $\frac{kT}{2}$ et au **degré de liberté** D :

$$\boxed{\langle \varepsilon \rangle = D \times \frac{kT}{2}}$$

Démonstration : Considérons, dans un premier temps, que $\varepsilon(\xi)$ ne dépend que d'un seul paramètre ξ , qui peut varier continûment dans un intervalle \mathcal{S} :

$$\varepsilon(\xi) = a \xi^2 \quad \text{où } a = \text{cte et } \xi \in \mathcal{S}$$

Sa valeur moyenne $\langle \varepsilon \rangle$ peut se déduire de la relation (58) de la page 26 :

$$\langle \varepsilon \rangle = \mathcal{P}(|1\rangle) \times \varepsilon_{|1\rangle} + \mathcal{P}(|2\rangle) \times \varepsilon_{|2\rangle} + \dots = \sum_{|i\rangle \in \mathcal{S}} \mathcal{P}(|i\rangle) \times \varepsilon_{|i\rangle}$$

qui se généralise au cas continu :

$$\langle \varepsilon \rangle = \int_{\xi \in \mathcal{S}} \delta \mathcal{P}(\xi, d\xi) \times \varepsilon(\xi)$$

où la probabilité d'apparition de "l'état ξ " est donnée par la relation (63) de la page 27 :

$$\delta \mathcal{P}(\xi, d\xi) = A d\xi e^{-\beta \Delta\varepsilon(\xi)} = A d\xi e^{-\beta a \xi^2} \tag{68}$$

En intégrant par parties, il s'ensuit que :

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= \int_{\xi \in \mathcal{S}} A d\xi e^{-\beta a \xi^2} \times a \xi^2 = \int_{\xi \in \mathcal{S}} \xi \times A e^{-\beta a \xi^2} a \xi d\xi \\ &= \left[\frac{-\xi}{2\beta} A e^{-\beta a \xi^2} \right]_{\xi \in \mathcal{S}} + \frac{1}{2\beta} \int_{\xi \in \mathcal{S}} A e^{-\beta a \xi^2} d\xi \end{aligned}$$

Notamment, si $\xi \in]-\infty, +\infty[= \mathcal{S}$:

- $\lim_{A \rightarrow \infty} \left[\frac{-\xi}{2\beta} A e^{-\beta a \xi^2} \right]_{-A}^A = 0$
- la condition de normalisation s'impose à la probabilité (68) :

$$\int_{\xi \in \mathcal{S}} \delta \mathcal{P}(\xi, d\xi) = 1 \Rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} A d\xi e^{-\beta a \xi^2} = 1 \Rightarrow \boxed{\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2\beta} = \frac{kT}{2}} \quad (69)$$

Envisageons maintenant le cas où $\varepsilon(\xi_1, \dots, \xi_D)$ dépend de D paramètres quadratiques :

$$\begin{aligned} \varepsilon = a_1 \xi_1^2 + \dots + a_D \xi_D^2 = \sum_{i=1}^D a_i \xi_i^2 &\Rightarrow \langle \varepsilon \rangle = \sum_{i=1}^D \langle a_i \xi_i^2 \rangle = \sum_{i=1}^D \frac{kT}{2} \\ &\Rightarrow \boxed{\langle \varepsilon \rangle = D \times \frac{kT}{2}} \end{aligned} \quad (70)$$

b- Cas du gaz parfait

Soit un gaz parfait constitué de molécules diatomiques $A - B$ dont les mouvements des atomes A et B (de masses m_A et m_B) peuvent être étudiés :

- dans le référentiel \mathcal{R} du laboratoire, considéré comme galiléen. La définition du gaz parfait implique que les molécules n'interagissent pas et sont considérées comme isolées si leur poids est négligé. Dans ce référentiel, de centre O , les vitesses de A , de B et de leur centre de gravité G , sont notées :

$$\vec{v}_A = \left(\frac{d\vec{OA}}{dt} \right)_{\mathcal{R}} \quad \vec{v}_B = \left(\frac{d\vec{OB}}{dt} \right)_{\mathcal{R}} \quad \vec{v}_G = \left(\frac{d\vec{OG}}{dt} \right)_{\mathcal{R}}$$

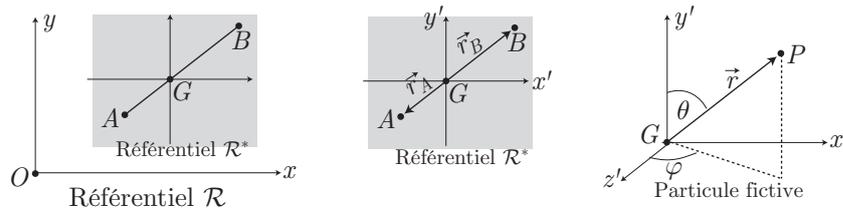
La position de G découle de sa définition :

$$m_A \vec{GA} + m_B \vec{GB} \hat{=} \vec{0} \Rightarrow m_A \vec{GO} + m_A \vec{OA} + m_B \vec{GO} + m_B \vec{OB} = \vec{0} \Rightarrow \boxed{\vec{OG} = \frac{m_A \vec{OA} + m_B \vec{OB}}{m}} \quad (71)$$

où $m = m_A + m_B$.

Quant au caractère isolé de la molécule $A - B$, il impose :

$$\boxed{m \vec{a}_G \hat{=} \left(\frac{d^2 \vec{OG}}{dt^2} \right)_{\mathcal{R}} = \vec{F}_{\text{ext}} = \vec{0}}$$



Dans le référentiel \mathcal{R} , l'étude de $A - B$ impose la résolution d'équations à 12 inconnues :

$$\vec{OA} = \begin{pmatrix} x_A \\ y_A \\ z_A \end{pmatrix} \quad \vec{OB} = \begin{pmatrix} x_B \\ y_B \\ z_B \end{pmatrix} \quad \vec{v}_A = \begin{pmatrix} v_{Ax} \\ v_{Ay} \\ v_{Az} \end{pmatrix} \quad \vec{v}_B = \begin{pmatrix} v_{Bx} \\ v_{By} \\ v_{Bz} \end{pmatrix}$$

- Dans le référentiel barycentrique \mathcal{R}^* défini par :

- son centre G , animé d'une vitesse constante ;
 - ses axes (Gx') , (Gy') , (Gz') qui ne tournent pas par rapport à ceux du référentiel \mathcal{R}
- Ces caractéristiques font de \mathcal{R}^* un référentiel également galiléen.

Dans \mathcal{R}^* , les atomes A et B sont repérés par leurs positions $\vec{r}_A^* = \vec{G\dot{A}}$ et $\vec{r}_B^* = \vec{G\dot{B}}$, telles que :

$$\begin{aligned} m_A \vec{G\dot{A}} + m_B \vec{G\dot{B}} \hat{=} \vec{0} &\Rightarrow m_A \vec{G\dot{B}} + m_A \vec{B\dot{A}} + m_B \vec{G\dot{B}} = \vec{0} \\ &\Rightarrow \boxed{\vec{r}_B^* = \frac{m_A}{m} \vec{r}^* \text{ et } \vec{r}_A^* = -\frac{m_B}{m} \vec{r}^* \text{ où } \vec{r}^* \hat{=} \vec{A\dot{B}}} \end{aligned} \quad (72)$$

et leurs vitesses :

$$\boxed{\vec{v}_B^* = \frac{m_A}{m} \vec{v}^* \text{ et } \vec{v}_A^* = -\frac{m_B}{m} \vec{v}^* \text{ où } \vec{v}^* \hat{=} \frac{d\vec{r}^*}{dt}} \quad (73)$$

Dans \mathcal{R}^* est définie une **particule fictive** (P), de **masse réduite** μ , de position \vec{r}^* et de vitesse \vec{v}^* :

$$\boxed{\mu \hat{=} \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}} \quad \boxed{\vec{r}^* \hat{=} \vec{A\dot{B}}} \quad \boxed{\vec{v}^* \hat{=} \frac{d\vec{r}^*}{dt}}$$

Quelques propriétés de \mathcal{R}^* et de la particule fictive peuvent être consignées :

L'énergie cinétique de AB dans \mathcal{R} et celle (\mathcal{E}_c^*) dans \mathcal{R}^* vérifient le **premier théorème de Kœnig** :

$$\boxed{\mathcal{E}_c = \frac{1}{2} m v^2 + \mathcal{E}_c^*}$$

Démonstraton : La **loi de composition des vitesses** permet de calculer :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_c &\hat{=} \frac{1}{2} m_A v_A^2 + \frac{1}{2} m_B v_B^2 = \frac{1}{2} m_A (\vec{v}_G + \vec{v}_A^*)^2 + \frac{1}{2} m_B (\vec{v}_G + \vec{v}_B^*)^2 \\ &= \frac{1}{2} m_A (v_G^2 + v_A^{*2} + 2 \vec{v}_G \cdot \vec{v}_A^*) + \frac{1}{2} m_B (v_G^2 + v_B^{*2} + 2 \vec{v}_G \cdot \vec{v}_B^*) \\ &= \frac{1}{2} \underbrace{(m_A + m_B)}_m v_G^2 + \underbrace{\left(\frac{1}{2} m_A v_A^{*2} + \frac{1}{2} m_B v_B^{*2} \right)}_{\mathcal{E}_c^*} + \vec{v}_G \cdot (m_A \vec{v}_A^* + m_B \vec{v}_B^*) \end{aligned}$$

où la définition de G conduit à :

$$m_A \vec{G\dot{A}} + m_B \vec{G\dot{B}} = \vec{0} \Rightarrow m_A \vec{v}_A^* + m_B \vec{v}_B^* = \vec{0} \Rightarrow \boxed{\mathcal{E}_c = \frac{1}{2} m v_G^2 + \mathcal{E}_c^*} \quad (74)$$

L'énergie cinétique \mathcal{E}_c^* dans le référentiel barycentrique est simplement celle de la particule fictive :

$$\mathcal{E}_c^* = \frac{1}{2} \mu v^{*2} \quad (75)$$

Démonstration : Les relations (73) mènent directement à :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_c^* &= \frac{1}{2} m_A v_A^{*2} + \frac{1}{2} m_B v_B^{*2} = \frac{1}{2} m_A \frac{m_B^2}{m^2} v^{*2} + \frac{1}{2} m_B \frac{m_A^2}{m^2} v^{*2} \\ &= \frac{1}{2} \frac{m_A m_B}{m^2} (m_A + m_B) v^{*2} = \frac{1}{2} \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} v^{*2} \Rightarrow \boxed{\mathcal{E}_c^* = \frac{1}{2} \mu v^{*2}} \end{aligned}$$

Les moments cinétiques \vec{L}_O de AB dans \mathcal{R} et \vec{L}_G^* dans \mathcal{R}^* vérifient la **deuxième théorème de Kœnig** :

$$\boxed{\vec{L}_O = \vec{O\dot{G}} \wedge m \vec{v}_G + \vec{L}_G^*}$$

Démonstration : D'après la loi de composition des vitesses :

$$\begin{aligned} \vec{L}_O &= \vec{O\dot{A}} \wedge m_A \vec{v}_A + \vec{O\dot{B}} \wedge m_B \vec{v}_B = m_A \vec{O\dot{A}} \wedge (\vec{v}_G + \vec{v}_A^*) + m_B \vec{O\dot{B}} \wedge (\vec{v}_G + \vec{v}_B^*) \\ &= (m_A \vec{O\dot{A}} + m_B \vec{O\dot{B}}) \wedge \vec{v}_G + \vec{O\dot{A}} \wedge m_A \vec{v}_A^* + \vec{O\dot{B}} \wedge m_B \vec{v}_B^* \end{aligned}$$

En tenant compte d'une part de la relation (71) et d'autre part de la définition de \vec{L}_G^* , il vient alors :

$$\vec{L}_O = m \vec{OG} \wedge \vec{v}_G + \vec{L}_G^*$$

Le moment cinétique de AB dans le référentiel barycentrique s'identifie simplement à celui de la particule fictive :

$$\vec{L}_G^* = \vec{r}^* \wedge \mu \vec{v}^* \quad (76)$$

Démonstration : Des relations (72) il découle que :

$$\begin{aligned} \vec{L}_G^* &\hat{=} m_A \vec{GA} \wedge \vec{v}_A^* + m_B \vec{GB} \wedge \vec{v}_B^* = m_A \times \frac{-m_B}{m} \vec{r}^* \wedge \vec{v}_A^* + m_B \times \frac{m_A}{m} \vec{r}^* \wedge \vec{v}_B^* \\ &= \frac{m_A m_B}{m} \times \vec{r}^* \wedge (\vec{v}_B^* - \vec{v}_A^*) \text{ où } \vec{v}_B^* - \vec{v}_A^* = \frac{d}{dt}(\vec{GB} - \vec{GA}) = \frac{d\vec{AB}}{dt} = \frac{d\vec{r}^*}{dt} = \vec{v}^* \\ \Rightarrow \vec{L}_G^* &= \mu \times \vec{r}^* \wedge \vec{v}^* \end{aligned} \quad (77)$$

Le principe fondamental de la dynamique s'applique dans \mathcal{R}^* sur la particule fictive comme si elle était soumise à la force $\vec{F}_{A/B}$ que A exerce sur B :

$$\mu \frac{d\vec{v}^*}{dt} = F_{A/B}$$

Démonstration : Puisque \mathcal{R}^* est galiléen, le PFD¹² s'applique sur l'atome B soumis à la seule force $\vec{F}_{A/B}$ de A :

$$m_B \frac{d\vec{v}_B^*}{dt} = \vec{F}_{A/B}$$

c'est-à-dire, en tenant compte de la première des relations (73) :

$$m_B \times \frac{m_A}{m} \frac{d\vec{v}^*}{dt} = \vec{F}_{A/B} \Rightarrow \mu \frac{d\vec{v}^*}{dt} = \vec{F}_{A/B} \quad (78)$$

Le théorème du moment cinétique dans \mathcal{R}^* s'applique sur la particule fictive, comme si elle était soumise à la force $\vec{F}_{A/B}$:

$$\frac{d\vec{L}_G^*}{dt} = \vec{OP} \wedge \vec{F}_{A/B} = \vec{M}_P(\vec{F}_{A/B})$$

Démonstration : Cette propriété se démontre directement à partir des résultats (76) et (78) :

$$\begin{aligned} \vec{L}_G^* = \mu \times \vec{r}^* \wedge \vec{v}^* &\Rightarrow \frac{d\vec{L}_G^*}{dt} = \mu \vec{v}^* \wedge \vec{v}^* + \mu \vec{r}^* \wedge \frac{d\vec{v}^*}{dt} \text{ car } \frac{d\vec{r}^*}{dt} \hat{=} \vec{v}^* \\ &\Rightarrow \frac{d\vec{L}_G^*}{dt} = \vec{r}^* \wedge \vec{F}_{A/B} = \vec{OP} \wedge \vec{F}_{A/B} = \vec{M}_P(\vec{F}_{A/B}) \end{aligned}$$

où $\vec{M}_P(\vec{F}_{A/B})$ désigne le moment de la force $\vec{F}_{A/B}$ qui s'exerce sur P .

Cas du gaz parfait monoatomique

Seul l'atome A compose la particule, avec une vitesse $\vec{v} = v_{Ax} \vec{e}_x + v_{Ay} \vec{e}_y + v_{Az} \vec{e}_z$ et donc une énergie cinétique :

$$\mathcal{E}_c = \frac{1}{2} m_A v^2 = \frac{1}{2} m_A v_{Ax}^2 + \frac{1}{2} m_A v_{Ay}^2 + \frac{1}{2} m_A v_{Az}^2$$

et, puisque l'atome est isolé, donc dépourvu d'énergie potentielle, son énergie ε s'identifie à \mathcal{E}_c . Ainsi, $D = 3$ degrés de libertés (v_{Ax}, v_{Ay}, v_{Az}) composent cette énergie, d'où il découle (d'après la relation 70 de la page 31)

12. Principe Fondamental de la Dynamique

que :

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= \frac{3}{2} kT \Rightarrow U = N \langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} NkT \text{ où } N = n\mathcal{N} \text{ et } k = \frac{R}{\mathcal{N}} \\ &\Rightarrow U = \frac{3}{2} n\mathcal{N} \times \frac{R}{\mathcal{N}} \times T \Rightarrow \boxed{U = \frac{3}{2} nRT} \end{aligned}$$

Les capacités thermiques de ce gaz valent ainsi :

$$\boxed{C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} nR} \text{ et } \boxed{C_p = C_v + nR = \frac{5}{2} nR}$$

Cas du gaz parfait diatomique

Considérons une molécule diatomique indéformable dont la distance $AB = \ell$ est fixe (molécule rigide). Son énergie cinétique est alors donnée par les relations (74) et (75) :

$$e_c = \frac{1}{2} m v_G^2 + \frac{1}{2} \mu v^2$$

c'est-à-dire, avec :

$$\begin{aligned} \vec{v}_G &= v_{Gx} \vec{e}_x + v_{Gy} \vec{e}_y + v_{Gz} \vec{e}_z \text{ et } \vec{v}^* = \ell \dot{\theta} \vec{e}_\theta + \ell \sin \theta \dot{\varphi} \vec{e}_\varphi \\ \Rightarrow e_c &= \frac{1}{2} m \underbrace{(v_{Gx}^2 + v_{Gy}^2 + v_{Gz}^2)}_{\text{translation}} + \frac{1}{2} \mu \underbrace{(\ell^2 \dot{\theta}^2 + \ell^2 \sin^2 \theta \dot{\varphi}^2)}_{\text{rotation}} + \frac{1}{2} \mu \dot{\ell}^2 \text{ où } \ell = \text{cte} \end{aligned}$$

En l'absence d'un terme d'énergie potentielle apparaissent ainsi 3 degrés de liberté de translation, auxquels s'ajoutent 2 degrés de liberté de rotation :

$$D = 5 \Rightarrow U = \frac{5}{2} NkT = \frac{5}{2} nRT \Rightarrow \boxed{C_v = \frac{5}{2} nR}$$

tandis que la **relation de Mayer** indique que :

$$C_p = C_v + nR = \frac{7}{2} nR \Rightarrow \boxed{\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{5} = 1,4}$$

Remarque : À haute température ($T \gg 3400$ K), la liaison $A - B$ peut également vibrer, auquel cas $\ell \neq \text{cte}$ ajoute deux degrés de liberté :

- $\frac{1}{2} \mu \dot{\ell}^2$ à l'énergie cinétique ;
- $\frac{1}{2} k \ell^2$ à l'énergie potentielle e_p .

$$e = e_c + e_p = \frac{1}{2} m \underbrace{(v_{Gx}^2 + v_{Gy}^2 + v_{Gz}^2)}_{\text{translation}} + \frac{1}{2} \mu \underbrace{(\ell^2 \dot{\theta}^2 + \ell^2 \sin^2 \theta \dot{\varphi}^2)}_{\text{rotation}} + \frac{1}{2} \underbrace{\mu \dot{\ell}^2 + k \ell^2}_{\text{vibration}}$$

Dans cette situation (exceptionnelle), la capacité thermique C_v peut adopter la valeur limite :

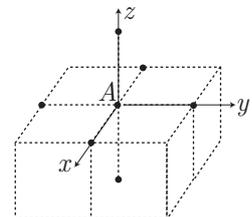
$$\boxed{C_v = \frac{7}{2} nR \text{ pour } T \gg 3400 \text{ K}}$$

c- Cas du solide

Considérons un solide cristallin dans lequel un atome A est contraint de se déplacer sans déformer le réseau cristallin formé des autres atomes. Son énergie comporte alors des termes cinétiques de potentiel :

$$\begin{aligned} e &= e_c + e_p \\ &= \frac{1}{2} m_A (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + \frac{1}{2} k_x x^2 + \frac{1}{2} k_y y^2 + \frac{1}{2} k_z z^2 \end{aligned}$$

c'est-à-dire $D = 6$ degrés de liberté.



