Corrigé exercice 5 : Mécanique quantique

5 Le retour du théorème d'équipartition - cas du puits quantique infini

Le but de cet exercice est de démontrer le théorème d'équipartition de l'énergie dans un cas particulier : celui du puits de potentiel infini de largeur L à "haute" température.

1) *Montrer que les niveaux d'énergie accessibles pour une particule quantique de masse m piégée dans un puits de potentiel infini de largeur L peuvent s'écrire :*

$$E_n = n^2 E_f \qquad \text{avec} \qquad n \in \mathbb{N}^*$$

où E_f est une constante à déterminer en fonction de m, $\hbar$ et L.

Il s'agit du problème classique (de cours) pour une particule dans un puits de potentiel infini. On cherche un état stationnaire d'énergie $E \geqslant 0$ (E étant de l'énergie cinétique puisque l'énergie potentielle est nulle dans le puits) :

$$\Psi_{\text{stat}}(x,t) = \varphi(x)\, e^{-iEt/\hbar}$$

où la partie spatiale $\varphi(x)$ obéit à l'équation de Schrödinger indépendante du temps (équation aux valeurs propres) :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\varphi"(x) = E\,\varphi(x) \quad \text{pour} \quad x \in [0,L]$$

En posant $k = \sqrt{\dfrac{2mE}{\hbar^2}}$, on obtient l'équation différentielle :

$$\boxed{\varphi"(x) + k^2\varphi(x) = 0 \quad \text{pour} \quad x \in [0,L]}$$

La solution générale est :

$$\varphi(x) = A\,e^{ikx} + B\,e^{-ikx}, \;\; (A,B) \in \mathbb{C}^2$$

et les conditions aux limites sont : $\varphi(0^+) = \varphi(L^-) = 0$. Il vient :

$$\begin{cases} A + B = 0 \\ A\,e^{ikL} + B\,e^{-ikL} = 0 \end{cases} \iff \begin{cases} B = -A \\ 2iA\,\sin(kL) = 0 \end{cases}$$

Si on veut $\varphi \neq 0$ alors il est nécessaire d'imposer :

$$\boxed{kL = n\pi, \;\; n \in \mathbb{N}}$$

On aura donc, pour chaque valeur de l'entier n :

$$\forall\, x \in [0,L], \;\; \varphi_n(x) = 2iA_n \sin\left(\frac{n\pi\, x}{L}\right)$$

ce qui montre qu'il faut même prendre $n \in \mathbb{N}^*$. Les énergies possibles formeront donc une suite donnée par :

$$\boxed{E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = n^2\,\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}, \;\; n \in \mathbb{N}^*}$$

On peut donc poser :

$$\boxed{E_f = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}}$$

qui est l'énergie du **niveau fondamental** de la particule.

Ce modèle représente une particule libre enfermée dans une boîte unidimensionnelle de longueur L. La valeur infinie du potentiel sur les parois de la boîte, c'est à dire en $x = 0$ et en $x = L$ empêche la particule de sortir de la boîte.

On considère maintenant un ensemble de $N \gg 1$ particules identiques enfermées dans la même boîte unidimensionnelle de longueur L, sans interaction les unes avec les autres et en équilibre thermique avec un thermostat à la température T.

2) *Quel est le seul niveau d'énergie occupé à "très basse" température ? On précisera ce que signifie le terme de "très basse" température.*

On s'attend à ce que la particule dans le puits soit dans son état fondamental à très basse température, soit :

$$\boxed{E = E_f = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}}$$

Ceci est vérifié lorsque la température est très faible devant *l'écart minimal* entre deux niveaux d'énergie, ce qui correspond ici à l'écart entre les deux premiers niveaux d'énergie $\Delta E_{\text{min}} = E_2 - E_1$, soit lorsque :

$$k_B T \ll E_2 - E_1 = 3E_f = 3\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}$$

soit pour une température telle que :

$$\boxed{T \ll \frac{3\hbar^2\pi^2}{2mL^2 k_B}}$$

3) *On considère maintenant que la température T est quelconque. Montrer que la valeur moyenne $\langle E\rangle$ de l'énergie d'une particule donnée peut s'écrire sous la forme :*

$$\langle E\rangle = E_f \frac{\displaystyle\sum_{n=1}^{\infty} n^2 \exp\left(-\frac{n^2}{\tau}\right)}{\displaystyle\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2}{\tau}\right)}$$

où τ est une grandeur adimensionnée dont on précisera l'expression.

Une particule donnée (parmis les N particules dans la boîte) obéit à la statistique de Boltzmann. La probabilité qu'elle occupe le niveau d'énergie E_n s'écrit :

$$P(E_n) = C\,\exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)$$

où C est une constante de normalisation destinée à assurer que la somme des probabilités vaut 1. On a donc :

$$C = \frac{1}{\displaystyle\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)}$$

d'où :

$$\langle E\rangle = \frac{\displaystyle\sum_{n=1}^{\infty} n^2 E_f \exp\left(-\frac{n^2 E_f}{k_B T}\right)}{\displaystyle\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2 E_f}{k_B T}\right)}$$

On se ramène alors à l'expression proposée en introduisant la grandeur adimensionnée suivante :

$$\boxed{\tau = \frac{k_B T}{E_f}}$$

4) *Commenter les figures ci-dessous, qui représentent $\varepsilon = \langle E\rangle/E_f$ en fonction de τ à différentes échelles. Quelle conjecture peut-on raisonnablement faire à "haute" température ?*

