UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES Faculté des sciences appliquées

Bachelier en sciences de l'ingénieur, orientation ingénieur civil Deuxième année

PHYSIQUE QUANTIQUE ET STATISTIQUE PHYS-H-200

Daniel Baye revu par Jean-Marc Sparenberg

2011-2012

Avant-propos

Le cours de physique quantique et statistique, de même que les notes correspondantes, est divisé en deux parties. La première partie constitue une introduction relativement étendue à la physique quantique, c'est-à-dire la branche de la physique qui tente de décrire le monde microscopique. Les notions de base y sont présentées, puis complétées par des exemples d'applications à la physique atomique, à la physique moléculaire, à la physique du solide et à la physique nucléaire. La seconde partie constitue une brève introduction à la physique statistique, c'est-à-dire la branche de la physique qui tente de déduire les propriétés des systèmes macroscopiques de celles de leurs constituants microscopiques. Les notions de base de la physique statistique d'équilibre y sont présentées, puis complétées par des applications aux systèmes macroscopiques les plus simples, à savoir les gaz. Dans cette seconde partie, afin de donner un maximum de cohérence au cours, un accent particulier est mis sur les liens entre physique quantique et physique statistique. Ce choix est relativement atypique, la plupart des cours de physique statistique se basant sur la mécanique classique.

Conseils pour le travail de l'année

Les principales difficultés liées à ce cours sont

- la quantité de matière, très ambitieuse au vu du nombre d'heures, liée au fait qu'il s'agit du seul cours de « physique moderne » pour la plupart des étudiants en sciences appliquées;
- le niveau d'abstraction des concepts physiques, spécificité de ces disciplines assez éloignées du sens commun et de l'intuition;
- les mathématiques, qui font appel à des notions parfois avancées d'analyse, d'algèbre, de géométrie et de statistique.

Le cours oral introduit la matière de manière synthétique, avec un accent particulier sur la compréhension des concepts physiques les plus subtils et des calculs les plus complexes. Il se veut didactique, autonome et enthousiasmant, les physiques quantique et statistique étant des disciplines extrêmement fascinantes, en particulier de par leur caractère récent et encore inachevé. Des diapositives, disponibles sur le site de l'université virtuelle une semaine avant le cours oral, sont projetées en support de celui-ci. Elles sont essentiellement destinées à être imprimées sur des demi-pages et à servir de support à la prise de notes écrites durant le cours. La fréquentation assidue et attentive du cours, avec prise de notes, est évidemment chaudement recommandée. Les syllabi constituent un complément indispensable au cours oral, leur lecture permettant d'approfondir la compréhension de la matière, en particulier des calculs, à un rythme personnel. Le texte est divisé en chapitres et en annexes. Le contenu des chapitres, proche du cours oral, fait partie de la matière d'examen, sauf mention explicite au cours oral. Les annexes contiennent soit des compléments mathématiques, soit des applications physiques importantes qu'il n'est pas possible de voir pendant les leçons, soit des explications un peu plus difficiles ou trop longues pour être vues en détails au cours oral. Sauf mention explicite au cours oral, ces annexes ne font pas partie de la matière à étudier et sont essentiellement destinées à servir de référence ou de complément d'information aux étudiants les plus intéressés. La lecture approfondie des syllabi, avec établissement rigoureux des étapes de calculs intermédiaires, est également chaudement recommandée.

Enfin, les séances d'exercices sont essentielles pour la compréhension de cette matière peu intuitive. Elles suivent le cours de près et sont en grande partie destinées à clarifier des concepts ou des formules qui ne sont pas faciles à comprendre pendant un cours ex cathedra. La matière abordée lors de ces séances fait également partie de la matière d'examen. Une participation active et personnelle aux exercices est une façon assez simple et très efficace d'améliorer ses chances de réussite. Recopier la solution d'un autre étudiant ou lire un corrigé donnent le plus souvent une fausse impression de compréhension.

En cours d'année, des questions peuvent être posées tant au titulaire (par exemple à l'issue d'un cours) qu'aux assistants (par exemple au cours des séances d'exercices). Par ailleurs, un forum de discussion, tenu à jour par ces mêmes personnes, est disponible sur l'université virtuelle. Son utilisation est fortement encouragée car les réponses qui y sont formulées sont accessibles à l'ensemble des étudiants. Pour les questions également, un travail continu tout au long de l'année est préférable à un travail précipité à l'approche de la session. Comprendre prend du temps!

Conseils pour l'étude et l'examen

Un premier test des connaissances est organisé en janvier, au terme de la première moitié du cours théorique. Ce test, obligatoire, intervient dans la note finale; il est destiné à faciliter la participation aux exercices du second semestre. Les examens de juin et d'aout comportent une partie écrite et une partie orale, toutes deux obligatoires pour tous les étudiants. La partie écrite consiste en la résolution d'exercices du type de ceux réalisés lors des séances et en la restitution rigoureuse et complète de démonstrations théoriques présentées dans le cours oral et dans les syllabi. La partie orale consiste en un court examen (20 minutes par étudiant, sans préparation) au cours duquel deux brèves questions de restitution sont posées. Pour chaque question, l'étudiant fait un bref exposé au tableau, au cours duquel sont évalués sa connaissance du cours et son esprit de synthèse; s'ensuit une courte discussion au cours de laquelle est évaluée sa compréhension des concepts présentés et du cours dans son ensemble. Les examens écrits se font sans note, alors qu'un syllabus vierge de toute note manuscrite est mis à disposition pour l'examen oral. La pondération de ces différentes épreuves dans la note finale est la suivante :

- en première session : 20% pour le test de janvier, 50% pour l'écrit de juin, 30% pour l'oral;
- en seconde session : 70% pour l'écrit, 30% pour l'oral.

La meilleure manière d'aborder ces épreuves est d'étudier ce cours (comme probablement la plupart des cours) avec une approche « horizontale » en « couches successives », c'est-à-dire en commençant par les principes généraux de l'ensemble du cours (s'aider en particulier de la table des matières), puis en passant progressivement à des niveaux de moins en moins généraux (s'aider en particulier des diapositives), pour finir par les détails (s'aider en particulier du syllabus). Cette approche s'oppose à l'étude « page par page » qui est déconseillée. Détaillons les étapes de ce processus d'apprentissage :

- 1. Apprendre quels sont les grands thèmes du cours, chapitre par chapitre. (Puis-je les expliquer simplement? Puis-je définir les principales notions : un atome? une molécule? un postulat? la physique statistique? etc.)
- 2. Identifier les concepts importants et les formules importantes; comprendre leur but et éventuellement leur représentation graphique. (Est-ce que je connais la définition précise des différentes grandeurs apparaissant dans cette formule? leurs dimensions et unités? Est-ce que je connais les grandeurs portées en abscisse et en ordonnée dans ce graphique? leurs unités? Dans quel cas puis-je utiliser cette formule?). Connaitre les définitions et valeurs des constantes fondamentales du cours (avec unités!). Être capable de donner un exemple illustrant une définition ou un exemple d'application d'une formule.
- 3. Comprendre et retenir le principe du raisonnement qui conduit à une formule : hypothèses de départ, méthode de calcul utilisée, astuces éventuelles. Être capable de porter des résultats d'un calcul en graphique (La fonction est-elle positive ? monotone ? quelle est sa valeur à l'origine ? à l'infini ?) et de faire des commentaires sur ces résultats. Comprendre les buts et le principe des expériences décrites (Est-ce que j'en comprends le schéma ? Suis-je capable de refaire ce schéma ?).
- 4. Étudier les calculs dans les démonstrations. Ceux-ci doivent être refaits par écrit, si possible assez longtemps avant l'examen. (Ai-je compris le passage d'une équation à l'autre ? Sinon, ai-je posé la question sur le forum « cours » de l'université virtuelle ?). Enfin, étudier les détails ou cas particuliers qui sont donnés.