Son énergie $U = D \times \frac{NkT}{2} = 3NkT = 3nRT$ confirme la **loi de Dulong et Petit** :

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = 3nR$$

Cette loi peut être confirmée à l'aide du **modèle d'Einstein** : au voisinage de sa position d'équilibre, l'atome A se comporte comme un oscillateur à 3 dimensions (x, y, z). On démontre, en physique quantique (*cf.* page 52), qu'un oscillateur à une dimension génère des vecteurs propres du Hamiltonien $|n\rangle$, dont l'énergie est quantifiée :

$$\varepsilon_{1D} |n\rangle = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + n \right) \text{ où } n \in \mathbb{N}$$

et où ω est la pulsation propre de l'oscillateur.

Les relations (56, page 26) et (57) donnent la probabilité d'occupation d'un état quantique $|i\rangle$ d'énergie $\varepsilon_{1D} |i\rangle$:

$$\mathcal{P}(|i\rangle) = \frac{1}{Z} e^{-\beta \varepsilon_{1D} |i\rangle} \Rightarrow Z = \sum_{|i\rangle \in \mathcal{S}} e^{-\beta \varepsilon_{1D} |i\rangle} \quad (79)$$

où les états quantiques $|i\rangle$ se trouvent dans l'ensemble :

$$|i\rangle \in \mathcal{S} = \{|0\rangle, |1\rangle, \dots, |n\rangle, \dots\}$$

La fonction de partition (79) vaut alors :

$$\begin{aligned} Z &= e^{-\beta \varepsilon_{1D} |0\rangle} + e^{-\beta \varepsilon_{1D} |1\rangle} + \dots + e^{-\beta \varepsilon_{1D} |n\rangle} + \dots \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_{1D} |n\rangle} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar\omega (\frac{1}{2} + n)} = e^{-\beta \frac{\hbar\omega}{2}} \times \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar\omega \times n} \end{aligned}$$

avec :

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar\omega \times n} &= \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\sum_{n=0}^N e^{-\beta \hbar\omega \times n} \right) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1 - e^{-\beta \hbar\omega \times (N+1)}}{1 - e^{-\beta \hbar\omega}} \\ &= \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar\omega}} \text{ car } e^{-\beta \hbar\omega} < 1 \\ \Rightarrow Z &= \frac{e^{-\beta \hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta \hbar\omega}} = \frac{1}{2} \times \frac{2}{e^{\beta \hbar\omega/2} - e^{-\beta \hbar\omega/2}} \\ \Rightarrow \boxed{Z = \frac{1}{2 \sinh(\beta \hbar\omega/2)}} &\Rightarrow \ln Z = -\ln 2 - \ln \left[\sinh \left(\beta \frac{\hbar\omega}{2} \right) \right] \end{aligned}$$

Le résultat (59) de la page 27 donne ainsi la valeur moyenne de l'oscillateur à une dimension :

$$\langle \varepsilon \rangle_{1D} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{\hbar\omega}{2} \frac{\cosh(\beta \hbar\omega/2)}{\sinh(\beta \hbar\omega/2)}$$

c'est-à-dire, pour un oscillateur à 3 dimensions :

$$\langle \varepsilon \rangle_{3D} = \frac{3\hbar\omega}{2} \times \frac{1}{\tanh(\beta \hbar\omega/2)} \Rightarrow \boxed{U = N \langle \varepsilon \rangle_{3D} = 3N \times \frac{\hbar\omega}{2} \times \frac{1}{\tanh(\beta \hbar\omega/2)}}$$

Quant à la capacité thermique, elle est définie par :

$$\begin{aligned} C_v \hat{=} \frac{\partial U}{\partial T} &= \frac{\partial U}{\partial \beta} \times \frac{d\beta}{dT} = -\frac{1}{kT^2} \frac{\partial U}{\partial \beta} \text{ car } \beta = \frac{1}{kT} \\ &= -\frac{1}{kT^2} \times 3N \times \left(\frac{\hbar\omega}{2} \right)^2 \times \frac{-1}{\sinh^2(\beta \hbar\omega/2)} \Rightarrow \boxed{C_v = 3Nk \times \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right)^2 \times \frac{1}{\sinh^2(\beta \hbar\omega/2)}} \end{aligned}$$

Définissons alors la **température d'Einstein** θ_e par :

$$\frac{\hbar\omega}{2kT} \hat{=} \frac{\theta_e}{2T} \Rightarrow \boxed{\theta_e \hat{=} \frac{\hbar\omega}{k}}$$

ainsi que le paramètre :

$$\xi \hat{=} \frac{\theta_e}{2T} \Rightarrow C_v = 3Nk \times \left(\frac{\xi}{\sinh(\xi)} \right)^2$$

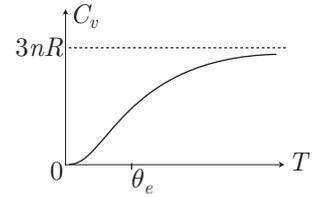
à partir duquel il est possible de calculer :

- pour $T \ll \theta_e$, c'est-à-dire pour $\xi \gg 1$:

$$\lim_{\xi \gg 1} C_v = 3Nk \times \lim_{\xi \rightarrow \infty} \left(\frac{\xi}{\sinh \xi} \right)^2 \Rightarrow \boxed{\lim_{T \ll \theta_e} C_v = 0}$$

- pour $T \gg \theta_e$, c'est-à-dire pour $\xi \ll 1$:

$$\lim_{\xi \ll 1} C_v = 3Nk \times \lim_{\xi \rightarrow 0} \left(\frac{\xi}{\sinh \xi} \right)^2 \Rightarrow \boxed{\lim_{T \gg \theta_e} C_v = 3Nk = 3nR}$$



Ces calculs montrent :

- qu'à faible température, l'agitation thermique disparaît ($C_v \simeq 0$) ;
- qu'à température ordinaire $C_v \simeq 3nR$ confirme la loi de Dulong et Petit.

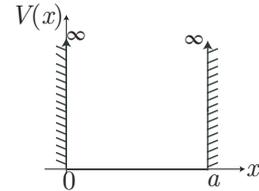
d- Approche quantique du gaz parfait monoatomique

Considérons une particule d'un gaz parfait monoatomique, de masse m , d'énergie ε , confinée sur un segment de droite de longueur a (boîte à une dimension).

En physique quantique, le modèle du puits de potentiel infini décrit ce confinement.

L'équation de Schrödinger :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} = \varepsilon \varphi(x) \Rightarrow \frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} + k^2 \varphi(x) = 0 \text{ avec } \boxed{k^2 = \frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}}$$



permet de retrouver la fonction spatiale $\varphi(x)$ d'un état stationnaire d'énergie ε :

$$\varphi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin(kx)$$

qui vérifie les conditions de continuité $\varphi(0) = 0$ et :

$$\varphi(x = a) = 0 \Rightarrow \sin(ka) = 0 \Rightarrow \boxed{ka = n\pi} \text{ où } n \in \mathbb{N} \tag{80}$$

Calculons l'énergie moyenne $\langle \varepsilon \rangle$ de cette particule par deux méthodes :

- **Approche continue** : Lorsque l'énergie $\varepsilon(k)$ dépend, de manière continue, d'un paramètre k :

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \tag{81}$$

la relation (63) de la page 27 donne la probabilité que ce paramètre prenne une valeur dans l'intervalle $[k, k + dk]$:

$$\delta \mathcal{P}(k, dk) = A dk e^{-\beta \varepsilon(k)} = A dk e^{-\frac{\beta \hbar^2}{2m} k^2} = A dk e^{-\alpha k^2} \text{ avec } \alpha = \frac{\beta \hbar^2}{2m}$$

Puisque k peut varier sur $[0, +\infty]$, la condition de normalisation impose :

$$\int_{k=0}^{\infty} \delta \mathcal{P}(k, dk) = 1 \Rightarrow \int_{k=0}^{\infty} A e^{-\alpha k^2} dk = 1 \tag{82}$$

Aussi, la valeur moyenne de k^2 (c'est-à-dire son espérance mathématique) peut se calculer à l'aide d'une intégration par parties :

$$\begin{aligned} \langle k^2 \rangle &= \int_{k=0}^{\infty} k^2 \times \delta \mathcal{P}(k, dk) = \int_{k=0}^{\infty} A k^2 e^{-\alpha k^2} dk = \int_{k=0}^{\infty} k \times A k e^{-\alpha k^2} dk \\ &= \left[\frac{-kA}{2\alpha} e^{-\alpha k^2} \right]_0^{\infty} + \frac{1}{2\alpha} \int_0^{\infty} A e^{-\alpha k^2} dk \end{aligned}$$

c'est-à-dire, en tenant compte de l'identité (82) :

$$\langle k^2 \rangle = \frac{1}{2\alpha} = \frac{m}{\beta \hbar^2}$$

Or, la relation (81) conduit à :

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \langle k^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \times \frac{m}{\beta \hbar^2} = \frac{1}{2\beta} \Rightarrow \boxed{\langle \varepsilon \rangle = \frac{kT}{2}}$$

Dans une boîte à 3 dimensions contenant N particules, l'énergie interne vaut alors :

$$U = 3N \langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nRT \Rightarrow \boxed{C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2} nRT}$$

- **Approche quasi-discrète** : La quantification (80) révèle que $k = n \frac{\pi}{a}$ et $\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} = n^2 \times \varepsilon_1$.
Donc, chaque état quantique est caractérisé par un entier n qui varie de manière discrète. La relation (60) de la page 27 donne la probabilité qu'une particule ait une énergie ε_n :

$$\mathcal{P}(\varepsilon_n) = \frac{g_n}{Z} e^{-\beta \varepsilon_n}$$

où $g_n = 1$ car à chaque valeur de ε_n ne correspond qu'un seul état $|n\rangle$.

Quant à la fonction de transfert, elle est donnée par la relation (61) de la page 27 :

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\varepsilon_n \in \mathcal{E}} g_n e^{-\beta \varepsilon_n} \text{ où } \varepsilon_n \in \mathcal{E} = \{\varepsilon_1, 4\varepsilon_1, \dots, n^2 \varepsilon_1, \dots\} \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta n^2 \varepsilon_1} \end{aligned}$$

La valeur de cette somme peut être approchée, en remarquant qu'en posant $dn = 1$:

$$Z = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_1 n^2} dn \simeq \int_0^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_1 x^2} dx$$

sachant que :

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \Rightarrow Z \simeq \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta \varepsilon_1}} \Rightarrow \ln Z = -\ln 2 + \frac{1}{2} \left(\ln \frac{\pi}{\varepsilon_1} - \ln \beta \right) \\ &\Rightarrow \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \simeq -\frac{1}{2\beta} \end{aligned}$$

Donc, dans un espace à une dimension, la particule possède une énergie moyenne :

$$\langle \varepsilon \rangle_{1D} \simeq -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{kT}{2}$$

ce qui signifie que dans une boîte à 3 dimensions, N particules d'un gaz parfait possèdent une énergie interne :

$$U = N \langle \varepsilon \rangle_{3D} = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nRT \Rightarrow \boxed{C_v = \frac{3}{2} nR}$$

On trouvera un calcul plus formel de C_v dans un puits de potentiel à 3 dimensions à la page 61

Annexe 1 : Physique quantique

1– Outils mathématiques

a– Distribution de Dirac



DÉFINITION

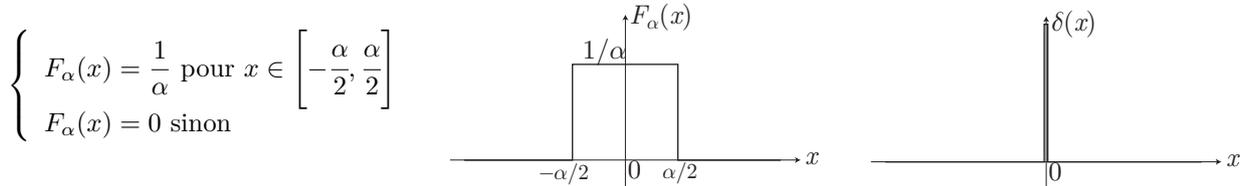
Une **distribution de Dirac** $\delta(x)$ est une application nulle pour tout x non nul et infinie en $x = 0$, de telle sorte que pour toute fonction $f(x)$ définie en $x = 0$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \delta(x) dx \hat{=} f(0)$$

La translation de cette définition conduit, pour toute fonction $f(x)$ définie en x_0 , à :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \delta(x - x_0) dx = f(x_0)$$

Un exemple de distribution de Dirac est un créneau $F_\alpha(x)$ de hauteur $\frac{1}{\alpha}$ et de largeur α :



Il apparaît que :

$$\delta(x) = \lim_{\alpha \rightarrow 0} F_\alpha(x)$$

vérifie la définition de $\delta(x)$, qui peut être également définie à partir d'autres fonctions. Ainsi, on démontre que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{iu(x-x_0)} du = 2\pi \delta(x - x_0) \tag{83}$$

b– Transformée de Fourier - définition

Rappelons qu'une fonction $\psi(x)$ λ_0 -périodique, continue sur \mathbb{R} , admet une décomposition en série de Fourier sur des harmoniques complexes :

$$\psi(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e^{ink_0x} \text{ où } c_n = \frac{1}{\lambda_0} \int_{-\lambda_0/2}^{\lambda_0/2} \psi(x) e^{-ink_0x} dx \text{ avec } k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$$

En posant :

$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0} \text{ et } k = n k_0 \Rightarrow dk = \frac{2\pi}{\lambda_0} dn \text{ où } dn = 1$$

la décomposition précédente devient :

$$\psi(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e^{ink_0x} dn = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{\lambda_0}{2\pi} c_n e^{ink_0x} dk$$

soit encore :

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \tilde{\psi}_n e^{ink_0x} dk \text{ avec } \tilde{\psi}_n = \frac{\lambda_0}{\sqrt{2\pi}} c_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\lambda_0/2}^{\lambda_0/2} \psi(x) e^{-ink_0x} dx$$

Pour étendre cette décomposition aux fonctions non périodiques, il suffit de choisir λ_0 infiniment grand, auquel cas :

$$\lim_{\lambda_0 \rightarrow \infty} k_0 = 0 \Rightarrow \lim_{\lambda_0 \rightarrow \infty} dk = \lim_{\lambda_0 \rightarrow \infty} \left(\frac{2\pi}{\lambda_0} dn \right) = 0$$

et on peut alors admettre que $k = n k_0$ varie de manière quasi continue. Les expressions précédentes peuvent ainsi être re-formulées :

$$\boxed{\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\psi}(k) e^{ikx} dk} \quad \text{où} \quad \boxed{\tilde{\psi}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) e^{-ikx} dx} \quad (84)$$

La fonction $\tilde{\psi}(k)$ est alors appelée **transformée de Fourier** de la fonction $\psi(x)$, que l'on note :

$$\boxed{\mathcal{F}[\psi(x)]_{(k)} \hat{=} \tilde{\psi}(k)}$$

Les expressions (84) peuvent s'établir plus rigoureusement. Ainsi, cherchons l'expression de la fonction $\tilde{\psi}(k)$ qui permet la décomposition de $\psi(x)$ en harmoniques complexes :

$$\psi(x) \hat{=} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathbb{R}} \tilde{\psi}(u) e^{iux} du \Rightarrow \tilde{\psi}(u) = ?$$

Pour cela calculons l'intégrale¹³ :

$$\begin{aligned} I &= \int_{\mathbb{R}} \psi(x) e^{-ikx} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathbb{R}} dx e^{-ikx} \int_{\mathbb{R}} \tilde{\psi}(u) e^{iux} du \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathbb{R}} du \tilde{\psi}(u) \int_{\mathbb{R}} dx e^{ix(u-k)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathbb{R}} du \tilde{\psi}(u) \times 2\pi \delta(u-k) \text{ d'après (83)} \\ &= \sqrt{2\pi} \tilde{\psi}(k) \Rightarrow \boxed{\tilde{\psi}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} I = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathbb{R}} \psi(x) e^{-ikx} dx} \end{aligned}$$

c- Quelques propriétés

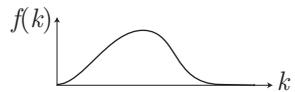
- **Transformée de Fourier d'une dérivée :**

$$\boxed{\mathcal{F}\left[\frac{\partial\psi}{\partial x}\right]_{(k)} = ik \tilde{\psi}(k)} \quad (85)$$

Démonstration : Les relations (84) montrent que :

$$\frac{\partial\psi(x)}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathbb{R}} [ik \tilde{\psi}(k)] \times e^{ikx} dx \Rightarrow ik \tilde{\psi}(k) \hat{=} \mathcal{F}\left[\frac{\partial\psi}{\partial x}\right]_{(k)}$$

- **Paquets d'ondes** : La densité spectrale $f(k)$ d'un paquet d'ondes s'identifie à la transformée de Fourier initiale (à $t = 0$) de $\psi(x, t)$.