On voit qu'à haute température ($\tau \gg 1$), on peut raisonnablement penser que ε est proportionnelle à τ. On peut donc mettre la loi sous la forme :

$$\varepsilon = A\,\tau \quad \text{avec} \quad A = \text{ Cste}$$

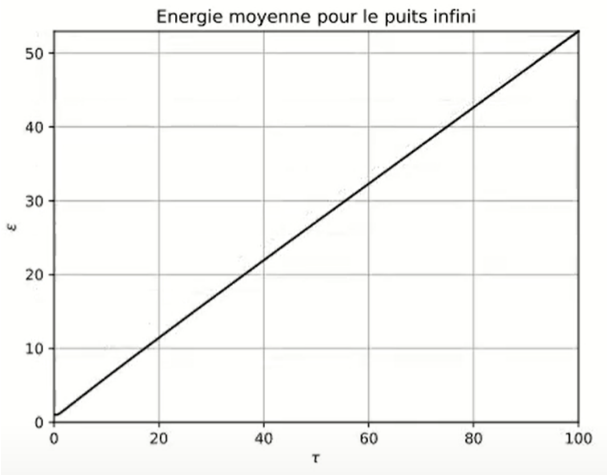
Une évaluation de A sur la troisième figure conduit à :

$$A \approx \frac{54-1}{100} = 0{,}53 \quad \text{d'où} \quad \frac{\langle E\rangle}{E_f} \approx 0,53\,\frac{k_B T}{E_f} \approx \frac{1}{2}\,\frac{k_B T}{E_f}$$

et donc :

$$\boxed{\langle E \rangle \approx \frac{k_B T}{2}}$$

On reconnaît ici le théorème d'équipartition de l'énergie (à une dimension) donné par les statistiques classiques. Ceci est cohérent avec le fait que les statistiques classiques sont un modèle approprié à haute température et que, en physique classique, la particule dans le puits possède une énergie $E = \frac{1}{2}mv_x^2$ avec un seul degré de liberté quadratique.



On va maintenant chercher à déterminer la constante de proportionnalité par un calcul plus direct sur l'énergie moyenne.

5) *Justifier pourquoi à "haute" température on peut approximer les sommes infinies intervenant dans l'expression $\langle E \rangle$ par des intégrales en utilisant les figures ci-dessous représentant respectivement $n^2 \exp\left(-\frac{n^2}{\tau}\right)$ et $\exp\left(-\frac{n^2}{\tau}\right)$ en fonction de n pour $\tau = 1000$. En déduire une nouvelle expression de $\langle E \rangle$ faisant intervenir des intégrales.*

On remarque que :

$$I = \int_0^{+\infty} x^2 \exp\left(-\frac{x^2}{\tau}\right) \mathrm{d}x = \sum_{n=1}^{\infty} \int_{n-1}^{n} x^2 \exp\left(-\frac{x^2}{\tau}\right) \mathrm{d}x$$

Faisons le changement de variable $u = x/\sqrt{\tau}$ donc $\mathrm{d}x = \sqrt{\tau}\,\mathrm{d}u$. Il vient :

$$I = \sum_{n=1}^{\infty} \tau^{3/2} \int_{\frac{n-1}{\sqrt{\tau}}}^{\frac{n}{\sqrt{\tau}}} u^2 \exp\left(-u^2\right) \mathrm{d}u$$

Lorsque $\tau \gg 1$, la différence entre les bornes supérieure et inférieure de l'intégrale qui est $1/\sqrt{\tau}$ tend vers 0. On peut donc approximer l'intégrale par une approximation d'Euler sur la borne supérieure (pour une fois). On obtient :

$$\int_0^{+\infty} x^2 \exp\left(-\frac{x^2}{\tau}\right) \mathrm{d}x \approx \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \exp\left(-\frac{n^2}{\tau}\right)$$

De la même façon :

$$\int_0^{+\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{\tau}\right) \mathrm{d}x \approx \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2}{\tau}\right)$$

Dans cette approximation on a donc :

$$\boxed{\langle E \rangle = E_f \frac{\displaystyle\int_0^{\infty} x^2 \exp\left(-\frac{x^2}{\tau}\right) \mathrm{d}x}{\displaystyle\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{\tau}\right) \mathrm{d}x}}$$

6) *Calculer $\langle E \rangle$ à l'aide d'une intégration par partie et retrouver le théorème d'équipartition de l'énergie dans ce cas particulier.*

On peut utiliser une intégration par parties avec :

$$v'(x) = -\frac{2x}{\tau}\exp(-x^2/\tau) \quad \text{d'où} \quad v(x) = \exp(-x^2/\tau)$$

et

$$u(x) = -\frac{x\tau}{2} \quad \text{et donc} \quad u'(x) = -\frac{\tau}{2}$$

Il vient :

$$\int_0^\infty x^2 \exp\left(-\frac{x^2}{\tau}\right)\mathrm{d}x = \left[-\frac{x\tau}{2}\exp(-x^2/\tau)\right]_{x=0}^\infty - \int_0^\infty \frac{-\tau}{2}\exp(-x^2/\tau)\,\mathrm{d}x$$
$$= 0 + \frac{\tau}{2}\int_0^\infty \exp\left(-\frac{x^2}{\tau}\right)\mathrm{d}x$$

Donc finalement le numérateur et le dénominateur se simplifient et :

$$\boxed{\langle E\rangle = E_f\,\frac{\tau}{2} = E_f\,\frac{k_BT}{2E_f} = \frac{k_BT}{2}}$$

On obtient bien l'expression du théorème d'équipartition de l'énergie dans ce cas particulier.