Il est enfin conseillé de faire un résumé personnel. Rédiger le résumé forme l'esprit de synthèse et aide la mémorisation. Le résumé d'un autre n'a pas ces deux avantages. Les deux premières étapes ci-dessus complétées par certains schémas constituent le contenu typique d'un bon résumé.

Votre avis nous intéresse

Tant le titulaire que ses assistants sont intéressés par l'avis et les critiques constructives des étudiants sur le cours, les exercices et les examens, aussi bien au niveau du fond que de la forme et de l'organisation. Ce retour peut être transmis lors de la prise des avis pédagogiques, qui sont particulièrement appréciés, ainsi que sur l'université virtuelle où un forum de discussion anonyme est disponible à cet effet.

Table des matières

Ι	Physique quantique	1
1	Introduction1.1Fondements microscopiques de la physique1.2L'espace-temps et la relativité restreinte1.3Le modèle standard des particules1.4Les quatre interactions fondamentales1.5Lois de conservation1.6Mécanique quantique non relativiste	2 4 6 9 12 14
2	Les origines de la physique quantique2.1Les spectres atomiques2.2La constante de Planck2.3Particules de lumière2.4Ondes de matière2.5Dualité onde-particuleAnnexe 2A : Effet photoélectriqueAnnexe 2B : Effet Compton	 16 18 18 21 24 27 29
3	L'équation de Schrödinger3.1Origine3.2Équation d'onde d'une particule libre3.3Particule dans un puits de potentiel3.4Équation de Schrödinger stationnaire3.4Équation de Schrödinger stationnaireAnnexe 3A : Propriétés d'un paquet d'ondesAnnexe 3B : Étalement d'un paquet d'ondes gaussienAnnexe 3C : Formalisme de HamiltonAnnexe 3D : Méthode de séparation des variables	 32 32 33 35 37 39 42 44 45
4	Principes de la mécanique quantique4.1Introduction4.2Propriétés mathématiques4.3Postulat sur l'état d'un système4.4Postulats sur les mesures4.5Postulat d'évolution4.6Règle de correspondance4.7Principe de superposition4.8Relations d'incertitude de Heisenberg	46 47 49 51 53 54 56 58

	Annexe 4A : Propriétés des opérateurs hermitiques	60
	Annexe 4B : Courant de probabilité	62
	Annexe 4C : Résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps	
	quand le potentiel ne dépend pas du temps \ldots \ldots \ldots \ldots	64
	Annexe 4D : Le chat de Schrödinger et les ordinateurs quantiques	65
	Annexe 4E : Interprétation de la valeur moyenne	67
	Annexe 4F : Démonstration des relations d'incertitude	68
5	Équation de Schrödinger à une dimension	69
	5.1 Propriétés générales des potentiels et fonctions d'onde	69
	5.2 Particule dans une boîte	71
	5.3 Oscillateur harmonique	74
	5.4 Barrière de potentiel constante	79
	5.5 Approximation WKB	83
	5.6 L'effet tunnel	84
	Annexe 5A : Discontinuités du potentiel	87
	Annexe 5B : Propriétés générales des fonctions d'onde	88
	Annexe 5C : Les polynômes d'Hermite	90
e	Équation de Sabaïdin non à trais dimensions	0.1
0	6.1 Detential control	91 01
	6.2 Lo moment cinétique orbitel	91 02
	6.2 Le moment cinetique orbitai	93 04
	6.4 Cár que tien des consistents	94
	6.4 Separation des variables	97
	0.5 Potentiel coulombien attractif	00
	Annexe 6A : Points singulers	07
	Annexe 6B : Moment cinetique orbital en coordonnees spheriques 10 Annexe 6C : Quantification du moment cinétique	08
	orbital	09
	Annexe 6D · Polynômes de Legendre et fonctions associées	12
	Annexe 6E : Parité des fonctions d'onde	14
	Annexe 6F : Propriétés générales des fonctions d'onde radiales	15
		10
7	Systèmes de particules 11	18
	7.1 Equation de Schrödinger	18
	7.2 Système de deux particules	20
	7.3 L'atome d'hydrogène	21
	7.4 Systèmes hydrogénoïdes	22
	7.5 Etats de Rydberg \ldots 12	22
	7.6 Systèmes de particules identiques	23
	7.7 Postulat d'antisymétrisation de Pauli	25
	Annexe 7A : Interprétation de la fonction d'onde	28
	Annexe 7B : Séparation du mouvement du centre de masse 1	29
8	Le spin 13	31
	8.1 L'effet Zeeman anormal	31
	8.2 L'expérience de Stern et Gerlach	32
	8.3 Le spin	34

	8.4	Propriétés générales d'un moment cinétique	137
	8.5	Composition de deux moments cinétiques	138
	8.6	Moment cinétique total	139
	8.7	La structure fine de l'atome d'hydrogène	140
	8.8	La structure hyperfine de l'atome d'hydrogène	143
	Ann	nexe 8A : Le moment magnétique	145
	Ann	nexe 8B : Fonctions propres de la structure fine	146
	Ann	nexe 8C : Méthode des perturbations	148
9	Les	atomes	150
0	<u>9.1</u>	La physique atomique	150
	9.2	L'atome d'hélium	151
		9.2.1 Equation de Schrödinger	151
		9.2.2 Etude qualitative du spectre de l'atome d'hélium	152
		9.2.3 Rôle du spin	154
		9.2.4 L'atome d'hélium et les ions à deux électrons	155
		9.2.5 Notation spectroscopique des niveaux	156
	9.3	La structure des atomes	157
		9.3.1 Equation de Schrödinger d'un atome neutre	157
		9.3.2 Approximation du potentiel central moyen	158
		9.3.3 Principe d'exclusion de Pauli	158
		9.3.4 Effet d'écran et ordre des orbitales	158
		9.3.5 Moment cinétique orbital total et spin total	160
		9.3.6 Structures fine et hyperfine	162
	Ann	$nexe 9A : Effet Stark \dots \dots$	164
	Ann	nexe 9B : Effet Zeeman	166
	Ann	nexe 9C : Calcul de perturbations des energies de l'atome d'helium	168
10	Les	molécules	170
	10.1	La physique moléculaire	170
	10.2	Approximation de Born-Oppenheimer	170
	10.3	B L'ion moléculaire H_2^+	171
	10.4	Vibrations des molécules diatomiques	176
	10.5	6 Rotation des molécules diatomiques	179
	Ann	nexe 10A : Méthode variationnelle	181
	Ann	nexe $10B$: Orbitales liantes et antiliantes $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	183
	Ann	nexe 10C : La molécule d'hydrogène H_2	186
	Ann	nexe 10D : Forces de Van der Waals	191
	Ann	nexe 10E : Séparation approchée des mouvements de vibration et de rotation	on 193
11	Les	novalix	194
	11.1	La physique nucléaire	194
	11.2	Neutrons et protons	195
	11.3	3 Stabilité des noyaux	196
	11.4	Energie de liaison	196
	11.5	Bayon et densité nucléaires	198
	11.6	β Radioactivité α	199