Démonstration : Le paquet d'ondes de densité spectrale $f(k)$ génère la fonction d'onde :

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \int_{\mathbb{R}} f(k) e^{i(kx - \omega t)} dk = \int_{\mathbb{R}} [f(k) e^{-i\omega t}] e^{ikx} dk \\ &\Rightarrow \mathcal{F}[\psi(x, t)]_{(k)} = f(k) e^{-i\omega t} \Rightarrow \boxed{f(k) = \mathcal{F}[\psi(x, 0)]_{(k)}} \end{aligned}$$

- **Identité de Parseval :**

$$\boxed{\int_{\mathbb{R}} \tilde{\psi}^*(k) \times \tilde{\phi}(k) dk = \int_{\mathbb{R}} \psi^*(x) \times \phi(x) dx} \quad (86)$$

Démonstration : Les transformées de Fourier $\tilde{\psi}(k)$ et $\tilde{\phi}(k)$ sont définies par :

$$\phi(x) \hat{=} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathbb{R}} \tilde{\phi}(k) e^{ikx} dk \text{ et } \psi^*(x) \hat{=} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathbb{R}} \tilde{\psi}^*(u) e^{-iux} du$$

13. On admettra, par la suite, que les critères de convergence des fonctions sont suffisamment respectés pour autoriser la permutation des intégrales impropres, des sommes infinies et des dérivations.

C'est pourquoi :

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}} \psi^*(x) \phi(x) dx &= \int_{\mathbb{R}} dx \int_{\mathbb{R}} \tilde{\psi}^*(u) e^{-iux} \frac{du}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathbb{R}} \tilde{\phi}(k) e^{ikx} \frac{dk}{\sqrt{2\pi}} \\ &= \int_{\mathbb{R}} \tilde{\phi}(k) dk \int_{\mathbb{R}} du \tilde{\psi}^*(u) \int_{\mathbb{R}} e^{ix(k-u)} \frac{dx}{2\pi} \\ &= \int_{\mathbb{R}} \tilde{\phi}(k) dk \int_{\mathbb{R}} du \tilde{\psi}^*(u) \delta(u-k) = \int_{\mathbb{R}} \tilde{\phi}(k) \tilde{\psi}^*(k) dk \end{aligned}$$

2- Opérateurs

a- Notations de Dirac

En physique quantique :

- un vecteur \vec{u} est noté $|u\rangle$ (appelé "**ket**") et son transconjugué¹⁴ $\vec{u}^{\dagger*}$ est noté $\langle u|$ (appelé "**bra**").
- le **produit scalaire** (appelé "**braket**") est noté :

$$\vec{u}^{\dagger*} \cdot \vec{v} \hat{=} \langle u|v\rangle$$

- Dans une base orthonormée $\mathcal{B} = \{ \langle u|, \langle v| \}$, ces notations se résument par :

$$\begin{aligned} \langle \psi_1| &= \alpha_1 \langle u| + \beta_1 \langle v| = \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \beta_1 \end{pmatrix}_{\mathcal{B}} \\ \langle \psi_2| &= \begin{pmatrix} \alpha_2 \\ \beta_2 \end{pmatrix}_{\mathcal{B}} \Rightarrow |\psi_2\rangle = \alpha_2^* |u\rangle + \beta_2^* |v\rangle \\ \langle \psi_2|\psi_1\rangle &= (\alpha_2^* \quad \beta_2^*) \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \beta_1 \end{pmatrix} = \alpha_2^* \alpha_1 + \beta_2^* \beta_1 \end{aligned}$$

- La norme d'un vecteur vérifie ainsi :

$$\langle \psi|\psi\rangle = \alpha^* \alpha + \beta^* \beta \Rightarrow \|\psi\rangle\|^2 = |\alpha|^2 + |\beta|^2$$

La physique quantique repose sur les postulats suivants :

- Les **états quantiques** sont représentés par des vecteurs unitaires $|\psi(t)\rangle$.
- Il existe de vecteurs propres $\{|\varphi_n\rangle\}$ associés à tout appareil de mesure (alors représenté par un opérateur \widehat{M}) :

$$\widehat{M}|\varphi_n\rangle = m_n |\varphi_n\rangle$$

Les vecteurs $|\varphi_n\rangle$ sont orthogonaux et normés :

$$\langle \varphi_m|\varphi_n\rangle = \delta_{mn}$$

Il peuvent ainsi constituer une base (\mathcal{B}) sur laquelle se développent les vecteurs d'état :

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^N c_n |\varphi_n\rangle = \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix}_{(\mathcal{B})} \quad \text{et} \quad \langle \psi| = \sum_{n=1}^N c_n^* \langle \varphi_n| = (c_1^* \cdots c_N^*)_{(\mathcal{B})}$$

- La mesure réalisée par l'appareil dédié est une des valeurs propres m_n de l'opérateur \widehat{M} .
- La probabilité d'obtenir la valeur propre m_n , lorsque la particule se trouve dans l'état $|\psi(t)\rangle$, est donnée par la projection de $|\psi(t)\rangle$ sur $|\varphi_n\rangle$:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n=1}^N c_n |\varphi_n\rangle \Rightarrow \mathcal{P}(\text{mesure} = m_i) = |c_i|^2 = | \langle \varphi_i|\psi(t)\rangle |^2 \tag{87}$$

14. Une matrice transconjuguée $M^{\dagger*}$ est une matrice transposée de M , dont tous les éléments sont conjugués complexes de ceux de M :

$$M_{ij}^{\dagger*} = (M_{ji})^*$$

- Si la mesure a donné une des valeurs propres $\{m_i\}$, l'état à la sortie de l'appareil de mesure est l'état propre $|\varphi_i\rangle$ correspondant.

Voici quelques propriétés :

- Le **produit scalaire** génère un nombre complexe :

$$\langle \psi | \phi \rangle = (b_1^* \cdots b_N^*) \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} = b_1^* c_1 + b_2^* c_2 + \cdots + b_N^* c_N = \sum_{i=1}^N b_i^* c_i$$

- Le produit scalaire est **hermitien**, c'est-à-dire :

$$\boxed{\langle \psi | \phi \rangle = \langle \phi | \psi \rangle^*} \tag{88}$$

car :

$$\langle \phi | \psi \rangle = (c_1^* \cdots c_N^*) \begin{pmatrix} b_1 \\ \vdots \\ b_N \end{pmatrix} = b_1 c_1^* + b_2 c_2^* + \cdots + b_N c_N^* = \sum_{i=1}^N b_i c_i^* = \langle \psi | \phi \rangle^*$$

- Le produit $|\phi\rangle\langle\psi|$ génère un opérateur $\hat{\mathbf{A}}$:

$$\hat{\mathbf{A}} = |\phi\rangle\langle\psi| = \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} (b_1^* \cdots b_N^*) = \begin{pmatrix} c_1 b_1^* & c_1 b_2^* & \cdots & c_1 b_N^* \\ c_2 b_1^* & c_2 b_2^* & \cdots & c_2 b_N^* \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_N b_1^* & c_N b_2^* & \cdots & c_N b_N^* \end{pmatrix} \Rightarrow A_{ij} = c_i b_j^*$$

- La valeur moyenne d'une mesure $\langle m \rangle_\psi$, lorsque la particule se trouve dans l'état ψ (qui est aussi la valeur moyenne $\langle \hat{\mathbf{M}} \rangle$ de l'opérateur) est donnée par :

$$\boxed{\langle m \rangle_\psi = \langle \hat{\mathbf{M}} \rangle_\psi = \langle \psi | \hat{\mathbf{M}} | \psi \rangle} \tag{89}$$

Démonstration :

Soient $\{m_i\}$ les valeurs possibles de la mesure M , qui sont aussi les valeurs propres de l'opérateur $\hat{\mathbf{M}}$ associé, avec ses vecteurs propres $\{|\varphi_i\rangle\}$:

$$\hat{\mathbf{M}}|\varphi_i\rangle = m_i|\varphi_i\rangle$$

Le vecteur d'état $|\psi\rangle$ peut se décomposer sur la base des vecteurs propres $\{|\varphi_i\rangle\}$ et la probabilité que la mesure donne la valeur m_i est donnée par la définition (87) :

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^N c_n |\varphi_n\rangle \Rightarrow \mathcal{P}(m_i) = |c_i|^2$$

C'est pourquoi :

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{M}}|\psi\rangle &= \sum_{n=1}^N c_n \hat{\mathbf{M}}|\varphi_n\rangle = \sum_{n=1}^N c_n m_n |\varphi_n\rangle \\ \Rightarrow \langle \psi | \hat{\mathbf{M}} | \psi \rangle &= \sum_{p=1}^N c_p^* \langle \varphi_p | \sum_{n=1}^N c_n m_n |\varphi_n\rangle = \sum_{n=1}^N \sum_{p=1}^N c_n m_n c_p^* \underbrace{\langle \varphi_p | \varphi_n \rangle}_{\delta_{pn}} \\ \Rightarrow \langle \psi | \hat{\mathbf{M}} | \psi \rangle &= \sum_{n=1}^N |c_n|^2 m_n = \sum_{n=1}^N \mathcal{P}(m_n) \times m_n \hat{=} \langle m \rangle_\psi \end{aligned}$$

- Si $\{|\varphi_n\rangle\}$ désigne l'ensemble des N vecteurs propres d'un opérateur $\hat{\mathbf{M}}$ associé à une mesure, il est possible de définir l'**opérateur identité** par :

$$\hat{\mathbf{I}}_d \hat{=} \sum_{n=1}^N |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| \tag{90}$$

Démonstration :

Soit $\widehat{\mathbf{A}}$ l'opérateur $\sum_{n=1}^N |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|$. La décomposition (87) sur les vecteurs de base $\{|\varphi_n\rangle\}$ conduit directement à :

$$\langle\psi|\widehat{\mathbf{A}}|\psi\rangle = \sum_{n=1}^N \langle\psi|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\psi\rangle = \sum_{n=1}^N c_n^* \times c_n = \sum_{n=1}^N |c_n|^2 = \langle\psi|\psi\rangle \Rightarrow \boxed{\widehat{\mathbf{A}} = \widehat{\mathbf{I}}_d}$$

b- Opérateur hermitien



DÉFINITION

Un opérateur est **hermitien** s'il est **auto-adjoint** : les éléments de matrice A_{ij} sont conjugués complexes des éléments de matrice de l'opérateur **transposé** :

$$\boxed{A_{ij}^\dagger = A_{ji}^* \Leftrightarrow \langle\psi|\widehat{\mathbf{A}}|\varphi\rangle = \langle\varphi|\widehat{\mathbf{A}}|\psi\rangle^*}$$

Citons deux conséquences de cette définition :

- Deux vecteurs propres d'un opérateur hermitien $\widehat{\mathbf{M}}$, de valeurs propres distinctes, sont orthogonaux.
- Les valeurs propres d'un opérateur hermitien sont réelles.

Démonstration :

Soient $|\varphi_n\rangle$ et $|\varphi_m\rangle$ deux vecteurs propres d'un opérateur hermitien $\widehat{\mathbf{M}}$, de valeurs propres μ_n et $\mu_n \neq \mu_m$ si $m \neq n$:

$$\widehat{\mathbf{M}}|\varphi_n\rangle = \mu_n |\varphi_n\rangle \quad \text{et} \quad \widehat{\mathbf{M}}|\varphi_m\rangle = \mu_m |\varphi_m\rangle$$

La définition d'un opérateur hermitien se traduit par :

$$\langle\varphi_m|\widehat{\mathbf{M}}|\varphi_n\rangle = \langle\varphi_n|\widehat{\mathbf{M}}|\varphi_m\rangle^* \tag{91}$$

où :

$$\langle\varphi_m|\widehat{\mathbf{M}}|\varphi_n\rangle = \langle\varphi_m|\mu_n|\varphi_n\rangle = \mu_n \langle\varphi_m|\varphi_n\rangle$$

et :

$$\begin{aligned} \langle\varphi_n|\widehat{\mathbf{M}}|\varphi_m\rangle &= \mu_m \langle\varphi_n|\varphi_m\rangle \Rightarrow \langle\varphi_n|\widehat{\mathbf{M}}|\varphi_m\rangle^* = \mu_m^* \langle\varphi_n|\varphi_m\rangle^* \\ &\Rightarrow \langle\varphi_n|\widehat{\mathbf{M}}|\varphi_m\rangle^* = \mu_m^* \langle\varphi_m|\varphi_n\rangle \text{ d'après (88)} \end{aligned}$$

L'égalité (91) impose alors :

$$\mu_n \langle\varphi_m|\varphi_n\rangle = \mu_m^* \langle\varphi_m|\varphi_n\rangle \Rightarrow (\mu_n - \mu_m^*) \langle\varphi_m|\varphi_n\rangle = 0$$

- Si $m = n$:

$$\begin{aligned} \langle\varphi_m|\varphi_n\rangle &= \langle\varphi_n|\varphi_n\rangle = \|\varphi_n\|^2 = 1 \\ \Rightarrow \mu_n - \mu_m^* &= 0 \Rightarrow \mu_n = \mu_m^* = \mu_n^* \Rightarrow \boxed{\mu_n \in \mathbb{R}} \end{aligned}$$

- Si $m \neq n$:

$$\begin{aligned} (\mu_n - \mu_m^*) \langle\varphi_m|\varphi_n\rangle = 0 &\Rightarrow (\mu_n - \mu_m) \langle\varphi_m|\varphi_n\rangle = 0 \text{ car } \mu_n \in \mathbb{R} \\ &\Rightarrow \langle\varphi_m|\varphi_n\rangle = 0 \text{ car } \mu_n \neq \mu_m \\ &\Rightarrow \boxed{\langle\varphi_m|\varphi_n\rangle = \delta_{mn}} \end{aligned} \tag{92}$$

3– Fonctions d’onde

a– Définitions

Si la position d’une particule varie de manière discrète, dans l’ensemble de valeurs $\{x_1, x_2, \dots, x_N\}$, on définit des vecteurs unitaires¹⁵ $|x_n\rangle$ et orthogonaux, vecteurs propres d’un **opérateur position** \hat{X} :

$$\hat{X}|x_n\rangle = x_n |x_n\rangle \text{ avec } \langle x_m|x_n\rangle = \delta_{mn} \quad (93)$$

Les vecteurs $\{|x_n\rangle\}$ définissent ainsi un ensemble de vecteurs sur lesquels peut être décomposé le vecteur d’état $|\psi(t)\rangle$, conformément aux relations (87) :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n=1}^N c_n(t) |x_n\rangle \Rightarrow \mathcal{P}(\text{mesure} = x_n) = |c_n(t)|^2 = |\langle x_n|\psi\rangle|^2 \quad (94)$$

La position d’une particule peut cependant être une grandeur continue $x \in]-\infty; +\infty[$. Il convient alors de généraliser ce formalisme. Ainsi, la **projection** $c_n(t) = \langle x_n|\psi(t)\rangle$ devient une grandeur qui dépend du paramètre continu x ; c’est la **fonction d’onde** pour l’espace des positions :

$$\boxed{\psi(x, t) \hat{=} \langle x|\psi(t)\rangle} \text{ équivaut à : } c_n(t) \hat{=} \langle x_n|\psi(t)\rangle$$

Par analogie, puisque $dn = 1$:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n=1}^N c_n(t) |x_n\rangle = \sum_{n=1}^N c_n(t) |x_n\rangle \text{ dn équivaut à : } \boxed{|\psi(t)\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x, t) |x\rangle dx} \quad (95)$$

et la probabilité que la mesure de la position donne x à une date t (relation 94) devient :

$$\boxed{\delta\mathcal{P}(\text{mesure} \in [x, x + dx]) = |\psi(x, t)|^2 dx}$$

C’est pourquoi $|\psi(x, t)|^2$ désigne une **densité de probabilité**.

Enfin, la condition de normalisation des probabilités impose :

$$\boxed{\int_{\mathbb{R}} |\psi(x, t)|^2 dx = 1}$$

Remarque : *L’ortho-normalisation (93) des vecteurs propres :*

$$\langle x|x'\rangle = \delta(x - x') \quad (96)$$

associée à la décomposition (95) : $|\psi(x, t)\rangle = \int_{\mathbb{R}} \psi(x', t) |x'\rangle dx'$ confirme que :

$$\langle x|\psi(t)\rangle = \int_{\mathbb{R}} \psi(x', t) \langle x|x'\rangle dx' = \int_{\mathbb{R}} \psi(x', t) \delta(x - x') dx' = \psi(x, t)$$

Décomposons les états $|\psi(t)\rangle$ et $\langle\varphi(t)|$ sur l’espace des vecteurs propres de position :

$$|\psi(t)\rangle = \int_{\mathbb{R}} \psi(x, t) |x\rangle dx \text{ et } \langle\varphi(t)| = \int_{\mathbb{R}} \varphi^*(x', t) \langle x'| dx'$$

afin d’effectuer le **produit scalaire hermitien** :

$$\begin{aligned} \langle\varphi(t)|\psi(t)\rangle &= \int_{\mathbb{R}} dx' \varphi^*(x', t) \langle x'| \int_{\mathbb{R}} dx \psi(x, t) |x\rangle \\ &= \int_{\mathbb{R}} dx \psi(x, t) \int_{\mathbb{R}} \langle x'|x\rangle \varphi^*(x', t) dx' = \int_{\mathbb{R}} dx \psi(x, t) \int_{\mathbb{R}} \delta(x - x') \varphi^*(x', t) dx' \\ \Rightarrow \boxed{\langle\varphi(t)|\psi(t)\rangle} &= \int_{\mathbb{R}} dx \varphi^*(x, t) \psi(x, t) \end{aligned} \quad (97)$$

Enfin, l’état $|\psi(t)\rangle$ peut également être décomposé sur l’espace des quantités de mouvement (ou, plus généralement *impulsions*) $\{|p_x\rangle\}$, ce qui est à l’origine de la définition des fonctions d’onde dans l’**espace des impulsions** :

$$\boxed{\langle p_x|\psi(t)\rangle \hat{=} \tilde{\psi}(p_x, t)}$$

15. Il est d’usage, en physique quantique, de définir un vecteur $|\mu\rangle$ par la valeur propre qu’il prend par un opérateur \hat{M} dont il est vecteur propre : $\hat{M}|\mu\rangle = \mu|\mu\rangle$.

b- Opérateurs position et impulsion

Soit $\widehat{\mathbf{X}}$ l'opérateur de mesure de la position d'une particule, qui donne une valeur x , valeur propre de $\widehat{\mathbf{X}}$ associée au vecteur de base $|x\rangle$:

$$\widehat{\mathbf{X}}|x\rangle = x|x\rangle$$

Cet opérateur peut s'exercer sur un vecteur d'état : $\widehat{\mathbf{X}}|\psi(t)\rangle = |\widehat{\mathbf{X}}\psi(t)\rangle$, que l'on projette sur l'espace $\{|x\rangle\}$ pour obtenir une fonction d'onde :

$$\langle x|\widehat{\mathbf{X}}|\psi(t)\rangle = \langle x|\widehat{\mathbf{X}}\psi(t)\rangle = \widehat{\mathbf{X}}\psi(x, t)$$

Or, la position étant une mesure réelle (observable), l'opérateur $\widehat{\mathbf{X}}$ est défini hermitien afin de générer des valeurs propres réelles, ce qui se traduit par :

$$\langle x|\widehat{\mathbf{X}}|\psi(t)\rangle = \langle \psi(t)|\widehat{\mathbf{X}}|x\rangle^*$$

avec :

$$\langle \psi(t)|\widehat{\mathbf{X}}|x\rangle = \langle \psi(t)|x|x\rangle = x \langle \psi(t)|x\rangle \Rightarrow \langle \psi(t)|\widehat{\mathbf{X}}|x\rangle^* = x^* \langle \psi(t)|x\rangle^* = x \langle x|\psi(t)\rangle$$

Il s'ensuit que :

$$\boxed{\langle x|\widehat{\mathbf{X}}|\psi(t)\rangle = \widehat{\mathbf{X}}\psi(x, t) = x\psi(x, t)} \quad (98)$$

De la même manière, l'opérateur impulsion $\widehat{\mathbf{P}}_x$ génère un ensemble de vecteurs propres $\{|p_x\rangle\}$:

$$\widehat{\mathbf{P}}_x|p_x\rangle = p_x|p_x\rangle \quad \text{et} \quad \langle p_x|\psi(t)\rangle = \widetilde{\psi}(p_x, t)$$

et est défini hermitien :

$$\widehat{\mathbf{P}}_x \widetilde{\psi}(p_x, t) \hat{=} \langle p_x|\widehat{\mathbf{P}}_x|\psi(t)\rangle = \langle \psi(t)|\widehat{\mathbf{P}}_x|p_x\rangle^*$$

où :

$$\begin{aligned} \langle \psi(t)|\widehat{\mathbf{P}}_x|p_x\rangle &= \langle \psi(t)|p_x|p_x\rangle = p_x \langle \psi(t)|p_x\rangle \\ &\Rightarrow \langle \psi(t)|\widehat{\mathbf{P}}_x|p_x\rangle^* = p_x^* \langle \psi(t)|p_x\rangle^* = p_x \langle p_x|\psi(t)\rangle \quad \text{car } p_x \in \mathbb{R} \end{aligned}$$

Il s'ensuit alors que :

$$\boxed{\widehat{\mathbf{P}}_x \widetilde{\psi}(p_x, t) = p_x \widetilde{\psi}(p_x, t)} \quad (99)$$

Cherchons maintenant comment agit l'opérateur $\widehat{\mathbf{P}}_x$ sur $\psi(x, t)$. Pour cela, on simplifiera provisoirement les notations en remplaçant $\widehat{\mathbf{P}}_x$ et p_x par $\widehat{\mathbf{P}}$ et p .

Rappelons que $\psi(x, t)$ peut se décomposer en transformée de Fourier :

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathbb{R}} \widetilde{\psi}(k, t) e^{ikx} dk$$

où la loi de Planck relie k et p : $p = \hbar k \Rightarrow k = \frac{p}{\hbar}$. Il apparaît ainsi que :

$$\psi(x, t) = \frac{\alpha}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathbb{R}} \widetilde{\psi}(p, t) e^{ipx/\hbar} \frac{dp}{\hbar} \quad (100)$$

la constante α étant introduite afin d'assurer l'homogénéité des relations. Notons ainsi X la dimension des longueurs et P celle des impulsions : $[x] = X$ et $[p] = P$.

La loi de Planck fournit alors une première équation aux dimensions :

$$p = \hbar k \Rightarrow [p] = [\hbar][k] \Rightarrow P = [\hbar]X^{-1} \Rightarrow [\hbar] = XP$$

tandis que les conditions de normalisation imposent :

$$\int_{\mathbb{R}} |\psi(x, t)|^2 dx = 1 \Rightarrow [\psi(x, t)] = X^{-1/2} \quad \text{et} \quad \int_{\mathbb{R}} |\widetilde{\psi}(p, t)|^2 dp = 1 \Rightarrow [\widetilde{\psi}(p, t)] = P^{-1/2}$$

Par conséquent, la relation (100) génère l'équation aux dimensions :

$$[\psi(x, t)] = [\alpha] \times [\widetilde{\psi}(p, t)] \frac{[dp]}{[\hbar]} \Rightarrow X^{-1/2} = [\alpha] P^{-1/2} \frac{P}{XP} \Rightarrow [\alpha] = X^{1/2} P^{1/2} = [\hbar]^{-1/2}$$

et c'est pourquoi on pose :

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{\mathbb{R}} \tilde{\psi}(p, t) e^{ipx/\hbar} dp \text{ avec } \alpha = \sqrt{\hbar}$$

L'opérateur impulsion agit alors sur $\psi(x, t)$ en respectant la règle (99) :

$$\hat{\mathbf{P}}\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{\mathbb{R}} \hat{\mathbf{P}}\tilde{\psi}(p, t) e^{ipx/\hbar} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{\mathbb{R}} p \tilde{\psi}(p, t) e^{ipx/\hbar} dp$$

tandis que :

$$\begin{aligned} \frac{\partial\psi(x, t)}{\partial x} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{\mathbb{R}} \tilde{\psi}(p, t) \times \left(\frac{ip}{\hbar} e^{ipx/\hbar} \right) dp = \frac{i}{\hbar} \times \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{\mathbb{R}} p \tilde{\psi}(p, t) e^{ipx/\hbar} dp \\ &\Rightarrow \frac{\partial\psi(x, t)}{\partial x} = \frac{i}{\hbar} \hat{\mathbf{P}} \psi(x, t) \end{aligned}$$

ce qui se note alors :

$$\boxed{\hat{\mathbf{P}}_x \psi(x, t) = -i\hbar \frac{\partial\psi(x, t)}{\partial x}} \text{ et } \boxed{\vec{\hat{\mathbf{P}}} \psi(M, t) = -i\hbar \overrightarrow{\text{grad}} \psi(M, t)}$$

c- Équation de Schrödinger

L'équation traduisant l'évolution spatio-temporelle des fonctions d'onde reposera sur une analogie avec la définition classique de l'énergie mécanique E_m à partir des énergies cinétique E_c et potentielle E_p : $E_m = E_c + E_p$, où E_c peut s'exprimer à l'aide de la quantité de mouvement d'une particule de masse m :

$$p = mv \Rightarrow v = \frac{p}{m} \Rightarrow E_c = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow \frac{p^2}{2m} + E_p = E_m$$

Notamment, dans un problème unidimensionnel, où les énergies potentielle et mécanique ne dépendent pas explicitement du temps, cette équation devient :

$$\frac{p_x^2}{2m} + E_p(x) = E_m \quad (101)$$

Les opérateurs associés, qui s'exercent sur les vecteurs d'état $|\psi(t)\rangle$, sont alors :

- l'**opérateur impulsion** précédemment défini :

$$\hat{\mathbf{P}}_x \psi(x, t) = -i\hbar \frac{\partial\psi(x, t)}{\partial x} \Rightarrow \boxed{\hat{\mathbf{P}}_x^2 \psi(x, t) = -\hbar^2 \frac{\partial^2\psi(x, t)}{\partial x^2} = \langle x | \hat{\mathbf{P}}_x^2 | \psi(t) \rangle}$$

- l'**opérateur potentiel** (comprendre ici "énergie potentielle"), noté $\hat{\mathbf{V}}$, est supposé ne dépendre que de la position $\hat{\mathbf{X}}$, dont il admet ainsi une décomposition en série entière :

$$\hat{\mathbf{V}}(\hat{\mathbf{X}}) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} a_n \hat{\mathbf{X}}^n \Rightarrow \langle x | \hat{\mathbf{V}} | \psi(t) \rangle = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} a_n \langle x | \hat{\mathbf{X}}^n | \psi(t) \rangle = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} a_n \hat{\mathbf{X}}^n \psi(x, t)$$

avec :

$$\begin{aligned} \langle x | \hat{\mathbf{X}}^n | \psi \rangle &= \langle x | \hat{\mathbf{X}} \hat{\mathbf{X}}^{n-1} | \psi \rangle = (\langle \psi | \hat{\mathbf{X}}^{n-1} \hat{\mathbf{X}} | \psi \rangle)^* = x \langle \psi | \hat{\mathbf{X}}^{n-1} | x \rangle^* \\ &= x (\langle \psi | \hat{\mathbf{X}}^{n-1} | x \rangle)^* = x \langle x | \hat{\mathbf{X}}^{n-1} | \psi \rangle \\ &\Rightarrow \hat{\mathbf{X}}^n \psi(x, t) = x \hat{\mathbf{X}}^{n-1} \psi(x, t) = \dots = x^n \psi(x, t) \text{ par récurrence} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \langle x | \hat{\mathbf{V}} | \psi(t) \rangle = \boxed{\hat{\mathbf{V}} \psi(x, t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} a_n x^n \psi(x, t) = V(x) \times \psi(x, t)}$$

- l'**opérateur Hamiltonien** est celui qui remplace E_m :

$$\boxed{\langle x | \hat{\mathbf{H}} | \psi(t) \rangle \hat{=} \hat{\mathbf{H}} \psi(x, t)}$$

Ainsi, l'équation (101) devient :

$$\langle x | \frac{\hat{\mathbf{P}}_x^2}{2m} | \psi(t) \rangle + \langle x | \hat{\mathbf{V}}(\hat{\mathbf{X}}) | \psi(t) \rangle = \langle x | \hat{\mathbf{H}} | \psi(t) \rangle \Rightarrow \boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2\psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x) \psi(x, t) = \hat{\mathbf{H}} \psi(x, t)}$$

d- Opérateur Hamiltonien

L'opérateur **Hamiltonien** est celui qui détermine l'évolution temporelle d'un état quantique :

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

ce qui se traduit, en termes de fonction d'onde, par :

$$\begin{aligned} \langle x | \hat{\mathbf{H}} | \psi(t) \rangle &= i\hbar \langle x | \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} \rangle = i\hbar \frac{\partial \langle x | \psi(t) \rangle}{\partial t} \text{ car } \langle x | = \text{cte} \\ &\Rightarrow \boxed{\hat{\mathbf{H}} \psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t}} \end{aligned}$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

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

Les valeurs propres de l'opérateur Hamiltonien sont des énergies.

Démonstration :

Soit $|\psi(t)\rangle$ un vecteur propre de l'opérateur Hamiltonien, avec pour valeur propre ε :

$$\hat{\mathbf{H}} |\psi(t)\rangle = \varepsilon |\psi(t)\rangle \Rightarrow \boxed{i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = \varepsilon |\psi(t)\rangle} \quad (102)$$

L'équation aux dimensions associée :

$$[\hbar] T^{-1} = [\varepsilon] \Rightarrow [\varepsilon] = [E \cdot T] T^{-1} = [E]$$

montre que ε est une énergie ; c'est l'énergie de la particule dans son état $|\psi(t)\rangle$.

L'équation (102) conduit aussi à :

$$\langle x | \hat{\mathbf{H}} | \psi(t) \rangle = \varepsilon \langle x | \psi(t) \rangle \Rightarrow \boxed{\hat{\mathbf{H}} \psi(x, t) = \varepsilon \psi(x, t)}$$

L'opérateur Hamiltonien est un opérateur hermitien, c'est-à-dire : $\langle \varphi | \hat{\mathbf{H}} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{\mathbf{H}} | \varphi \rangle^*$

Démonstration :

Exprimons d'abord chacun des termes précédents, en utilisant la définition (97) du produit scalaire (cf. page 43) :

$$\langle \varphi | \hat{\mathbf{H}} | \psi \rangle = \langle \varphi | \hat{\mathbf{H}} | \psi \rangle = \int_{\mathbb{R}} dx \varphi^*(x, t) \times i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} = i\hbar \int_{\mathbb{R}} \varphi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} dx \text{ (pour simplifier)}$$

et :

$$\langle \psi | \hat{\mathbf{H}} | \varphi \rangle = i\hbar \int_{\mathbb{R}} \psi^* \frac{\partial \varphi}{\partial t} dx \Rightarrow \langle \psi | \hat{\mathbf{H}} | \varphi \rangle^* = -i\hbar \int_{\mathbb{R}} \psi \frac{\partial \varphi^*}{\partial t} dx$$

puis leur différence :

$$\Delta = \langle \varphi | \hat{\mathbf{H}} | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{\mathbf{H}} | \varphi \rangle^* = i\hbar \int_{\mathbb{R}} \left(\varphi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \varphi^*}{\partial t} \right) dx$$

où l'équation de Schrödinger fournit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \varphi^* + V \psi \varphi^* = i\hbar \varphi^* \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

et

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi^*}{\partial x^2} + V \varphi^* = -i\hbar \frac{\partial \varphi^*}{\partial t} \Rightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi^*}{\partial x^2} \psi - V \varphi^* \psi = i\hbar \psi \frac{\partial \varphi^*}{\partial t}$$

d'où il ressort, par addition, que :

$$i\hbar \left(\varphi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \varphi^*}{\partial t} \right) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\psi \frac{\partial^2 \varphi^*}{\partial x^2} - \varphi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right) \Rightarrow \Delta = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{\mathbb{R}} \left(\psi \frac{\partial^2 \varphi^*}{\partial x^2} - \varphi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right) dx$$

La loi de dérivation :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\varphi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = \frac{\partial \varphi^*}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial x} + \varphi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \text{ et } \frac{\partial}{\partial x} \left(\psi \frac{\partial \varphi^*}{\partial x} \right) = \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \varphi^*}{\partial x} + \psi \frac{\partial^2 \varphi^*}{\partial x^2}$$

fournit alors :

$$\Delta = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{\mathbb{R}} \frac{\partial}{\partial x} \left(\psi \frac{\partial \varphi^*}{\partial x} - \varphi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) dx = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\psi(x, t) \frac{\partial \varphi^*(x, t)}{\partial x} - \varphi^*(x, t) \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} \right]_{-\infty}^{+\infty}$$

Ainsi :

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \psi(x, t) = 0 \text{ et } \lim_{x \rightarrow \pm\infty} \varphi(x, t) = 0$$

suffisent à prouver que :

$$\Delta = 0 \text{ c'est-à-dire : } \langle \varphi | \hat{\mathbf{H}} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{\mathbf{H}} | \varphi \rangle^*$$

Puisque l'opérateur Hamiltonien est hermitien, l'ensemble de ses vecteurs propres $\{|\varphi_n\rangle\}$, de valeurs propres réelles $\{E_n\}$, définit un ensemble de vecteurs de base sur lesquels tout état $|\psi(t)\rangle$ peut se décomposer de manière unique :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} c_n(t) |\varphi_n\rangle \text{ où } \hat{\mathbf{H}}|\varphi_n\rangle = E_n |\varphi_n\rangle$$

Cette relation s'écrit aussi :

$$\langle x | \psi(t) \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} c_n(t) \langle x | \varphi_n \rangle \Rightarrow \psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n(t) \varphi_n(x) \tag{103}$$

4- Inégalité d'Heisenberg

a- Propriétés des transformées de Fourier

Soit $\tilde{\psi}(k)$ la transformée de Fourier associée à une fonction $\psi(x)$:

$$\tilde{\psi}(k) = \mathcal{F}[\psi(x)]_{(k)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathbb{R}} \psi(x) e^{-ikx} dx$$

Dans les calculs suivants, nous supposons les valeurs moyennes de x et de k nulles, afin de simplifier les calculs.