	11.7 Fission	200 201 203
12	Transitions électromagnétiques12.1 Emission d'un photon	205 205 205
	dipolaires électriques12.4Transitions dipolaires dans le spectre de l'hydrogène12.5Probabilités de transition par unité de temps12.6Durées de vie12.7Largeurs de niveaux	207 208 209 211 211
	Annexe 12A : Probabilités de transition par unité de temps dans le spectre de l'hydrogène	213
Π	Physique statistique	215
13	Principes de la physique statistique 13.1 Introduction 13.2 Idées fondamentales 13.3 États d'un système macroscopique 13.4 Équilibre thermodynamique 13.5 Postulat fondamental de la physique statistique	 216 217 218 220 221 224 226 227 228 229 231
14	Système en équilibre avec un thermostat 14.1 Définition 14.2 Distribution de probabilités de Boltzmann 14.3 Entropie 14.4 Fonction de partition et énergie libre 14.4 Fonction de partition et énergie 14A.1 Définition 14A.2 Distribution de probabilités 14A.3 Température	 232 232 233 235 237 239 239 240 240

15	ó Propriétés des gaz	242
	15.1 Types de gaz	. 242
	15.2 Gaz parfait de particules discernables	. 243
	15.3 Distribution de Maxwell des vitesses	. 245
	15.4 Propriétés thermodynamiques des gaz dues	
	aux rotations des molécules diatomiques	. 248
	15.5 Propriétés thermodynamiques des gaz dues	
	aux vibrations des molécules diatomiques	. 249
	15.6 Gaz de molécules diatomiques	. 251
	15.7 Propriétés des systèmes dont l'énergie est une somme de termes indépen-	
	dants	. 253
	Annexe 15A : Théorème d'équipartition	. 254
	15A.1 Approximation classique de la fonction de partition	. 254
	15A.2 Théorème \ldots	. 255
	15A.3 Application à un gaz de molécules diatomiques	. 256
16	Mécanique statistique de particules identiques	257
	16.1 Le paradoxe de Gibbs	. 257
	16.2 Bosons et fermions sans interaction	. 258
	16.3 Interprétation de la correction de Gibbs	. 260
	16.4 Statistique de photons	. 261
	16.5 Le corps noir	. 263
	16.6 Emission induite et effet laser	. 265
	16.7 Statistique de Bose-Einstein	. 268
	16.8 Condensation de Bose-Einstein	. 272
	16.9 Statistique de Fermi-Dirac	. 274
	16.10Distribution classique de Maxwell-Boltzmann	. 277
	Annexe 16A : Le corps noir et les quantas	. 279
	Annexe 16B : Energie moyenne des photons	
	d'un corps noir	. 282
	Annexe 16C : Combinaisons avec répétition	. 283
	Annexe 16D : Modèle d'Einstein de la chaleur	
	spécifique d'un solide	. 284

Première partie Physique quantique

Chapitre 1

Introduction

1.1 Fondements microscopiques de la physique

Le but de la physique est de fournir une description de tous les phénomènes observables basée sur quelques principes fondamentaux. Ce but ambitieux peut paraitre excessivement optimiste ou même présomptueux mais c'est lui qui a motivé les recherches des physiciens depuis plusieurs siècles et qui continue à les motiver actuellement. Les lois de la physique sont censées s'appliquer non seulement à des expériences de laboratoire mais aussi à tous les faits observables depuis la structure et l'évolution de l'univers jusqu'à la structure et l'évolution des êtres vivants en passant par toutes les échelles de dimension de la nature. Les mêmes lois devraient pouvoir expliquer depuis les phénomènes microscopiques concernant les particules élémentaires jusqu'aux phénomènes macroscopiques concernant les propriétés de l'univers. Les lois de la physique doivent donc servir de base aux autres disciplines scientifiques (chimie, biologie...) et techniques.

La physique quantique porte sur l'étude des lois et propriétés du monde microscopique. Par ordre croissant de taille, elle décrit donc les particules élémentaires, les novaux atomiques (constitués de nucléons : les neutrons et les protons), les atomes (constitués d'un noyau et d'électrons) et les molécules (constituées de plusieurs atomes), tous types de systèmes qui seront abordés dans ce cours. La physique statistique tente pour sa part d'expliquer les lois du monde macroscopique en se basant sur les propriétés du monde microscopique sous-jacent, mais sans en considérer tous les détails : le très grand nombre de constituants élémentaires d'une quantité macroscopique de matière étant de l'ordre du nombre d'Avogadro (6×10^{23}), une description de chacun d'entre eux est exclue ; on se contente alors de calculer des propriétés *moyennes* de ces constituants, d'où le recours à des techniques statistiques. Les différentes branches de la physique (mécanique, thermodynamique, électromagnétisme, optique, physique des matériaux...) ne sont donc pas indépendantes. Elles résultent du passage à l'échelle macroscopique des lois de la physique microscopique. Dans ce cours introductif, nous nous contenterons de décrire les propriétés macroscopiques des gaz, en nous basant sur l'hypothèse des gaz parfaits (interactions entre particules négligées). Les autres systèmes macroscopiques que sont les liquides et les solides (communément qualifiés de « matière condensée ») de même que les plasmas (qu'on pourrait qualifier de « matière ionisée »), ne seront quasiment pas abordés ici car les interactions entre leurs constituants élémentaires rendent leur étude bien plus complexe. Cependant, les propriétés

électroniques des solides, en particulier leurs comportements isolant, conducteur et semi-conducteur, seront brièvement explorées. En effet, elles sont d'une importance technologique fondamentale et leur description théorique reste abordable, les électrons de conduction d'un solide se comportant similairement à un gaz parfait.

Notre interprétation actuelle de la nature au niveau microscopique est basée sur un petit nombre de principes fondamentaux que l'on peut résumer comme suit.