- Par définition :

$$\langle x^2 \rangle \hat{=} \int_{\mathbb{R}} x^2 |\psi(x)|^2 dx = (\Delta x)^2 \text{ car } (\Delta x)^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \tag{104}$$

et, par analogie :

$$(\Delta k)^2 = \langle k^2 \rangle = \int_{\mathbb{R}} k^2 |\tilde{\psi}(k)|^2 dk \tag{105}$$

- Soit $\xi(x) = \frac{\partial \psi}{\partial x} = \psi'(x)$, qui permet de présenter l'identité (85) de la page 39 sous la forme :

$$\mathcal{F} \left[\frac{\partial \psi}{\partial x} \right]_{(k)} = ik \tilde{\psi}(k) \Rightarrow \mathcal{F}[\xi(x)]_{(k)} = ik \tilde{\psi}(k) = \tilde{\xi}(k)$$

tandis que le théorème de Parseval (86) :

$$\int_{\mathbb{R}} \psi^*(x) \phi(x) dx = \int_{\mathbb{R}} \tilde{\psi}^*(k) \tilde{\phi}(k) dk$$

devient, dans le cas de la fonction $\xi(x)$:

$$\int_{\mathbb{R}} \xi^*(x) \xi(x) dx = \int_{\mathbb{R}} \tilde{\xi}^*(k) \tilde{\xi}(k) dk \Rightarrow \int_{\mathbb{R}} |\xi(x)|^2 dx = \int_{\mathbb{R}} |\tilde{\xi}(k)|^2 dk$$

c'est-à-dire :

$$\int_{\mathbb{R}} \left| \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} \right|^2 dx = \int_{\mathbb{R}} k^2 |\tilde{\psi}(k)|^2 dk \tag{106}$$

Définissons enfin un polynôme P_λ , dépendant du paramètre réel λ :

$$P_\lambda \hat{=} \int_{\mathbb{R}} \left| x\psi + \lambda \frac{\partial\psi}{\partial x} \right|^2 dx \text{ où } \psi(x) = \psi \text{ par simplification}$$

et où :

$$\begin{aligned} \left| x\psi + \lambda \frac{\partial\psi}{\partial x} \right|^2 &= \left[x\psi^* + \lambda \left(\frac{\partial\psi}{\partial x} \right)^* \right] \times \left[x\psi + \lambda \left(\frac{\partial\psi}{\partial x} \right) \right] \\ &= x^2 |\psi|^2 + \lambda^2 \left| \frac{\partial\psi}{\partial x} \right|^2 + x\lambda \times \left(\psi \frac{\partial\psi^*}{\partial x} + \psi^* \frac{\partial\psi}{\partial x} \right) \end{aligned}$$

c'est-à-dire, compte tenu des calculs préliminaires (104) et (106) :

$$\begin{aligned} P_\lambda &= \int_{\mathbb{R}} x^2 |\psi(x)|^2 dx + \lambda^2 \int_{\mathbb{R}} \left| \frac{\partial\psi}{\partial x} \right|^2 dx + \lambda \int_{\mathbb{R}} x \frac{\partial|\psi|^2}{\partial x} dx \\ &= \langle x^2 \rangle + \lambda^2 \int_{\mathbb{R}} k^2 |\tilde{\psi}(k)|^2 dk + \lambda \left\{ [x|\psi(x)|^2]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{\mathbb{R}} |\psi|^2 dx \right\} \\ &= \langle x^2 \rangle + \lambda^2 \langle k^2 \rangle - \lambda + \lambda [x|\psi(x)|^2]_{-\infty}^{+\infty} \end{aligned}$$

Or, l'existence de :

$$\langle x^2 \rangle = \int_{\mathbb{R}} x^2 |\psi(x)|^2 dx = \int_{\mathbb{R}} x \times x |\psi(x)|^2 dx \neq \infty$$

montre que :

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} [x|\psi(x)|^2] = 0 \Rightarrow P_\lambda = \lambda^2 (\Delta k)^2 - \lambda + (\Delta x)^2$$

tandis que le signe positif ou nul du polynôme P_λ indique que son discriminant Δ est négatif ou nul :

$$\Delta = 1 - 4(\Delta k)^2(\Delta x)^2 \leq 0 \Rightarrow \Delta k \times \Delta x \geq \frac{1}{2}$$

où :

$$p = \hbar k \Rightarrow \frac{\Delta p}{\hbar} \times \Delta x \geq \frac{1}{2} \Rightarrow \boxed{\Delta p \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}} \tag{107}$$

ce qui constitue l'**inégalité d'Heisenberg**

b- Opérateurs non commutatifs



DÉFINITION

Le **commutateur** de deux opérateurs $\hat{\mathbf{Q}}$ et $\hat{\mathbf{R}}$ est l'opérateur défini par :

$$\boxed{[\hat{\mathbf{Q}}, \hat{\mathbf{R}}] \hat{=} \hat{\mathbf{Q}}\hat{\mathbf{R}} - \hat{\mathbf{R}}\hat{\mathbf{Q}}}$$

Lorsque $[\hat{\mathbf{Q}}, \hat{\mathbf{R}}] \neq 0$, les opérateurs sont dits **non commutatifs**.

Soient $\hat{\mathbf{Q}}$ et $\hat{\mathbf{R}}$ deux opérateurs hermitiens, dont le commutateur est proportionnel à l'opérateur identité :

$$[\hat{\mathbf{Q}}, \hat{\mathbf{R}}] = i\hbar \hat{\mathbf{I}}_d \tag{108}$$

et soient q et r des valeurs propres de $\hat{\mathbf{Q}}$ et $\hat{\mathbf{R}}$ associées respectivement aux vecteurs propres $|q\rangle$ et $|r\rangle$:

$$\hat{\mathbf{Q}}|q\rangle = q|q\rangle \text{ et } \hat{\mathbf{R}}|r\rangle = r|r\rangle$$

Si q et r sont des résultats de mesures continues, il est possible de définir des fonctions d'onde :

$$\psi(q) \hat{=} \langle q|\psi\rangle \text{ et } \psi'(r) \hat{=} \langle r|\psi\rangle$$

ainsi que la probabilité de mesurer q à dq près :

$$\delta\mathcal{P}(q, dq) \hat{=} |\psi(q)|^2 dq$$

d'où découle également la valeur moyenne de la mesure Q^2 :

$$\langle Q^2 \rangle = \langle q^2 \rangle \hat{=} \int_{\mathbb{R}} q^2 \delta\mathcal{P}(q, dq) = \int_{\mathbb{R}} q^2 |\psi(q)|^2 dq$$

Enfin, par analogie avec la définition (90) de la page (41), l'opérateur identité se confond avec une somme de projecteurs :

$$\hat{\mathbf{I}}_d = \sum_{n=1}^N |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| \Rightarrow \hat{\mathbf{I}}_d = \int_{\mathbb{R}} |q\rangle\langle q| dq$$

Calculons ainsi :

$$\langle\psi|\hat{\mathbf{Q}}^2|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{\mathbf{Q}}\hat{\mathbf{I}}_d\hat{\mathbf{Q}}|\psi\rangle = \int_{\mathbb{R}} \langle\psi|\hat{\mathbf{Q}}|q\rangle\langle q|\hat{\mathbf{Q}}|\psi\rangle dq$$

où $|q\rangle$ est un état propre de $\hat{\mathbf{Q}}$:

$$\langle\psi|\hat{\mathbf{Q}}|q\rangle = \langle\psi|q|q\rangle = q \langle\psi|q\rangle = q \psi^*(q)$$

tandis que l'opérateur est hermitien :

$$\langle q|\hat{\mathbf{Q}}|\psi\rangle = \left[\langle\psi|\hat{\mathbf{Q}}|q\rangle \right]^* = [q \psi^*(q)]^* = q \psi(q) \text{ car } q \in \mathbb{R}$$

Ainsi :

$$\begin{aligned} \langle\psi|\hat{\mathbf{Q}}^2|\psi\rangle &= \int_{\mathbb{R}} q \psi^*(q) \times q \psi(q) dq = \int_{\mathbb{R}} q^2 |\psi(q)|^2 dq \\ \Rightarrow \boxed{\langle\psi|\hat{\mathbf{Q}}^2|\psi\rangle = \langle q^2 \rangle = \langle Q^2 \rangle} &\text{ et } \boxed{\langle\psi|\hat{\mathbf{R}}^2|\psi\rangle = \langle r^2 \rangle = \langle R^2 \rangle} \end{aligned} \quad (109)$$

Définissons à présent un vecteur $|\varphi\rangle$ construit à partir des opérateurs $\hat{\mathbf{Q}}$ et $\hat{\mathbf{R}}$:

$$|\varphi\rangle \hat{=} (\hat{\mathbf{Q}} + i\lambda \hat{\mathbf{R}}) |\psi\rangle \text{ où } \lambda \in \mathbb{R}$$

dont la norme vérifie :

$$\begin{aligned} \|\varphi\|^2 &\hat{=} \langle\varphi|\varphi\rangle = \langle\varphi|(\hat{\mathbf{Q}} - i\lambda \hat{\mathbf{R}})(\hat{\mathbf{Q}} + i\lambda \hat{\mathbf{R}})|\psi\rangle \\ &= \langle\psi|[\hat{\mathbf{Q}}^2 + \lambda^2 \hat{\mathbf{R}}^2 + i\lambda(\hat{\mathbf{Q}}\hat{\mathbf{R}} - \hat{\mathbf{R}}\hat{\mathbf{Q}})]|\psi\rangle \\ &= \langle\psi|\hat{\mathbf{Q}}^2|\psi\rangle + \lambda^2 \langle\psi|\hat{\mathbf{R}}^2|\psi\rangle + i\lambda \langle\psi|[\hat{\mathbf{Q}}, \hat{\mathbf{R}}]|\psi\rangle \end{aligned}$$

c'est-à-dire, en tenant compte des relations (108) et (109) :

$$\|\varphi\|^2 = \langle Q^2 \rangle + \lambda^2 \langle R^2 \rangle + i\lambda \langle\psi|i\hbar\hat{\mathbf{I}}_d|\psi\rangle = \langle Q^2 \rangle + \lambda^2 \langle R^2 \rangle - \lambda \hbar \text{ car } \langle\psi|\psi\rangle = 1$$

Le polynôme en λ ainsi obtenu étant positif ou nul, son discriminant Δ est nécessairement négatif ou nul :

$$\Delta = \hbar^2 - 4 \langle Q^2 \rangle \langle R^2 \rangle \leq 0 \Rightarrow \langle Q^2 \rangle \langle R^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4} \quad (110)$$

c- Les opérateurs position et impulsion

Calculons, dans un premier temps, le commutateur de ces deux opérateurs :

$$\langle x|[\hat{\mathbf{X}}, \hat{\mathbf{P}}_x]|\psi\rangle = \langle x|(\hat{\mathbf{X}}\hat{\mathbf{P}}_x - \hat{\mathbf{P}}_x\hat{\mathbf{X}})|\psi\rangle = \langle x|\hat{\mathbf{X}}\hat{\mathbf{P}}_x|\psi\rangle - \langle x|\hat{\mathbf{P}}_x\hat{\mathbf{X}}|\psi\rangle$$

où :

$$\begin{aligned} \langle x|\hat{\mathbf{X}}\hat{\mathbf{P}}_x|\psi\rangle &= x \langle x|\hat{\mathbf{P}}_x|\psi\rangle \text{ car } \langle x|\hat{\mathbf{X}}|\psi\rangle = x \langle x|\psi\rangle = x \psi(x, t) \text{ d'après (98)} \\ &\hat{=} x \hat{\mathbf{P}}_x \psi(x, t) = -i\hbar x \frac{\partial \psi}{\partial x} \text{ car } \hat{\mathbf{P}}_x \psi(x, t) = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} \end{aligned}$$

et :

$$\begin{aligned} \langle x|\hat{\mathbf{P}}_x\hat{\mathbf{X}}|\psi\rangle &\hat{=} \hat{\mathbf{P}}_x\hat{\mathbf{X}} \psi(x, t) = \hat{\mathbf{P}}_x [x \psi(x, t)] \text{ car } \hat{\mathbf{X}} \psi(x, t) = x \psi(x, t) \\ &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} [x \psi(x, t)] = -i\hbar \psi(x, t) - i\hbar x \frac{\partial \psi}{\partial x} \end{aligned}$$

Il s'ensuit que :

$$\begin{aligned} \langle x | [\widehat{\mathbf{X}}, \widehat{\mathbf{P}}_x] | \psi \rangle &= -i\hbar x \frac{\partial \psi}{\partial x} - \left[-i\hbar \psi(x, t) - i\hbar x \frac{\partial \psi}{\partial x} \right] = i\hbar \psi(x, t) \\ &= i\hbar \langle x | \psi \rangle \Rightarrow \boxed{[\widehat{\mathbf{X}}, \widehat{\mathbf{P}}_x] = i\hbar \widehat{\mathbf{I}}_d} \end{aligned}$$

Enfin, définissons les opérateurs :

$$\widehat{\mathbf{Q}} \hat{=} \widehat{\mathbf{X}} - \langle X \rangle \widehat{\mathbf{I}}_d \text{ et } \widehat{\mathbf{R}} \hat{=} \widehat{\mathbf{P}}_x - \langle P_x \rangle \widehat{\mathbf{I}}_d$$

dont le commutateur vaut $[\widehat{\mathbf{Q}}, \widehat{\mathbf{R}}] = \widehat{\mathbf{Q}}\widehat{\mathbf{R}} - \widehat{\mathbf{R}}\widehat{\mathbf{Q}}$ où :

$$\widehat{\mathbf{Q}}\widehat{\mathbf{R}} = (\widehat{\mathbf{X}} - \langle X \rangle \widehat{\mathbf{I}}_d)(\widehat{\mathbf{P}}_x - \langle P_x \rangle \widehat{\mathbf{I}}_d) = \widehat{\mathbf{X}}\widehat{\mathbf{P}}_x + \langle X \rangle \langle P_x \rangle \widehat{\mathbf{I}}_d - \langle X \rangle \widehat{\mathbf{P}}_x - \widehat{\mathbf{X}} \langle P_x \rangle$$

et, par permutation de $\widehat{\mathbf{Q}}$ et $\widehat{\mathbf{R}}$:

$$\begin{aligned} \widehat{\mathbf{R}}\widehat{\mathbf{Q}} &= \widehat{\mathbf{P}}_x \widehat{\mathbf{X}} + \langle P_x \rangle \langle X \rangle \widehat{\mathbf{I}}_d - \langle P_x \rangle \widehat{\mathbf{X}} - \widehat{\mathbf{P}}_x \langle X \rangle \\ \Rightarrow [\widehat{\mathbf{Q}}, \widehat{\mathbf{R}}] &= \widehat{\mathbf{X}}\widehat{\mathbf{P}}_x - \widehat{\mathbf{P}}_x \widehat{\mathbf{X}} = [\widehat{\mathbf{X}}, \widehat{\mathbf{P}}_x] = i\hbar \widehat{\mathbf{I}}_d \end{aligned}$$

Ainsi, le résultat (110) :

$$\langle Q^2 \rangle \langle R^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4} \quad (111)$$

où, d'après le résultat (109) : $\langle Q^2 \rangle = \langle \psi | \widehat{\mathbf{Q}}^2 | \psi \rangle$, avec :

$$\begin{aligned} \widehat{\mathbf{Q}}^2 &= (\widehat{\mathbf{X}} - \langle X \rangle \widehat{\mathbf{I}}_d)(\widehat{\mathbf{X}} - \langle X \rangle \widehat{\mathbf{I}}_d) = \widehat{\mathbf{X}}^2 + \langle X \rangle^2 \widehat{\mathbf{I}}_d - 2 \langle X \rangle \widehat{\mathbf{X}} \\ \Rightarrow \langle Q^2 \rangle &= \langle \psi | \widehat{\mathbf{X}}^2 | \psi \rangle + \langle X \rangle^2 \langle \psi | \psi \rangle - 2 \langle X \rangle \langle \psi | \widehat{\mathbf{X}} | \psi \rangle \\ \Rightarrow \langle Q^2 \rangle &= \langle X^2 \rangle + \langle X \rangle^2 - 2 \langle X \rangle \times \langle X \rangle = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \end{aligned}$$

fait apparaître la définition de l'écart-type des grandeurs x et p_x :

$$\langle Q^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = (\Delta x)^2 \text{ et } \langle R^2 \rangle = (\Delta p_x)^2$$

tandis que l'inégalité (111) fournit l'inégalité d'Heisenberg :

$$(\Delta x)^2 (\Delta p_x)^2 \geq \frac{\hbar^2}{4} \Rightarrow \boxed{\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}} \quad (112)$$

5- Oscillateur harmonique

a- Opérateurs annihilation et création

Considérons un **oscillateur harmonique** (Ox), de raideur k , de masse m et donc de pulsation propre $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$. En mécanique classique, son énergie mécanique E est définie par :

$$\mathcal{E}_c + \mathcal{E}_p = E \Rightarrow \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} kx^2 = E \Rightarrow \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 = E \text{ où } p = mv$$

En mécanique quantique, les grandeurs p et x sont remplacés par les opérateurs $\widehat{\mathbf{X}}$ et $\widehat{\mathbf{P}}$ correspondants, ainsi que E est remplacé par l'opérateur Hamiltonien $\widehat{\mathbf{H}}$:

$$\frac{1}{2m} \widehat{\mathbf{P}}^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 \widehat{\mathbf{X}} = \widehat{\mathbf{H}} \quad (113)$$

Puisque $\widehat{\mathbf{H}}$ a les dimensions d'une énergie, au même titre que $\hbar\omega$, l'opérateur :

$$\boxed{\mathbf{H} \hat{=} \frac{1}{\hbar\omega} \widehat{\mathbf{H}}} \quad (114)$$

est sans dimension et l'équation (113) s'écrit :

$$\frac{\widehat{\mathbf{P}}^2}{2m\hbar\omega} + \frac{1}{2} \frac{m\omega^2}{\hbar\omega} \widehat{\mathbf{X}}^2 = \mathbf{H} \Rightarrow \boxed{\frac{1}{2} \mathbf{P} + \frac{1}{2} \mathbf{X} = \mathbf{H}} \quad (115)$$

où apparaissent les opérateurs adimensionnés :

$$\boxed{\mathbf{P} \hat{=} \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}} \hat{\mathbf{P}}} \text{ et } \boxed{\mathbf{X} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{\mathbf{X}}}$$

de commutateur :

$$[\mathbf{X}, \mathbf{P}] = \mathbf{XP} - \mathbf{PX} = \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}} \times \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} [\hat{\mathbf{X}}, \hat{\mathbf{P}}] = \frac{1}{\hbar} \times i\hbar \hat{\mathbf{I}}_d \Rightarrow \boxed{[\mathbf{X}, \mathbf{P}] = i\hat{\mathbf{I}}_d} \quad (116)$$

À partir de ces opérateurs sont respectivement définis les opérateurs **annihilation** et **création** :

$$\boxed{\hat{\mathbf{a}} \hat{=} \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{X} + i\mathbf{P})} \text{ et } \boxed{\hat{\mathbf{a}}^\dagger \hat{=} \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{X} - i\mathbf{P})} \text{ puis } \boxed{\mathbf{N} \hat{=} \hat{\mathbf{a}}^\dagger \hat{\mathbf{a}}}$$

À partir de ces définitions, remarquons que :

$$\hat{\mathbf{a}}^\dagger \hat{\mathbf{a}} = \frac{1}{2} (\mathbf{X} - i\mathbf{P}) (\mathbf{X} + i\mathbf{P}) = \frac{1}{2} (\mathbf{X}^2 + \mathbf{P}^2 + i\mathbf{XP} - i\mathbf{PX}) = \frac{1}{2} (\mathbf{X}^2 + \mathbf{P}^2) - \frac{1}{2} i [\mathbf{X}, \mathbf{P}]$$

c'est-à-dire, compte tenu des relations (114) et (116) :

$$\mathbf{N} = \mathbf{H} + \frac{1}{2} i \times i \hat{\mathbf{I}}_d = \mathbf{H} - \frac{1}{2} \hat{\mathbf{I}}_d \quad (117)$$

tandis que :

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{a}} \hat{\mathbf{a}}^\dagger &= \frac{1}{2} (\mathbf{X} + i\mathbf{P}) (\mathbf{X} - i\mathbf{P}) = \frac{1}{2} (\mathbf{X}^2 + \mathbf{P}^2 + i\mathbf{PX} - i\mathbf{XP}) = \frac{1}{2} (\mathbf{X}^2 + \mathbf{P}^2) + \frac{1}{2} i [\mathbf{X}, \mathbf{P}] \\ &= (\hat{\mathbf{a}}^\dagger \hat{\mathbf{a}} - \frac{1}{2} i [\mathbf{X}, \mathbf{P}]) - \frac{1}{2} i [\mathbf{X}, \mathbf{P}] = \hat{\mathbf{a}}^\dagger \hat{\mathbf{a}} - i [\mathbf{X}, \mathbf{P}] \\ &\Rightarrow \boxed{\hat{\mathbf{a}} \hat{\mathbf{a}}^\dagger = \mathbf{N} + \hat{\mathbf{I}}_d} \text{ car } [\mathbf{X}, \mathbf{P}] = i\hat{\mathbf{I}}_d \end{aligned} \quad (118)$$

b- Spectre d'énergie

- Soit $|\nu\rangle$ un vecteur propre de l'opérateur \mathbf{N} , avec ν comme valeur propre ($\mathbf{N}|\nu\rangle = \nu|\nu\rangle$). La relation (117) implique alors que :

$$\mathbf{H}|\nu\rangle = (\mathbf{N} + \frac{1}{2} \hat{\mathbf{I}}_d) |\nu\rangle \Rightarrow \boxed{\mathbf{H}|\nu\rangle = (\frac{1}{2} + \nu) |\nu\rangle} \quad (119)$$

ce qui montre que $|\nu\rangle$ est aussi un vecteur propre de \mathbf{H} et, puisque \mathbf{H} est hermitien, ses valeurs propres sont réelles, ce qui a pour conséquence :

$$\frac{1}{2} + \nu \in \mathbb{R} \Rightarrow \boxed{\nu \in \mathbb{R}}$$

- Soit le vecteur $|\varphi^+\rangle \hat{=} \hat{\mathbf{a}}^\dagger |\nu\rangle$. L'action de \mathbf{N} sur $|\varphi^+\rangle$ se traduit par :

$$\begin{aligned} \mathbf{N}|\varphi^+\rangle &= (\hat{\mathbf{a}}^\dagger \hat{\mathbf{a}}) \hat{\mathbf{a}}^\dagger |\nu\rangle = \hat{\mathbf{a}}^\dagger (\hat{\mathbf{a}} \hat{\mathbf{a}}^\dagger |\nu\rangle) = \hat{\mathbf{a}}^\dagger (\mathbf{N} + \hat{\mathbf{I}}_d) |\nu\rangle \text{ d'après (118)} \\ &= (\nu + 1) \hat{\mathbf{a}}^\dagger |\nu\rangle \Rightarrow \mathbf{N}|\varphi^+\rangle = (\nu + 1) |\varphi^+\rangle \end{aligned}$$

ce qui signifie que $|\varphi^+\rangle$ est un vecteur propre de \mathbf{N} avec pour valeur propre $\nu + 1$; il est donc colinéaire à $|\nu + 1\rangle$:

$$\exists \alpha \in \mathbb{C} / |\varphi^+\rangle = \alpha |\nu + 1\rangle \text{ c'est-à-dire } \boxed{\hat{\mathbf{a}}^\dagger |\nu\rangle = \alpha |\nu + 1\rangle} \quad (120)$$

- De même, étudions l'action de \mathbf{N} sur le vecteur $|\varphi\rangle \hat{=} \hat{\mathbf{a}} |\nu\rangle$:

$$\begin{aligned} \mathbf{N}|\varphi\rangle &= (\hat{\mathbf{a}} \hat{\mathbf{a}}^\dagger - \hat{\mathbf{I}}_d) \hat{\mathbf{a}} |\nu\rangle \text{ d'après (118)} \\ &= \hat{\mathbf{a}} (\hat{\mathbf{a}}^\dagger \hat{\mathbf{a}} |\nu\rangle) - \hat{\mathbf{a}} |\nu\rangle = \mathbf{N} \hat{\mathbf{a}} |\nu\rangle - \hat{\mathbf{a}} |\nu\rangle = (\nu - 1) |\varphi\rangle \\ &\Rightarrow \mathbf{N}|\varphi\rangle = (\nu - 1) |\varphi\rangle \end{aligned}$$

ce qui montre que $|\varphi\rangle$ est un vecteur propre de \mathbf{N} avec pour valeur propre $\nu - 1$; il est donc colinéaire au vecteur $|\nu - 1\rangle$:

$$\exists \beta \in \mathbb{C} / |\varphi\rangle = \beta |\nu - 1\rangle \text{ c'est-à-dire } \boxed{\hat{\mathbf{a}}|\nu\rangle = \beta |\nu - 1\rangle} \quad (121)$$

L'action de $|\nu\rangle$ a donc pour résultat un vecteur d'indice inférieur ce qui lui vaut l'appellation **d'opérateur annihilation**

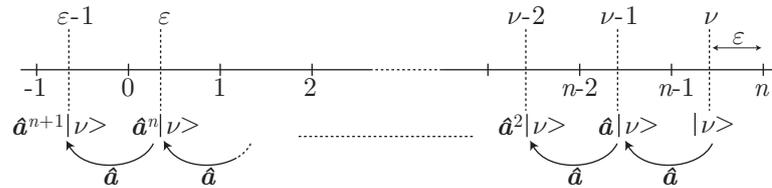
- Le vecteurs $|\nu\rangle$ sont choisis normés, c'est-à-dire $\langle \nu | \nu \rangle = 1$. Or, la norme de $\hat{\mathbf{a}}|\nu\rangle$ vérifie :

$$\|\hat{\mathbf{a}}|\nu\rangle\|^2 \hat{=} \langle \nu | \hat{\mathbf{a}}^\dagger \hat{\mathbf{a}} | \nu \rangle = \langle \nu | \mathbf{N} | \nu \rangle = \nu \langle \nu | \nu \rangle \Rightarrow \boxed{\|\hat{\mathbf{a}}|\nu\rangle\|^2 = \nu \geq 0} \quad (122)$$

Il apparaît ainsi que :

$$\boxed{\hat{\mathbf{a}}|0\rangle = 0} \text{ et } \boxed{\nu \geq 0} \quad (123)$$

- Si ν n'est pas entier, il existe un réel ε ($0 < \varepsilon < 1$) tel que $\nu = n - \varepsilon$, avec $n \in \mathbb{N}$. D'après (121), l'action de $\hat{\mathbf{a}}$ sur $|\nu\rangle$ génère un vecteur colinéaire à $|\nu - 1\rangle$ et donc une valeur propre¹⁶ $\nu - 1$ par \mathbf{N} .



Donc, chaque action de $\hat{\mathbf{a}}$ se traduit par un recul d'une unité sur la valeur de ν :

$$\hat{\mathbf{a}}|\nu\rangle \propto |\nu - 1\rangle \Rightarrow \hat{\mathbf{a}}^2|\nu\rangle \propto |\nu - 2\rangle \dots \hat{\mathbf{a}}^p \propto |n - p\rangle \Rightarrow \hat{\mathbf{a}}^n|\nu\rangle \propto |\nu - p\rangle = |\varepsilon\rangle$$

Ce dernier vecteur ayant une valeur propre ε de \mathbf{N} :

$$\mathbf{N}|\varepsilon\rangle = \varepsilon |\varepsilon\rangle$$

Une action supplémentaire de $\hat{\mathbf{a}}$ génère le vecteur $\hat{\mathbf{a}}^{n+1}|\nu\rangle \propto |n - p - 1\rangle = |\varepsilon - 1\rangle$ de valeur propre $\varepsilon - 1$:

$$\mathbf{N}|\varepsilon - 1\rangle = (\varepsilon - 1) |\varepsilon - 1\rangle$$

où $\varepsilon - 1 < 0$ si n n'est pas entier. Or, l'inégalité (123) interdit une telle configuration ($n \geq 0$). Donc n est nécessairement entier et, dans ce cas :

$$\hat{\mathbf{a}}^n|n\rangle \propto |n - n\rangle = |0\rangle$$

et des actions supplémentaires de $\hat{\mathbf{a}}$ sur le vecteur engendrent des vecteurs nuls :

$$\hat{\mathbf{a}}^{n+1}|n\rangle \propto \hat{\mathbf{a}}|0\rangle \Rightarrow \hat{\mathbf{a}}^{n+p}|k\rangle = 0$$

dont les valeurs propres avec N ne transgressent alors plus l'inégalité (123).

Finalement, il ressort que ν est un entier (désormais noté n) :

$$\boxed{\mathbf{N}|n\rangle = n |n\rangle \text{ où } n \in \mathbb{N}}$$

- L'identité (119) :

$$\mathbf{H}|\nu\rangle = \left(\frac{1}{2} + \nu\right) |\nu\rangle \Rightarrow \mathbf{H}|n\rangle = \left(\frac{1}{2} + n\right) |n\rangle \Rightarrow \hat{\mathbf{H}} = \hbar\omega \mathbf{H}|n\rangle = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + n\right) |n\rangle$$

tandis que l'état $|n\rangle$ est aussi état propre du Hamiltonien, avec pour énergie propre :

$$\boxed{E_n = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + n\right) \Rightarrow \hat{\mathbf{H}}|n\rangle = E_n |n\rangle \text{ et } n \in \mathbb{N}} \quad (124)$$

Cette énergie est donc quantifiée et prend pour valeur minimale :

$$\boxed{E_{\min} = \frac{\hbar\omega}{2}}$$

16. Les coefficients α et β des expressions (120) et (121) sont choisis réels et positifs.

c- États propres du Hamiltonien

Recensons ci-dessous quelques propriétés des opérateurs \hat{a} , \hat{a}^\dagger et des vecteurs $|n\rangle$:

Les opérateurs \hat{a} et \hat{a}^\dagger sont adjoints

Démonstration : Soit $\hat{A} = \text{adj}(\hat{a})$ l'opérateur adjoint¹⁷ de \hat{a} :

$$\begin{aligned} \hat{A} = \text{adj}(\hat{a}) \Rightarrow \langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle &\hat{=} \langle \psi | \hat{a} | \varphi \rangle^* = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \psi | (\mathbf{X} + i\mathbf{P}) | \varphi \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle \psi | \mathbf{X} | \varphi \rangle^* - i \langle \psi | \mathbf{P} | \varphi \rangle^*) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle \varphi | \mathbf{X} | \psi \rangle - i \langle \varphi | \mathbf{P} | \psi \rangle) \\ \Rightarrow A &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{X} - i\mathbf{P}) = \hat{a}^\dagger \Rightarrow \boxed{\text{adj}(\hat{a}) = \hat{a}^\dagger} \end{aligned}$$

Les opérateurs annihilation \hat{a} et création \hat{a}^\dagger vérifient :

$$\boxed{\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle} \quad \text{et} \quad \boxed{\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle}$$

Démonstration : La relation (122) est justifiée par l'identité :

$$\hat{a}^\dagger = \text{adj}(\hat{a}) \Rightarrow \|\hat{a}|n\rangle\|^2 = \langle n | \hat{a}^\dagger \hat{a} | n \rangle \Rightarrow \|\hat{a}|n\rangle\|^2 = n$$

et, d'autre part, l'identité (121) fournit, avec les vecteurs normés :

$$\begin{aligned} \hat{a}|n\rangle = \beta |n-1\rangle &\Rightarrow \|\hat{a}|n\rangle\|^2 = |\beta|^2 \times \||n-1\rangle\|^2 = |\beta|^2 \\ &\Rightarrow |\beta|^2 = n \Rightarrow \beta = \sqrt{n} \Rightarrow \boxed{\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle} \end{aligned} \tag{125}$$

car les coefficients α et β sont choisis réels et positifs.

De même, la relation (120) :

$$\hat{a}^\dagger|n\rangle = \alpha |n+1\rangle \Rightarrow \|\hat{a}^\dagger|n\rangle\| = \alpha \in \mathbb{R}^+$$

associé à la relation (118), fournit :

$$\begin{aligned} \hat{a}\hat{a}^\dagger = \mathbf{N} + \hat{\mathbf{I}}_d &\Rightarrow \langle n | \hat{a}\hat{a}^\dagger | n \rangle = (n+1) \langle n | n \rangle = n+1 \\ &\Rightarrow \|\hat{a}^\dagger|n\rangle\|^2 = n+1 \Rightarrow \alpha^2 = n+1 \Rightarrow \alpha = \sqrt{n+1} \Rightarrow \boxed{\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle} \end{aligned} \tag{126}$$

Les vecteurs propres de l'opérateur \mathbf{N} sont ortho-normés :

$$\boxed{\langle n | m \rangle = \delta_{nm}}$$

Ce résultat est une conséquence directe de l'identité (117) :

$$\mathbf{H} = \mathbf{N} + \frac{1}{2}\hat{\mathbf{I}}_d \Rightarrow \mathbf{N} = \mathbf{H} - \frac{1}{2}\hat{\mathbf{I}}_d$$

17. On rappelle que l'opérateur adjoint \hat{A}^\dagger de \hat{A} est défini par :

$$\langle \varphi | \hat{A}^\dagger | \psi \rangle \hat{=} \langle \psi | \hat{A} | \varphi \rangle^*$$

tandis qu'un opérateur hermitien est défini comme son propre adjoint :

$$\langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \varphi \rangle^*$$

Notamment, les opérateurs \mathbf{X} et \mathbf{P} vérifient :

$$\langle \psi | \mathbf{X} | \varphi \rangle^* = \langle \varphi | \mathbf{X} | \psi \rangle \quad \text{et} \quad \langle \psi | \mathbf{P} | \varphi \rangle^* = \langle \varphi | \mathbf{P} | \psi \rangle$$

où \mathbf{H} et $\hat{\mathbf{I}}_d$ étant hermitiens, leurs vecteurs propres sont ortho-normés.