- 1. L'univers possède trois dimensions d'espace et une dimension de temps. Ces quatre dimensions forment un tout indissociable appelé *espace-temps*, véritable scène sur laquelle se déroulent tous les phénomènes observés.
- 2. L'univers et tous les objets qu'il contient sont constitués d'entités élémentaires appelées *particules*. Il existe un petit nombre de types de particule distincts. Toutes les particules d'un même type sont identiques. Chaque type de particule est caractérisé par des propriétés bien définies (masse, charge...).
- 3. Tous les phénomènes observés sont le résultat d'*interactions* entre ces particules, c'est-à-dire d'influences mutuelles de ces particules les unes sur les autres. Il existe un petit nombre de types d'interaction distincts. Chaque interaction est caractérisée par des propriétés bien définies (portée, intensité...).
- 4. Au cours des interactions, certaines grandeurs mesurables sont *conservées*, c'està-dire ne sont pas modifiées par l'interaction entre les particules. On dit qu'elles vérifient des *lois de conservation*. Ces lois sont reliées à certains *principes de symétrie* qui sont observés dans l'univers.

Les principes fondamentaux de la physique sont mis en application au moyen d'un petit nombre d'hypothèses appelées *postulats*. Ces postulats permettent d'établir une description mathématique des phénomènes observables. Ils sont indémontrables par définition. Pour que des postulats soient acceptés, ils faut que tous les faits expérimentaux connus puissent être expliqués à partir de ceux-ci par un processus de *déduction*, c'est-à-dire par un raisonnement rigoureux basé sur les règles de la logique. Il n'existe donc pas d'explication absolue des observations expérimentales mais seulement des explications relatives par référence aux postulats. Les postulats acceptés à une certaine époque ne sont pas définitifs mais sont susceptibles d'être remplacés par d'autres lorsque certains faits ne sont pas explicables par les postulats existants. La recherche de nouveaux postulats se fait par *induction*, c'est-à-dire par une recherche intuitive de généralisations des notions existantes et d'unification de descriptions partielles ou apparemment incompatibles. La physique quantique est apparue suite à la remise en cause des postulats de la physique classique qui ne parvenaient pas à expliquer un certain nombre d'expériences (voir le chapitre 2).

Dans les paragraphes qui suivent, nous allons considérer successivement les propriétés de l'espace-temps, les différents types de particules connues à ce jour, les quatre types d'interaction et les principales lois de conservation. Après ce panorama général, nous préciserons le sujet approfondi dans cette première partie du cours, à savoir la mécanique quantique non relativiste.

1.2 L'espace-temps et la relativité restreinte

L'espace dans lequel nous vivons est à trois dimensions. Mathématiquement, cela implique qu'il faut trois nombres pour repérer un point de l'espace, typiquement (x, y, z)dans un repère cartésien. Par ailleurs, le temps peut être également repéré par une variable continue, t, et représenté sur un axe comme les coordonnées d'espace. Géométriquement, on peut donc regrouper espace et temps en un tout à quatre dimensions. Si on définit, pour une particule (ou un « point matériel » comme en mécanique), un évènement comme le fait d'être en un point $\vec{r} = (x, y, z)$ à l'instant t, on peut associer mathématiquement à cet évènement le quadrivecteur, ou vecteur à quatre dimensions,

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

où le facteur c a été introduit pour que toutes les composantes aient les mêmes dimensions. Les points de l'espace-temps sont donc repérés par rapport à un référentiel, qui peut être visualisé comme un réseau d'horloges synchrones. La trajectoire d'une particule est une courbe dans l'espace-temps; pour une particule qui n'est soumise à aucune force, cette courbe est une droite¹ et le point suit un mouvement rectiligne uniforme. Une propriété fondamentale des lois de la mécanique classique newtonienne est qu'elles sont invariantes lors d'un changement de référentiel inertiel (on parle d'invariance galiléenne); en particulier, une particule libre suit un mouvement rectiligne uniforme dans tout référentiel inertiel. Simplement, sa vitesse par rapport à un référentiel résulte de la composition de sa vitesse par rapport à un autre référentiel et de la vitesse des deux référentiels l'un par rapport à l'autre; il s'agit de la loi d'addition des vitesses.

Si notre sens commun nous indique que les dimensions d'espace et de temps sont de nature physique très différentes (en particulier il est possible de se déplacer où l'on veut dans l'espace alors que seul un « déplacement » vers les temps croissants semble possible), cette vision géométrique unifiée est le cadre qui a permis à Albert Einstein de formuler sa théorie révolutionnaire de la relativité restreinte en 1905. Celle-ci s'exprime à partir de deux postulats fondamentaux.

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

Quoique le second postulat soit en violation flagrante de la loi d'addition des vitesses galiléenne, il a été confirmé par d'innombrables expériences. Mathématiquement, ces deux postulats sont satisfaits si l'on considère qu'espace et temps forment une seule entité et que les relations entre les coordonnées d'espace et de temps lors du passage d'un référentiel inertiel à un autre sont données par les transformations de Lorentz.

De manière générale, on appelle quadrivecteur un vecteur à quatre composantes qui se transforme de la même façon que (1.1) lors d'un changement de référentiel inertiel. On le notera par

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

Le produit scalaire de deux quadrivecteurs A et B, défini par

$$\mathbf{A} \circ \mathbf{B} = A_t B_t - \vec{A} \cdot \vec{B} = A_t B_t - A_x B_x - A_y B_y - A_z B_z, \tag{1.3}$$

^{1.} Nous ne considérons ici que des référentiels inertiels ou galiléens.

est invariant vis-à-vis des transformations de Lorentz. En particulier, le carré d'un quadrivecteur A,

$$A^{2} = A_{t}^{2} - A^{2} = A_{t}^{2} - A_{x}^{2} - A_{y}^{2} - A_{z}^{2}, \qquad (1.4)$$

est un invariant. Il importe de noter la différence entre $A^2 = A \circ A$ et $A^2 = \vec{A} \cdot \vec{A}$.

Ce carré, aussi appelé norme pseudo-euclidienne, permet de définir une « distance » dans l'espace-temps, grandeur indépendante du système de référence choisi. Cependant, comme le produit scalaire (1.3) n'est pas défini positif et que le carré (1.4) n'est donc pas nécessairement positif, cette « distance » est inhabituelle. Lorsque $A^2 > 0$, on dit que le quadrivecteur A est de type temps par analogie avec (ct, 0, 0, 0). Lorsque $A^2 < 0$, on dit qu'il est de type espace par analogie avec (0, x, y, z). Enfin, si $A^2 = 0$, le quadrivecteur A est de type lumière car la propagation d'une onde lumineuse émise à l'origine à l'instant t = 0 vérifie

$$c^2 t^2 - r^2 = 0 \tag{1.5}$$

à tout instant ultérieur. L'invariance de cette dernière équation confirme que la vitesse de la lumière est la même pour tout référentiel inertiel dans cette théorie.