Les fonctions d'onde spatiales des états stationnaires sont données par :

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{\mathbf{a}}^\dagger)^n \varphi_0(x)$$

Démonstration : Rappelons que, par définition, la fonction d'onde $\psi_n(x, t)$, associée à l'état $|n\rangle$, représente sa projection de cet état sur $\langle x|$:

$$\langle x|n\rangle \hat{=} \psi_n(x, t) = \varphi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} \text{ avec } E_n = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + n\right)$$

et qu'il en va de même pour la fonction d'onde $\hat{\mathbf{a}}^\dagger \psi_n(x, t)$:

$$\langle x|\hat{\mathbf{a}}^\dagger|n\rangle \hat{=} \hat{\mathbf{a}}^\dagger \psi_n(x, t) = \hat{\mathbf{a}}^\dagger \varphi_n(x) \times e^{-iE_n t/\hbar} \Rightarrow \left| \hat{\mathbf{a}}^\dagger \psi_n(x, t) \right| = \left| \hat{\mathbf{a}}^\dagger \varphi_n(x) \right| \quad (127)$$

ainsi que de la fonction d'onde $\psi_{n+1}(x, t)$ associée à $|n+1\rangle$:

$$\langle x|n+1\rangle \hat{=} \psi_{n+1}(x, t) = \varphi_{n+1}(x) e^{-iE_{n+1} t/\hbar} \Rightarrow |\psi_{n+1}(x, t)| = |\varphi_{n+1}(x)| \quad (128)$$

Quant à la relation (126), elle conduit à :

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{a}}^\dagger|n\rangle &= \sqrt{n+1}|n+1\rangle \Rightarrow \langle x|\hat{\mathbf{a}}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1} \langle x|n+1\rangle \Rightarrow \hat{\mathbf{a}}^\dagger \psi_n(x, t) = \sqrt{n+1} \psi_{n+1}(x, t) \\ &\Rightarrow \left| \hat{\mathbf{a}}^\dagger \psi_n(x, t) \right| = \sqrt{n+1} |\psi_{n+1}(x, t)| \Rightarrow \left| \hat{\mathbf{a}}^\dagger \varphi_n(x) \right| = \sqrt{n+1} |\varphi_{n+1}(x)| \text{ d'après (127) et (128)} \\ &\Rightarrow \hat{\mathbf{a}}^\dagger \varphi_n(x) = \sqrt{n+1} \varphi_{n+1}(x) \text{ si } \varphi_n \text{ et } \varphi_{n+1} \text{ sont normés} \end{aligned}$$

Ce résultat est à l'origine d'une relation de récurrence :

$$\begin{aligned} \varphi_{n+1}(x) &= \frac{1}{\sqrt{n+1}} \hat{\mathbf{a}}^\dagger \varphi_n(x) \\ \varphi_1(x) &= \frac{1}{\sqrt{1}} \hat{\mathbf{a}}^\dagger \varphi_0(x) \\ \varphi_2(x) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{\mathbf{a}}^\dagger \varphi_1(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{1}{\sqrt{1}} (\hat{\mathbf{a}}^\dagger)^2 \varphi_0(x) \\ &\vdots \\ \varphi_n(x) &= \frac{1}{\sqrt{n}} \times \frac{1}{\sqrt{n-1}} \times \dots \times \frac{1}{\sqrt{1}} (\hat{\mathbf{a}}^\dagger)^n \varphi_0(x) \Rightarrow \varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{\mathbf{a}}^\dagger)^n \varphi_0(x) \end{aligned} \quad (129)$$

Les fonctions d'onde spatiales s'obtiennent par dérivations successives de la fonction $e^{-m\omega^2 x^2/2\hbar}$:

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \times \frac{1}{(2m\hbar\omega)^{n/2}} \times \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \times \left(m\omega x - \hbar \frac{d}{dx}\right)^n e^{-m\omega^2 x^2/2\hbar}$$

Démonstration : La relation (123) a permis d'établir que :

$$\hat{\mathbf{a}}|0\rangle = 0 \Rightarrow \langle x|\hat{\mathbf{a}}|0\rangle = 0 \Rightarrow \hat{\mathbf{a}}\varphi_0(x) = 0$$

Or les opérateurs $\mathbf{P} \hat{=} \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}} \hat{\mathbf{P}}$ et $\mathbf{X} \hat{=} \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{\mathbf{X}}$ sont à l'origine de l'opérateur $\hat{\mathbf{a}}$:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{a}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{X} + i\mathbf{P}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{\mathbf{X}} + \frac{i}{\sqrt{m\omega\hbar}} \hat{\mathbf{P}} \right) = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left(\frac{m\omega}{\hbar} \hat{\mathbf{X}} + \frac{i}{\hbar} \hat{\mathbf{P}} \right) \\ &\Rightarrow \hat{\mathbf{a}}\varphi_0(x) = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left(\frac{m\omega}{\hbar} \hat{\mathbf{X}} \varphi_0(x) + \frac{i}{\hbar} \hat{\mathbf{P}} \varphi_0(x) \right) = 0 \text{ où } \hat{\mathbf{P}} \varphi_0(x) = -i\hbar \frac{d\varphi_0}{dx} \\ &\Rightarrow \frac{d\varphi_0(x)}{dx} + \frac{m\omega}{\hbar} x \varphi_0(x) = 0 \Rightarrow \frac{d\varphi_0}{\varphi_0} = -\frac{m\omega}{\hbar} x dx \end{aligned}$$

En notant A la valeur $\varphi_0(0)$, on obtient alors :

$$\int_A^{\varphi_0(x)} \frac{d\varphi_0}{\varphi_0} = -\frac{m\omega}{\hbar} \int_0^x x \, dx \Rightarrow \ln \left[\frac{\varphi_0(x)}{A} \right] = -\frac{m\omega}{2\hbar} x^2 \Rightarrow \varphi_0(x) = A e^{-m\omega x^2/2\hbar}$$

où la constante A s'obtient à partir de la condition de normalisation :

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi_0(x)|^2 \, dx = A^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m\omega x^2/\hbar} \, dx = A^2 \times I$$

La connaissance de l'intégrale : $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u^2} \, du = \sqrt{\pi}$ suggère le changement de variable :

$$\begin{aligned} u^2 = \frac{m\omega}{\hbar} x^2 &\Rightarrow x = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} u \\ \Rightarrow I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u^2} \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \, du &= \sqrt{\frac{\pi\hbar}{m\omega}} \Rightarrow A = \frac{1}{\sqrt{I}} = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \\ \Rightarrow \boxed{\varphi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-m\omega x^2/2\hbar}} \end{aligned}$$

Enfin, dans la relation (129) intervient l'opérateur :

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{a}}^\dagger &\hat{=} \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{X} - i\mathbf{P}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{\mathbf{X}} - \frac{i}{\sqrt{m\omega\hbar}} \hat{\mathbf{P}} \right) = \frac{1}{(2m\hbar\omega)^{1/2}} (m\omega \hat{\mathbf{X}} - i\hat{\mathbf{P}}) \\ \Rightarrow \hat{\mathbf{a}}^\dagger \varphi_0(x) &= \frac{1}{(2m\omega\hbar)^{1/2}} \left(m\omega x - \hbar \frac{d}{dx} \right) \varphi_0(x) \end{aligned}$$

et la relation (129) fournit finalement :

$$\boxed{\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \times \frac{1}{(2m\hbar\omega)^{n/2}} \times \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \times \left(m\omega x - \hbar \frac{d}{dx}\right)^n e^{-m\omega^2 x^2/2\hbar}}$$

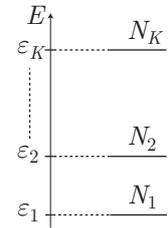
Annexe 2 : Physique statistique

1- Complexions d'un système

Considérons un système de N particules, discernables, pouvant occuper les niveaux discrets d'énergie $\{\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_K\}$ non dégénérés.

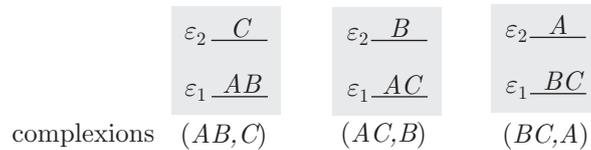
Il existe $\Omega(N_1, N_2, \dots, N_K)$ façons de réaliser la configuration : N_1 particules d'énergie ε_1 , N_2 particules d'énergie $\varepsilon_2, \dots, N_K$ particules d'énergie ε_K ; ce sont les **complexions** du système, dont le nombre Ω définit l'**entropie statistique** :

$$\boxed{S = k_B \ln \Omega} \text{ avec } \boxed{\Omega(N_1, \dots, N_K) = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_K!}} \quad (130)$$



où k_B désigne la **constante de Boltzmann** ¹⁸

Démonstration : Approchons cette démonstration avec un cas simple : un système composé des particules A, B, C , pouvant occuper deux niveaux d'énergie ε_1 et un niveau d'énergie ε_2 :

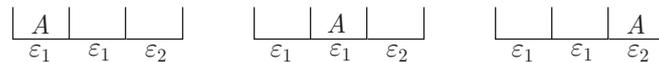


Apparaissent ainsi 3 complexions que l'on peut écrire : $(AB, C), (AC, B), (BC, A)$, en considérant que la complexion (AB, C) est équivalente à (BA, C) .

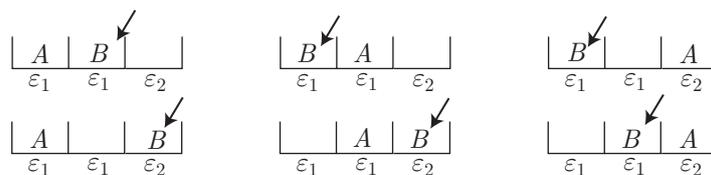
Voyons maintenant comment construire ce schéma : il suffit de disposer de 2 "cases" d'énergie ε_1 (pouvant accueillir $N_1 = 2$ particules) et une seule "case" d'énergie ε_2 (pouvant accueillir $N_2 = 1$ particule), le nombre total de cases (3) devant correspondre au nombre de particules à accueillir.



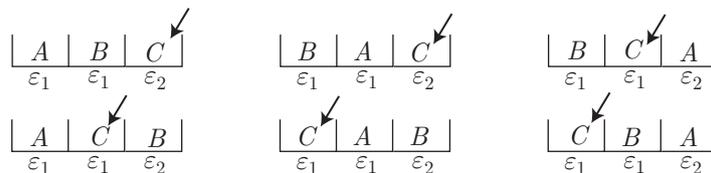
Dans une première étape, la particule A peut occuper une des trois "cases", ce qui représente 3 configurations :



Pour chacune des configurations précédentes, la molécule B peut occuper une des deux autres cases vacantes :



Enfin, dans chacune des configurations précédentes, la particule C ne peut plus occuper qu'une seule case vacante :



18. La valeur numérique de k_B se déduit de celles de la constante molaire des gaz parfaits ($R \simeq 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) et de la constante d'Avogadro ($\mathcal{N} \simeq 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) :

$$k_B = \frac{R}{\mathcal{N}} \simeq 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Les complexions ainsi obtenues sont donc au nombre de $3 \times 2 \times 1 = 3!$:

$$\underbrace{(AB, C) \quad (BA, C)}_{\text{équivalentes}} \quad \underbrace{(BC, A) \quad (CB, A)}_{\text{équivalentes}} \quad \underbrace{(AC, B) \quad (CA, B)}_{\text{équivalentes}}$$

Or, toutes les permutations sur des niveaux de même énergie produisent des configuration équivalentes, c'est-à-dire $2!$ permutations sur le niveau d'énergie ε_1 et $1!$ permutation sur l'autre niveau. C'est pourquoi on peut finalement dénombrer :

$$\Omega(2, 1) = \frac{3!}{2! 1!} = \frac{6}{2} = 3 \text{ complexions : } (AB, C); (AC, B); (BC, A)$$

Généralisons maintenant la démarche : pour accueillir N particules, il faut disposer de N cases, dont N_1 possèdent l'énergie ε_1 , N_2 l'énergie ε_2 ... N_K l'énergie ε_K :



En disposant les N particules dans ces niveaux, on réalisera un système de N_1 particules d'énergie ε_1 , N_2 d'énergie ε_2 ,...

La première particule peut occuper chacune des N cases vacantes. À chacune des configurations réalisées, il reste $(N - 1)$ cases vacantes pour la deuxième particule ; ainsi seront réalisées $N \times (N - 1)$ configurations ; à chacune de ces configurations, il reste $(N - 2)$ "cases" vacantes pour déposer la troisième particule, ce qui peut produire $N \times (N - 1) \times (N - 2)$ configurations...ainsi de suite jusqu'à la $N^{\text{ième}}$ particule. Finalement, il y aura $N!$ façons possibles de réaliser un ensemble (N_1, N_2, \dots, N_K) sur les niveaux d'énergie $(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_K)$. Or, les complexions obtenues par permutation des N_i particules du niveau ε_i sont équivalentes. C'est pourquoi :

$$\Omega = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_K!}$$

2- Loi de Boltzmann

a- Multiplicateurs de Lagrange

Considérons un système en équilibre thermique avec un thermostat à la température T , dont l'entropie statistique $S = k \ln \Omega$ est donnée par la loi précédente :

$$\ln \Omega = \ln(N!) - \sum_{i=1}^K \ln(N_i!) \tag{131}$$

L'équilibre du système étant réalisé, son énergie interne $U = \sum_{i=1}^K N_i \varepsilon_i$ ne varie pas, malgré une éventuelle variation dN_i de la population des états quantiques, dont on supposera les énergies ε_i constantes à volume constant :

$$dU = 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^K \varepsilon_i dN_i = 0 \tag{132}$$

De même, la quantité de matière $N = \sum_{i=1}^K dN_i = 0$ reste constante :

$$dN = 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^K dN_i = 0 \tag{133}$$

ainsi que l'entropie, puisque le système est en équilibre :

$$dS = 0 \Rightarrow k d(\ln \Omega) = 0$$

Or, l'expression (131) peut se simplifier en utilisant la **formule de Stirling** :

$$\ln(n!) \simeq n \ln n - n \text{ pour } n \gg 1$$

Ainsi :

$$\begin{aligned}\ln \Omega &\simeq [N \ln N - N] - \sum_{i=1}^K [N_i \ln N_i - N_i] \\ &= [N \ln N - N] - \sum_{i=1}^K N_i \ln N_i + N = N \ln N - \sum_{i=1}^K N_i \ln N_i \\ \Rightarrow d \ln \Omega &= - \sum_{i=1}^K \left[dN_i \ln N_i + N_i \frac{dN_i}{N_i} \right] = - \sum_{i=1}^K dN_i \ln N_i - \sum_{i=1}^K dN_i\end{aligned}$$

soit, en tenant compte de la condition (133) :

$$d \ln \Omega = - \sum_{i=1}^K dN_i \ln N_i \quad (134)$$

Pour résoudre l'équation (134), constatons qu'elle implique K inconnues (dN_i). Or, les deux équations (132) et (133) fixent deux conditions sur ces inconnues. Donc, seules $K-2$ inconnues de l'équation (134) sont linéairement indépendantes.

Choisissons maintenant deux coefficients réels α et β (appelés **multiplicateurs de Lagrange**) afin d'effectuer la combinaison linéaire des équations :

$$\alpha \times (133) + \beta \times (132) - (134)$$

qui s'écrit aussi :

$$\sum_{i=1}^K dN_i \times (\alpha + \beta \varepsilon_i + \ln N_i) = 0$$

c'est-à-dire :

$$\sum_{i=1}^{K-2} dN_i (\alpha + \beta \varepsilon_i + \ln N_i) + dN_{K-1} (\alpha + \beta \varepsilon_{K-1} + \ln N_{K-1}) + dN_K (\alpha + \beta \varepsilon_K + \ln N_K) = 0$$

et fixons α et β de manière à annuler les deux derniers termes :

$$\alpha + \beta \varepsilon_{K-1} + \ln N_{K-1} = 0 \text{ et } \alpha + \beta \varepsilon_K + \ln N_K = 0 \quad (135)$$

Dans ce cas, il reste à résoudre l'équation :

$$\sum_{i=1}^{K-2} dN_i (\alpha + \beta \varepsilon_i + \ln N_i) = 0$$

dans laquelle les $K-2$ inconnues dN_i sont linéairement indépendantes. Donc, cette équation impose les équations :

$$\alpha + \beta \varepsilon_i + \ln N_i = 0 \quad \forall i \in \{1, \dots, K-2\}$$

auxquelles s'ajoutent les équations (135). Finalement :

$$\forall i \in \{1, \dots, K\}, \alpha + \beta \varepsilon_i + \ln N_i = 0 \Rightarrow \ln N_i = -\alpha - \beta \varepsilon_i \Rightarrow N_i = e^{-\alpha} \times e^{-\beta \varepsilon_i}$$

auquel cas, il apparaît que la probabilité d'occupation d'un état $|i\rangle$ d'énergie ε_i suit la **loi de Boltzmann** :

$$\mathcal{P}(|i\rangle) = \frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\alpha}}{N} e^{-\beta \varepsilon_i} \Rightarrow \boxed{\mathcal{P}(|i\rangle) = \frac{1}{Z} e^{-\beta \varepsilon_i}}$$

où Z définit la **fonction de partition**, tandis que le facteur exponentiel $e^{-\beta \varepsilon_i}$ est le **facteur de Boltzmann**.

b- Facteur de Boltzmann

Dans ce facteur apparaît une constante β qu'il convient de déterminer. Pour cela imaginons un système en équilibre thermique avec un thermostat (température constante), dont le volume V reste constant (donc ε_i aussi) et dont les variations d'énergie interne $U = \sum_{i=1}^K N_i \varepsilon_i$ et d'entropie $S = -k \ln \Omega$ ne proviennent que d'une modification de la population $\{N_i\}$ des niveaux quantiques.

– Variation d'entropie :

Compte tenu de l'identité (134), l'entropie varie de la quantité :

$$\begin{aligned} dS &= -k \sum_{i=1}^K dN_i \ln N_i \text{ où } N_i = \frac{N}{Z} e^{-\beta \varepsilon_i} \\ &= -k \sum_{i=1}^K dN_i \times \left(\ln \frac{N}{Z} - \beta \varepsilon_i \right) = -k \ln \left(\frac{N}{Z} \right) \sum_{i=1}^K dN_i + k\beta \sum_{i=1}^K \varepsilon_i dN_i \\ &= k\beta \sum_{i=1}^K \varepsilon_i dN_i \text{ car } N = \sum_{i=1}^K N_i = \text{cte} \end{aligned}$$

– Variation d'énergie interne :

$$U = \sum_{i=1}^K N_i \varepsilon_i \Rightarrow dU = \sum_{i=1}^K \varepsilon_i dN_i$$

Enfin l'**identité thermodynamique fondamentale** impose :

$$\begin{aligned} dU &= T dS - p dV + \mu dN = T dS \text{ car } N = \text{cte et } V = \text{cte} \\ \Rightarrow \sum_{i=1}^K \varepsilon_i dN_i &= kT\beta \sum_{i=1}^K \varepsilon_i dN_i \Rightarrow \boxed{\beta = \frac{1}{kT}} \end{aligned}$$

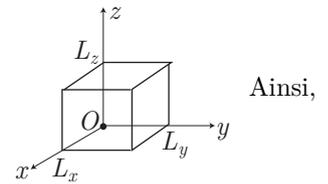
Finalement, la **loi de Boltzmann** s'écrit :

$$\boxed{\mathcal{P}(|i\rangle) = \frac{1}{Z} e^{-\beta \varepsilon_i} \text{ avec } \beta = \frac{1}{kT}} \quad (136)$$

3– Gaz parfait monoatomique

Considérons, dans un premier temps, une particule monoatomique confinée dans un parallélépipède rectangle de volume $V = L_x \times L_y \times L_z$. Pour assurer ce confinement, la physique quantique introduit un puits de potentiel infini à 3 dimensions :

$$\begin{cases} V(x) = 0 \text{ dans la boîte} \\ V(x) \rightarrow \infty \text{ à l'extérieur} \end{cases}$$



la fonction d'onde spatiale à 3 dimensions, d'un état stationnaire d'énergie ε , vérifie l'équation de Schrödinger :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \varphi(x, y, z) + V(x, y, z) \varphi(x, y, z) = \varepsilon \varphi(x, y, z)$$

c'est-à-dire, dans la boîte :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \right) = \varepsilon \varphi \quad (137)$$

En choisissant la solution sous la forme :

$$\varphi(x, y, z) = X(x) \times Y(y) \times Z(z)$$

avec comme conditions limites :

$$\varphi(x, y, z) = 0 \text{ pour } x = 0 \text{ ou } x = L_x \text{ ou } y = L_y \text{ ou } z = L_z$$

les fonctions normalisées X, Y, Z s'écrivent :

$$X(x) = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \sin(k_x x) \quad Y(y) = \sqrt{\frac{2}{L_y}} \sin(k_y y) \quad Z(z) = \sqrt{\frac{2}{L_z}} \sin(k_z z)$$

avec :

$$\boxed{k_x L_x = n_x \pi \quad k_y L_y = n_y \pi \quad k_z L_z = n_z \pi \quad \text{et } (n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{N}^*} \quad (138)$$

En remarquant que $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_\alpha^2} = k_\alpha^2 \varphi$, l'équation (137) devient :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \varphi(x, y, z) = \varepsilon \varphi(x, y, z)$$

c'est-à-dire :

$$\boxed{\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} k^2} \quad \text{avec} \quad \boxed{k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} \quad (139)$$

Les résultats (138) et (139) :

$$\boxed{\varepsilon = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)}$$

montre que l'énergie est quantifiée par trois entiers non nuls qui définissent alors un état quantique $|n_x n_y n_z\rangle$. Par exemple, dans une boîte cubique de dimensions $L_x = L_y = L_z$:

$$\varepsilon = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

révèle une dégénérescence probable des niveaux d'énergie :

- L'énergie fondamentale ε_1 , pour laquelle $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 1$ est commune à $g_1 = 3$ états :

$$|100\rangle \quad |010\rangle \quad |001\rangle$$

- L'énergie $\varepsilon_2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} \times 2$ est aussi commune aux $g_2 = 3$ états pour lesquels $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 2$:

$$|110\rangle \quad |101\rangle \quad |011\rangle$$

- L'énergie $\varepsilon_3 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m L^2} \times 3$ n'est pas dégénéré ($g_3 = 1$) car un seul état peut la produire :

$$|111\rangle$$

La probabilité que la molécule possède une énergie ε_i est alors donnée par les relations (64) et (61) des pages 28 et 27 :

$$\mathcal{P}(\varepsilon_i) = \frac{g_i}{Z} e^{-\beta \varepsilon_i} \quad \text{où} \quad Z = \sum_{\varepsilon_i \in \mathcal{E}} g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (140)$$

Il conviendrait alors de chercher tous les triplets (n_x, n_y, n_z) produisant la même somme :

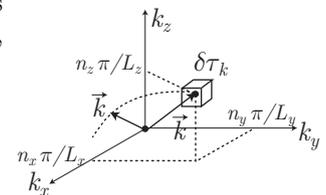
$$i = \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \Rightarrow \varepsilon_i = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \times i$$

Cette approche se heurte rapidement à des limites mathématiques. C'est pourquoi on lui préfère une approche semi-continue : les résultats (139) signifient également qu'il existe un vecteur $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ dont la norme définit l'énergie :

$$\varepsilon = \varepsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \Rightarrow k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \sqrt{\varepsilon} \quad (141)$$

Donc, chercher le degré de dégénérescence g_k revient à chercher combien de vecteurs \vec{k} possèdent la norme correspondante, sachant que l'évolution discontinue de k_x, k_y, k_z situe l'extrémité de ce vecteur dans des petites "boîtes" de volume :

$$\delta \tau_k = \frac{\pi}{L_x} \times \frac{\pi}{L_y} \times \frac{\pi}{L_z} = \frac{\pi^3}{V}$$

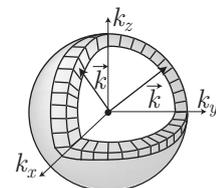


Pour y parvenir, estimons alors le nombre g_k de ces petites boîtes contenues dans une coquille sphérique de rayon k et d'épaisseur dk , c'est-à-dire de volume $\mathcal{V}_k = 4\pi k^2 dk$.

Il vient alors :

$$\mathcal{V}_k = g_k \times \delta \tau_k \Rightarrow g_k = \frac{\mathcal{V}_k}{\delta \tau_k} = 4\pi k^2 dk \times \frac{V}{\pi^3}$$

si toutes les valeurs entières n_x, n_y et n_z étaient permises. Or, seules les valeurs positives sont accessibles, ce qui ne représente que $1/8^{\text{ème}}$ de la coquille sphérique. C'est pourquoi :



$$g_k = 4\pi k^2 dk \times \frac{V}{8\pi^3} = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk$$

où la relation (141) fournit :

$$\begin{cases} k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} \varepsilon \\ dk = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{d\varepsilon}{2\sqrt{\varepsilon}} \end{cases} \Rightarrow g_k = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon$$

La probabilité $\mathcal{P}(\varepsilon_i)$ rappelée par la relation (140) admet ainsi un équivalent pour une distribution continue des énergies : la probabilité que l'énergie d'une particule se trouve dans l'intervalle $\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$ vaut :

$$\delta\mathcal{P}(\varepsilon, d\varepsilon) = \frac{1}{Z} g_k e^{-\beta\varepsilon} = \frac{V}{4\pi^2 Z} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = A \sqrt{\varepsilon} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon$$

où $A = \frac{V}{A\pi^2 Z} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2}$ est une grandeur constante si le volume V demeure constant.

La condition de normalisation de cette probabilité impose :

$$\int_{\varepsilon=0}^{\infty} \delta\mathcal{P}(\varepsilon, d\varepsilon) = 1 \Rightarrow \int_{\varepsilon=0}^{\infty} A \sqrt{\varepsilon} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = 1$$

tandis que la valeur moyenne $\langle \varepsilon \rangle$ de l'énergie se calcule en intégrant par parties son espérance mathématique :

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &\hat{=} \int_{\varepsilon=0}^{\infty} \varepsilon \times \delta\mathcal{P}(\varepsilon, d\varepsilon) = \int_{\varepsilon=0}^{\infty} A \varepsilon^{3/2} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon \\ &= \left[-\frac{A}{\beta} \varepsilon^{3/2} e^{-\beta\varepsilon} \right]_0^{\infty} + \frac{3}{2\beta} \int_0^{\infty} A \sqrt{\varepsilon} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = 0 + \frac{3}{2\beta} \times 1 \\ &\Rightarrow \boxed{\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} kT} \end{aligned}$$

Ainsi, l'énergie interne de ce gaz, composé de N particules monoatomiques, vaut :

$$U = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nRT \Rightarrow \boxed{C_v \hat{=} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} nR} \quad (142)$$

Index

- 0906252, 26
- Annihilation (opérateur), 51, 52
Archimède (poussée de), 23
Atmosphère isotherme (pression), 24
Auto-adjoint (opérateur), 42
- Barométrique (nivellement), 23
Barrière de potentiel, 10
Barycentrique (référentiel), 31
Boltzmann (constante de), 25, 56
Boltzmann (facteur de), 26
Boltzmann (facteur de), 58
Boltzmann (loi de), 26, 58, 59
Bra, 40
Bracket, 40
- Coefficient de réflexion, 9
Coefficient de transmission, 9
Commutateur, 48
Complexions, 56
Composition des vitesses (loi), 32
Condition de normalisation, 22
Confinement (énergie de), 15
Constante de Boltzmann, 25, 56
Courant de probabilité, 6
Création (opérateur), 51
- Dégénéré (niveau d'énergie), 14
Dégénérescence (degré de), 26
De Broglie (onde), 4
Degré de dégénérescence, 26
Degré de liberté, 30
Densité de probabilité, 1, 22, 43
Densité spectrale, 5
Densité spectrale en énergie, 27
Diatomique (gaz parfait), 34
Diffusion (état de), 4
Dirac (distribution), 38
Dirac (notations de), 40
Dispersion, 22
Dispersion (relation de), 4
Distribution continue de l'énergie, 27
Distribution de Dirac, 38
- Ecart-type, 15, 22, 50
Echelles, 22
Effet tunnel, 11
Effet tunnel (microscope), 12
Einstein (modèle de), 35
Einstein (température de), 35
Energie (densité spectrale), 27
Energie de confinement, 15
Energie interne, 28
Entropie, 58
Entropie statistique, 56
Equation de continuité, 7
Equation de Schrödinger, 1, 46
Equipartition (théorème de), 30
- Espérance mathématique, 22, 29
Espace des impulsions, 43
Etat de diffusion, 4
Etat quantique, 40
Etat stationnaire, 2
- Facteur de Boltzmann, 26, 58
Fictive (particule), 32
Fluide incompressible (pression), 24
Fonction d'onde, 1
Fonction de partition, 26, 58
Formule de Stirling, 57
Fourier (série), 38
- Gamow (modèle de), 12
Gaz parfait diatomique, 34
Gaz parfait monoatomique, 33
- Hamiltonien (opérateur), 1, 45
Heisenberg (inégalité de), 6, 15, 48, 50
Hermitien (opérateur), 42
Hermitien (produit scalaire), 41
- Identité (opérateur), 41
Identité de Parseval, 39
Identité thermodynamique fondamentale, 59
Impulsion (opérateur), 44, 45, 49
Impulsions (espace des), 43
Inégalité d'Heisenberg, 6, 15, 48, 50
Incertitudes (propagation), 28
Interne (énergie), 28
Isobare (surface), 23
- Ket, 40
Kœnig (théorème de), 32
- Lagrange (multiplicateurs de), 58
Laplace (loi de), 24
Loi de Boltzmann, 26, 58, 59
Loi de composition des vitesses, 32
Loi de Dulong et Petit, 35
Loi de Laplace, 24
Loi de Planck, 4
Loi de Planck-Einstein, 4
- Mésoscopique (échelle), 22
Macroscopique (échelle), 22
Masse réduite, 32
Mayer (relation de), 34
Mesure, 40
Microscope à effet tunnel, 12
Microscopique (échelle), 22
Modèle d'Einstein, 35
Modèle de Gamow, 12
Monoatomique (gaz parfait), 33
Mur de potentiel, 10
- Niveau d'énergie, 14
Niveau d'énergie dégénéré, 14

Nivellement barométrique, 23
Normalisation (condition de), 22
Normalisation (fonction d'onde), 1
Norme, 40
Notations de Dirac, 40

Onde de De Broglie, 4
Opérateur annihilation, 51, 52
Opérateur auto-adjoint, 42
Opérateur création, 51
Opérateur Hamiltonien, 1, 45
Opérateur hermitien, 42
Opérateur identité, 41
Opérateur impulsion, 1, 44, 45, 49
Opérateur position, 43, 44, 49
Opérateur potentiel, 1, 45
Opérateur transposé, 42
Opérateurs, 1
Opérateurs non commutatifs, 48
Oscillateur harmonique, 16, 50

Paquet d'ondes, 39
Parseval (identité de), 39
Particule fictive, 32
Particule non localisée, 4
Partition (fonction de), 26, 58
Planck (loi de), 4
Planck-Einstein (loi de), 4
Position (opérateur), 43, 44, 49
Postulats (de la physique quantique), 40
Potentiel, 1
Potentiel (opérateur), 45
Poussée d'Archimède, 23
Probabilité (densité de), 1, 43
Produit scalaire, 17, 40, 41
Produit scalaire hermitien, 43
Profondeur de peau, 10
Projection, 43
Propagation des incertitudes, 28

Référentiel barycentrique, 31
Réflexion (coefficient de), 9
Radioactivité, 12
Relation de dispersion, 5
Relation de Mayer, 34

Série de Fourier, 38
Schrödinger (équation de), 1, 46
Stationnaire (état), 2
Stirling (formule de), 57
Surface isobare, 23

Température d'Einstein, 35
Théorème d'équipartition, 30
Théorème de Kœnig, 32
Transconjugué, 40
Transmission (coefficient de), 9
Tunnel (effet), 11

Valeur moyenne, 22, 41
Valeur propre, 2
Variance, 22
Vecteur propre, 2

Table des matières

I	Physique quantique	1
1-	Équation de Schrödinger	1
a-	Présentation	1
b-	États stationnaires	2
2-	Particule libre	3
a-	Particule non localisée	3
b-	Paquet d'ondes	5
c-	Courant de probabilité	6
3-	Particule dans un potentiel fini	8
a-	Marche de potentiel	8
b-	Barrière de potentiel	10
c-	Puits de potentiel infini	13
d-	Énergie de confinement	15
4-	États non stationnaires	17
a-	Généralités	17
b-	Combinaison linéaire de deux états stationnaires	19
c-	Exemple : puits de potentiel infini	21
II	Physique statistique	22
1-	Facteur de Boltzmann	22
a-	Définitions	22
b-	Pression en fonction de l'altitude	23
c-	Applications	24
d-	Énergie moyenne	25
2-	Système à deux niveaux d'énergie	29
a-	Occupation moyenne des niveaux	29
b-	Énergie moyenne	29
c-	Capacité thermique	30
3-	Capacités thermiques	30
a-	Théorème d'équipartition	30
b-	Cas du gaz parfait	31
c-	Cas du solide	34
d-	Approche quantique du gaz parfait monoatomique	36
	Annexe 1 : Physique quantique	38
1-	Outils mathématiques	38
a-	Distribution de Dirac	38
b-	Transformée de Fourier - définition	38
c-	Quelques propriétés	39
2-	Opérateurs	40
a-	Notations de Dirac	40
b-	Opérateur hermitien	42
3-	Fonctions d'onde	43
a-	Définitions	43
b-	Opérateurs position et impulsion	44
c-	Équation de Schrödinger	45
d-	Opérateur Hamiltonien	46
4-	Inégalité d'Heisenberg	47
a-	Propriétés des transformées de Fourier	47
b-	Opérateurs non commutatifs	48
c-	Les opérateurs position et impulsion	49
5-	Oscillateur harmonique	50
a-	Opérateurs annihilation et création	50
b-	Spectre d'énergie	51
c-	États propres du Hamiltonien	53
	Annexe 2 : Physique statistique	56
1-	Complexions d'un système	56
2-	Loi de Boltzmann	57
a-	Multiplicateurs de Lagrange	57
b-	Facteur de Boltzmann	58
3-	Gaz parfait monoatomique	59