En plus du quadrivecteur (1.1), un autre quadrivecteur important pour une particule de masse m est le quadrivecteur énergie-impulsion

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

faisant intervenir l'énergie totale E de la particule et son impulsion \vec{p} . Ici aussi, le facteur c permet aux quatre composantes d'avoir les mêmes dimensions. La vitesse de la particule s'obtient à partir de son impulsion et de son énergie par la relation

$$\vec{v} = \frac{c^2}{E} \vec{p}.$$
(1.7)

Vitesse et impulsion ont donc la même direction et s'annulent toutes deux dans le référentiel où la particule est au repos (v = p = 0). Dans ce référentiel, l'énergie de la particule se réduit à son *énergie de masse*,

$$E_0 = mc^2. (1.8)$$

La formule (1.8) est la fameuse relation d'Einstein entre masse et énergie au repos. Dans un référentiel quelconque, l'énergie totale est la somme de cette énergie de masse et de l'énergie cinétique T:

$$E = E_0 + T. \tag{1.9}$$

Les propriétés de l'énergie et de l'impulsion sont inséparablement liées lors d'un changement de référentiel : ainsi, si l'on exprime l'invariance du carré du quadrivecteur P entre le référentiel où la particule est au repos et un référentiel quelconque, on obtient

$$P^{2} = c^{-2}E^{2} - p^{2} = c^{-2}E_{0}^{2} = m^{2}c^{2} > 0, \qquad (1.10)$$

qui montre que le quadrivecteur énergie-impulsion est de type temps. Une réécriture de l'équation (1.10) fournit l'importante relation entre l'énergie et l'impulsion d'une particule de masse m,

$$E = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2}.$$
 (1.11)

L'énergie cinétique est alors donnée par la différence

$$T = E - E_0 = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2} - mc^2, \qquad (1.12)$$

qui s'annule bien dans le système de référence où la particule est au repos. En combinant (1.11) et (1.7), on obtient la relation qui relie directement l'énergie à la vitesse,

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

et qui est parfois interprétée comme une augmentation de la masse avec la vitesse. Cette interprétation assez trompeuse est à éviter : il est plus rigoureux de considérer la masse comme une caractéristique universelle de la particule.

Notons pour finir que les « particules » étudiées ci-dessus peuvent être élémentaires (de masse nulle ou non nulle) ou composites (de masse non nulle). Dans le cas d'une masse nulle (m = 0), l'énergie vaut, d'après (1.11),

$$E = pc. \tag{1.14}$$

D'après (1.7), la vitesse est alors

$$v = c. \tag{1.15}$$

Les particules de masse nulle évoluent toujours à la vitesse de la lumière. Lorsque la masse est non nulle, les équations (1.7) et (1.11) montrent que l'énergie est plus grande que pc et donc que la vitesse est toujours plus petite que la vitesse de la lumière.

Nous allons maintenant préciser la nature physique des particules qui évoluent dans l'espace-temps, depuis les particules élémentaires jusqu'aux particules composites qui nous entourent (atomes et molécules).

1.3 Le modèle standard des particules

L'ensemble des particules élémentaires connues à ce jour est présenté dans la figure 1.1, avec leur masse (exprimée sous forme d'énergie de masse au repos, telle que définie par l'équation (1.8)), leur charge et leur spin (qui peut être vu comme une rotation intrinsèque de la particule, voir le chapitre 8). Les trois premières colonnes contiennent les particules de matière, alors que la dernière colonne contient les particules qui véhiculent les interactions, aussi appelées bosons de jauge, sur lesquelles nous reviendrons dans le paragraphe 1.4. À chaque particule de matière correspond une antiparticule, de même masse et de même spin, mais avec une charge opposée. Ainsi, l'antiparticule de l'électron e⁻ est le positron e⁺; celle du neutrino électronique ν_e est l'antineutrino électronique $\bar{\nu}_e$ (particule différente de ν_e , même si elles sont toutes deux neutres), celle du quark up u est l'antiquark up \bar{u} , etc. Les particules qui véhiculent les interactions sont leur propre antiparticule, à l'exception des bosons de jauge W^{\pm} , qui sont leur antiparticule mutuelle.

Il existe deux types de particules de matière : les *leptons* (deux dernières lignes) et les *quarks* (deux premières lignes), chacun au nombre de six. Les leptons sont des particules qui ne sont pas affectées par l'interaction nucléaire forte ; elles sont généralement plus



FIGURE 1.1 – Particules élémentaires connues à l'heure actuelle. Source : Wikipedia.

légères que les particules constituées de quarks, d'où leur nom (« leptos » signifie « mince » en grec). Les leptons semblent être des *particules élémentaires*, sans structure interne et de rayon nul. Le plus commun d'entre eux est l'électron, e⁻, dont l'opposé de la charge est l'unité de charge bien connue

$$e \approx 1.602 \times 10^{-19} \text{ C.}$$
 (1.16)

L'électron et son antiparticule sont stables ; un électron et un positron peuvent cependant s'annihiler mutuellement pour donner d'autres particules. Les neutrinos et les antineutrinos sont des leptons non chargés qui sont surtout sensibles à l'interaction nucléaire faible. De ce fait, ils interagissent très faiblement avec toutes les particules et ne provoquent quasiment pas d'effet observable. Le soleil émet de grandes quantités de neutrinos qui nous traversent à chaque seconde sans interagir avec les particules qui nous constituent. La masse du neutrino est une des grandes inconnues de la physique actuelle.

Les six quarks semblent également être des particules élémentaires mais contrairement aux leptons ils ne sont jamais isolés : ils sont toujours regroupés sous forme de particules composites appelées *hadrons*, possédant une charge entière et sensibles à l'interaction nucléaire forte (« hadros » signifie « fort » en grec). On distingue les *mésons*, qui sont constitués d'un quark et d'un antiquark, et les *baryons*, qui sont constitués de trois quarks et qui sont généralement plus lourds que les leptons, d'où leur nom (« baryos » signifie « lourd » en grec). Les baryons les plus communs sont le proton et le neutron, constitués des quarks de la première colonne. Le proton est constitué de deux quarks up et d'un quark down (uud), système dont la charge totale est bien +1. Le neutron est constitué de deux quarks down et un quark up (ddu), système globalement neutre. L'antiproton a la structure $\bar{u}u\bar{d}$, particule de charge -1, alors que l'antineutron a la structure $\bar{d}d\bar{u}$, particule neutre (mais différente du neutron!). Le neutron et le proton sont des particules très semblables, à part leur charge (voir le chapitre 11). Ils ont essentiellement les mêmes propriétés (masse, interaction forte avec les autres particules...) et portent d'ailleurs le nom générique de *nucléon*. Leur structure interne a peu d'influence dans la plupart des phénomènes courants, qui se déroulent à basse énergie; elle ne se révèle qu'à travers des expériences de physique de particules à très hautes énergies, elles seules capables de briser ou d'exciter les liaisons entre quarks. Dans la suite de ce cours, les nucléons pourront donc être considérés comme des particules élémentaires, seulement caractérisées par leur charge, leur masse, leur spin, etc. Alors que la charge du nucléon se déduit directement de la charge (fractionnaire) des quarks qui le constituent, sa masse n'est pas simplement la somme des masses de ses constituants (comparer la figure 1.1 et le tableau 1.1) : l'énergie d'interaction elle-même correspond à une certaine masse, positive dans le cas des quarks, en vertu du principe d'équivalence entre énergie et masse donné par la formule (1.8). De même, le spin total du nucléon, qui vaut 1/2, ne peut pas se déduire de manière immédiate des spins des quarks qui le constituent (voir le chapitre 8).

La matière usuelle, qui nous entoure, est donc constituée de protons, de neutrons et d'électrons, toutes trois particules constituées des particules élémentaires de la première colonne de la figure 1.1. On parle de particules de la première génération, Les particules de seconde et troisième générations sont beaucoup plus lourdes que celles de la première génération et ont une durée de vie moyenne de l'ordre de 1 μ s ou encore beaucoup plus courte. La durée de vie d'une particule est le temps écoulé entre son apparition dans un processus physique et sa désintégration spontanée en d'autres particules. La durée de vie moyenne statistique des durées de vie des particules d'un certain type (voir aussi le chapitre 12). Du fait de leur très courte durée de vie, les particules des seconde et troisième générations ne se rencontrent pas dans la matière usuelle : elles ont été découvertes et sont étudiées grâce à des accélérateurs de particules.

Les particules stables et leurs principales propriétés (charge, masse (en kg) et durée de vie moyenne) sont résumées dans le tableau 1.1. Le *proton* est stable ou a, sinon,

Туре	Particule	Symbole	Charge	Spin	Masse (kg)	Durée de vie
						moyenne
Lepton	électron	e ou e	-e	1/2	9.11×10^{-31}	stable
	neutrino	ν_e	0	1/2	$< 10^{-35}$	stable
Baryon	proton	р	+e	1/2	1.67×10^{-27}	$> 10^{25}$ a
	neutron	n	0	1/2	1.67×10^{-27}	$887 \mathrm{\ s}$
Boson de jauge	photon	γ	0	1	0	stable

TABLE 1.1 – Propriétés des particules stables

une durée de vie moyenne qui est au moins un million de milliards de fois plus longue que l'âge de l'univers. D'un point de vue pratique, il peut donc de toute façon être considéré comme stable. Il peut sembler curieux que le *neutron*, particule instable (voir le paragraphe suivant), soit repris dans un tableau comportant des particules stables. La durée de vie moyenne d'un neutron libre est proche d'un quart d'heure. Cependant, le neutron est stable dans de nombreux noyaux (chapitre 11).

Différents systèmes de particules sont présentés dans le tableau 1.2, par ordre de taille croissant. Dans chaque cas sont indiqués l'interaction responsable de la liaison et

Système	particules	interaction	rayon
Nucléon	quarks	forte	0.8 fm
Noyau	protons, neutrons	forte	1à 10 fm
Atome	noyau, électrons	électromagnétique	0.5à 5 Å
Molécule	atomes	électromagnétique	> 1 Å

TABLE 1.2 – Systèmes de particules

l'ordre de grandeur du rayon du système dans son état fondamental, c'est-à-dire dans son état de plus basse énergie. Un nucléon est constitué de quarks. Un *noyau atomique* ou *noyau* est composé de nucléons (chapitre 11). Un *atome* est formé d'un noyau et d'électrons (chapitre 9). Une *molécule* est un assemblage d'atomes (chapitre 10). Les atomes et molécules sont environ cent mille fois plus grands que les nucléons et les noyaux. Dans tous les cas, la masse des particules composites n'est pas simplement égale à la masse des particules constitutives, du fait de l'énergie de liaison entre ces particules et de l'équivalence entre énergie et masse; simplement, si cette contribution est cruciale pour les quarks, elle l'est moins pour les noyaux, et devient même totalement négligeable pour les atomes et les molécules. Cette hiérarchie est due à l'intensité décroissante des interactions gouvernant ces différents systèmes. Détaillons maintenant davantage la nature physique de ces différentes liaisons.

1.4 Les quatre interactions fondamentales

Les types d'interaction présentent une grande variété à l'échelle humaine. On peut par exemple observer des chocs entre des corps plus ou moins solides, des frottements entre divers matériaux, des échanges de matière ou de chaleur entre des liquides, des gaz ou des solides, des effets lumineux et sonores, des effets mécaniques dus aux attractions par la terre, par la lune, par le soleil, etc. Tous ces phénomènes, pourtant si divers, peuvent être expliqués à partir de deux des quatre interactions fondamentales. Les caractéristiques de ces interactions ont été déduites de l'étude de leurs effets. L'existence de deux autres interactions est apparue progressivement suite à la découverte de la radioactivité.

La physique tente de représenter ces interactions à partir d'un nombre de concepts aussi petit que possible. Les quatre interactions et leurs principales propriétés sont résumées dans le tableau 1.3 par ordre d'intensités décroissantes. Pour chacune d'entre elles sont précisés le caractère attractif et/ou répulsif, la portée et l'ordre de grandeur de l'intensité. La *portée* d'une interaction est une longueur qui mesure son rayon d'action. Asymptotiquement, une force de portée finie décroit exponentiellement d'un facteur esur chaque portée a. Le potentiel s'écrit

$$V(r) \underset{r \to \infty}{\sim} \frac{e^{-r/a}}{r},$$

où r est la distance entre les particules. Les forces de portée infinie décroissent en $1/r^2$ et les potentiels correspondants décroissent en 1/r. L'ordre de grandeur relatif mesure

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

TABLE 1.3 – Les quatre interactions

l'intensité de chaque interaction. Le choix des unités est fixé de façon à ce que l'intensité de l'interaction nucléaire forte soit égale à 1. Passons les propriétés de ces interactions en revue.

L'interaction gravitationnelle est la première interaction qui ait été découverte, en dépit de sa faible intensité. Elle a pu être identifiée plus facilement que les autres car elle a une portée infinie et est *toujours* attractive. Elle est proportionnelle aux masses des particules en interaction. Ses effets ne sont jamais masqués à l'échelle macroscopique. Son extrême faiblesse fait qu'elle ne joue pas de rôle en physique quantique. Mathématiquement, cette interaction est décrite, dans le cadre de la théorie de la *relativité* générale d'Einstein, par une courbure de l'espace-temps. Les trajectoires de particules ou d'objets soumis à un champ gravitationnel sont en fait des géodésiques dans l'espace-temps, c'est-à-dire les plus courts trajets entre deux points de l'espace-temps, les distances étant mesurées à l'aide de la métrique pseudo-euclidienne (1.4). La courbure de l'espace-temps, qui implique que les géodésiques ne sont pas des droites, est elle-même due à la présence de toute forme d'énergie, en particulier la masse. On peut donc résumer intuitivement cette théorie de la gravitation en disant que

- 1. la matière dicte la courbure de l'espace-temps,
- 2. l'espace-temps dicte le mouvement de la matière,

formulation dans laquelle « matière » est à prendre au sens large puisque même un photon, de masse nulle mais d'énergie non nulle, engendre une courbure de l'espacetemps et en suit les géodésiques.

L'interaction électromagnétique est aussi observable à l'échelle macroscopique, à cause de sa portée infinie. Cependant, elle peut être attractive ou répulsive, ce qui nécessite l'introduction d'un signe pour les charges des particules. Comme la matière à l'échelle macroscopique est en général neutre ou peu chargée, l'effet à longue portée de l'interaction électromagnétique est souvent masqué. A l'échelle microscopique, cette interaction joue un rôle fondamental pour expliquer la structure de la matière (atomes, molécules, cristaux, etc). Ses propriétés jouent donc un rôle essentiel en physique quantique (voir les chapitres 9, 10 et 12). Dans la suite de ce cours, nous décrirons cette interaction par l'intermédiaire de potentiels scalaire ou vecteur, c'est-à-dire de champs électromagnétiques, comme en électromagnétisme classique. Cependant, la théorie actuelle de cette interaction, l'*électrodynamique quantique* ou théorie quantique du champ électromagnétique, décrit ce dernier en termes de particules ou quanta, les *photons* (voir la figure 1.1). Un champ électromagnétique est donc décrit en termes d'un ensemble de photons (vu l'omniprésence des champs électromagnétiques, le photon est d'ailleurs la particule la plus abondante de l'univers!), alors que l'interaction entre deux particules



FIGURE 1.2 – Désintégration β^- du neutron en termes de quarks. Source : Wikipedia.

chargées est décrite comme un échange incessant de *photons virtuels* entre ces deux particules. Le photon est une particule élémentaire stable de charge et de masse nulles. À cause de sa masse nulle, il se propage bien à la vitesse c (voir le paragraphe 1.2). Le photon peut porter plusieurs noms : photon gamma, photon X, photon ultra-violet, photon visible, photon radio...(voir la figure 2.3). Il ne s'agit pas de particules différentes mais du même type de particule dans des domaines d'énergie différents et/ou avec des modes de création différents.

Les deux interactions nucléaires n'ont pas d'effet direct à l'échelle macroscopique à cause de leur très faible portée. L'interaction nucléaire forte a cependant une grande importance indirecte puisqu'elle assure la stabilité et la diversité de la matière. En effet, elle permet de lier le noyau atomique en dépit de la répulsion coulombienne entre les protons (chapitre 11). Elle crée ainsi des systèmes compacts chargés positivement autour desquels les structures atomiques et moléculaires peuvent s'organiser. En termes fondamentaux, elle est décrite par l'échange de *gluons* (voir figure 1.1), qui restent confinés au sein des hadrons, dans le cadre de la théorie de la *chromodynamique quantique*, ou théorie quantique du champ gluonique.

L'interaction nucléaire faible n'a aucun effet sur la structure de la matière microscopique ou macroscopique, à cause de sa petitesse devant l'interaction forte. Par contre, elle rend possibles des processus de désintégration, comme la désintégration β , au cours desquels une particule se transforme en une autre avec émission d'autres particules plus légères. Ainsi, c'est la désintégration β qui est à l'origine de l'instabilité du neutron : celui-ci peut se désintégrer en un proton, un électron et un antineutrino électronique. En termes fondamentaux, ce processus s'explique par la transformation d'un quark up en un quark down, au cours de l'émission d'un boson de jauge virtuel W^- , lequel boson se désintègre ensuite en un électron et un antineutrino électronique (voir la figure 1.2). De ces deux leptons, seul l'électron est aisément détectable; on appelle d'ailleurs radioactivité β^- l'émission d'un positron). Ces désintégrations sont à la base de la diversité des éléments dans la nature. Les éléments sont en effet principalement formés à partir d'une succession de captures de protons (§11.8) ou de neutrons et de désintégrations β . La faiblesse de cette interaction a pour conséquence que ces processus de désintégration sont souvent très lents. Cette faiblesse permet par exemple d'expliquer la lenteur de l'évolution du soleil, ce qui a rendu possible l'apparition et l'évolution de la vie sur notre planète. Cette faiblesse est encore amplifiée par la très courte portée de l'interaction; en termes fondamentaux, cette portée est inversément proportionnelle à la masse de la particule échangée. C'est la masse très élevée des bosons de jauge faibles (voir figure 1.1) qui rend la portée de cette interaction si courte; la portée infinie de l'interaction électromagnétique s'expliquant, elle, par la masse nulle du photon.

Comme les physiciens recherchent une description de la nature aussi simple que possible, de nombreuses tentatives sont faites pour unifier les quatre interactions et les réduire à une interaction unique. Des progrès importants ont été réalisés dans cette direction depuis la fin des années soixante; en particulier, l'interaction électromagnétique (qui résultait elle-même de l'unification de l'électricité et du magnétisme par Maxwell) est maintenant décrite de manière unifiée avec l'interaction nucléaire faible. Cette théorie électrofaible prédit l'existence d'une particule, le boson de Higgs(-Brout-Englert), dont la découverte est un des objectifs importants du LHC, le plus puissant accélérateur au monde, situé au CERN. La structure mathématique de la chromodynamique quantique, et sa description en termes d'échanges de particules, laisse également espérer une unification prochaine de l'interaction nucléaire forte avec l'interaction électrofaible. Notons aussi que la description des interactions en termes de champs quantiques permet une unification formelle de la description des forces et des particules qui interagissent à travers ces forces. Un des objectifs du présent cours est d'ailleurs de montrer que les particules de matière, même dans un régime non relativiste, ont un comportement ondulatoire, de champ, en plus de leur comportement particulaire. Cette dualité onde-particule (voir le chapitre 2) semble donc être une propriété universelle des acteurs évoluant sur la scène de l'espace-temps, qu'ils soient particules de matière ou particules d'interaction.

En revanche, la gravitation semble échapper pour le moment à toute tentative d'unification : sa nature, intimement liée à la structure même de l'espace-temps plutôt qu'a ce qu'il contient, ne se plie pas facilement à une description en termes de champs quantiques. L'hypothétique particule correspondant à cette description, le graviton, n'a d'ailleurs pas été détectée à ce jour. La tentative la plus prometteuse à ce jour, la *théorie des cordes*, n'est donc à l'heure actuelle qu'une pure (et très belle!) spéculation.

Notons enfin que même si une interaction unifiée est découverte, elle aura selon les circonstances des propriétés très proches de l'une ou l'autre des quatre interactions mentionnées ci-dessus. Il est donc tout-à-fait justifié d'étudier ces quatre interactions comme si elles étaient distinctes.

1.5 Lois de conservation

Pendant une interaction entre deux ou plusieurs particules, on observe invariablement que les valeurs de certaines grandeurs ne sont pas modifiées. On dit alors que ces grandeurs sont *conservées*. Pour chaque grandeur conservée, on définit une *loi de conservation* par laquelle on suppose que cette grandeur est *toujours* conservée lors de ces interactions. C'est l'accumulation d'un très grand nombre d'observations expérimentales qui conduit à accepter la validité d'une loi de conservation. Les lois de conservation peuvent être justifiées théoriquement si l'on admet que les lois de la nature respectent certains *principes de symétrie*. Cette notion est à la base de tous les progrès récents en physique des particules et de nombreux progrès dans d'autres branches de la physique mais sa discussion est trop délicate pour être détaillée ici (voir le cours Mécanique Quantique II).

Parmi les lois de conservation connues, nous allons en présenter six ici (une autre loi importante sera discutée au chapitre 12). Ces lois se rapportent à la conservation de l'énergie, de l'impulsion, et du moment cinétique, d'une part, et à la conservation de la charge, du nombre baryonique et du nombre leptonique d'autre part.

La conservation de l'énergie est très certainement la loi la mieux connue et celle qui a le plus de conséquences pratiques. Cette loi observée dans tous les phénomènes microscopiques concernant des interactions entre particules reste valable à l'échelle macroscopique. L'énergie totale d'un système isolé ne peut pas changer. Au niveau microscopique, l'énergie existe sous forme d'énergie de masse, d'énergie cinétique et d'énergie potentielle. Au niveau macroscopique, on distingue des formes d'énergie plus variées mais qui s'expliquent toutes à partir de ces mêmes formes d'énergie microscopique. L'énergie peut se transformer d'une forme en une autre mais de telle façon que sa valeur totale ne change pas. Remarquons que la masse, par contre, n'est pas conservée.

La conservation de l'impulsion est inséparable de la conservation de l'énergie, énergie et impulsion n'étant que deux composantes d'un objet unique, le quadrivecteur énergie-impulsion (1.6), dans la théorie de la relativité restreinte. En l'absence de champs extérieurs, l'impulsion équivaut à la quantité de mouvement, c'est-à-dire au produit de la masse et de la vitesse du système. L'impulsion totale d'un système isolé de particules ne peut changer au cours des interactions entre ces particules. Cette loi de conservation se vérifie aussi à l'échelle macroscopique même si elle est souvent beaucoup plus difficile à mettre en évidence.

La conservation du moment cinétique est, elle aussi, valable tant en physique microscopique qu'en physique macroscopique (voir le cours de mécanique rationnelle). Nous verrons cependant qu'elle prend une forme particulière en physique quantique, du fait de la quantification du moment cinétique (le spin en est un exemple), contrairement à l'énergie et à l'impulsion qui, elles, demeurent des variables continues en physique quantiques.

La conservation de la charge, du nombre baryonique (un baryon ayant un nombre baryonique +1, un antibaryon ayant un nombre baryonique -1 et un lepton ayant un nombre baryonique nul) et du nombre leptonique (même principe pour les leptons) sont vérifiées dans toutes les expériences et constituent aussi une propriété fondamentale de la nature. Il existe des processus où de l'énergie cinétique est convertie en énergie de masse par l'apparition d'une particule et de son antiparticule, par exemple une paire électron-positron. Comme la charge ne peut varier lors de l'apparition d'une telle paire, la loi de conservation de la charge implique donc que chaque particule et son antiparticule ont *exactement* la même charge en valeur absolue. Un tel processus conserve également les nombres leptonique et baryonique, vu que ces nombres sont opposés pour une particule et une antiparticule. On peut par exemple vérifier que ces trois lois de conservation sont satisfaites au cours du processus de désintégration faible de neutron (voir figure 1.2).

Un processus qui ne respecte pas une loi de conservation ne devrait jamais être observé et est dit *interdit*. Des expériences tentant de mettre en évidence un processus interdit permettent donc de tester la validité de la loi de conservation correspondante, avec une certaine précision. Remarquons enfin que, lors de l'échange d'une particule virtuelle, la loi de conservation de l'énergie-impulsion peut être transitoirement violée. C'est par exemple le cas lors de l'émission du W^- dans la désintégration du neutron, le boson de jauge ayant une énergie de masse 80 fois plus élevée que l'énergie de masse du neutron.

1.6 Mécanique quantique non relativiste

Comme mentionné plus haut, nous nous limiterons dans ce cours à l'étude de phénomènes de relativement basse énergie. Précisons, sur base des formules de relativité restreinte, ce que nous entendons par là.

Dans un référentiel donné, le domaine *ultrarelativiste* est défini pour une particule de masse non nulle par la condition

$$p \gg mc, \tag{1.17}$$

ce qui implique

$$E \approx T \approx pc,$$
 (1.18)

comme pour une particule de masse nulle. La masse de la particule est devenue négligeable. Toute particule peut devenir ultrarelativiste si sa vitesse est suffisamment proche de c.

Le domaine *non relativiste* est défini par

$$p \ll mc. \tag{1.19}$$

En utilisant le développement de Taylor limité

$$(1+x)^{1/2} \approx 1 + \frac{1}{2}x, \qquad |x| \ll 1,$$
 (1.20)

on peut écrire (1.11) sous la forme

$$E = mc^{2} \left(1 + \frac{p^{2}}{m^{2}c^{2}} \right)^{1/2}$$

$$\approx mc^{2} + \frac{p^{2}}{2m},$$
(1.21)

et (1.12) devient donc

$$T \approx \frac{p^2}{2m}.\tag{1.22}$$

On retrouve ainsi la formule classique de l'énergie cinétique non relativiste. Avec (1.21) et la condition (1.19), la vitesse (1.7) devient

$$\vec{v} \approx \frac{\vec{p}}{m},$$
 (1.23)

à la limite non relativiste. L'impulsion \vec{p} est ici égale à la quantité de mouvement $m\vec{v}$. Toute particule de masse non nulle peut être traitée de façon non relativiste si sa vitesse est suffisamment petite devant c pour que les termes d'ordre supérieur du développement (1.21) soient négligeables.

Un traitement non relativiste d'un problème est toujours une approximation. Sa validité dépend de la précision exigée sur les résultats. Demander une très haute précision implique souvent de prendre en compte des corrections d'origine relativiste.

L'objet de la première partie de ce cours est l'étude du comportement et des propriétés de systèmes de particules dans un contexte non relativiste. Le domaine de validité de ce que nous allons étudier est limité par une des conditions équivalentes

$$v \ll c \tag{1.24}$$

ou

$$p \ll mc \tag{1.25}$$

ou

$$T \ll mc^2, \tag{1.26}$$

où m est la masse d'une particule, v est sa vitesse, p est son impulsion et T est son énergie cinétique.

Les conditions (1.24) à (1.26) ne peuvent être satisfaites que par des particules de masse non nulle (m > 0). Le domaine d'application de la mécanique quantique non relativiste porte donc sur les propriétés des systèmes constitués de particules massives et stables, c'est-à-dire d'après le tableau 1.1, d'électrons, de protons et de neutrons. La mécanique quantique non relativiste s'applique donc à l'étude de ces trois constituants de base de la matière qui nous entoure et est de ce fait indispensable pour une compréhension en profondeur des propriétés de la matière macroscopique. Elle sert de fondement aux propriétés exploitées dans les différentes branches des sciences fondamentales et des sciences appliquées. Elle est en principe aussi valable pour la description de l'antimatière, constituée de positrons, d'antiprotons et d'antineutrons. L'étude des propriétés de l'antimatière constitue d'ailleurs un domaine actif de recherches mais a peu d'intérêt pratique à l'heure actuelle.

Les autres particules stables du tableau 1.1 ne peuvent pas être décrites par la mécanique quantique non relativiste. Certains processus, comme l'émission d'un seul photon, se ramènent cependant à des grandeurs faisant intervenir des notions non relativistes et pourront donc être discutées ici (voir le chapitre 12). D'autres processus, comme la création de paires particule-antiparticule mentionnée au §1.5, sortent complètement du cadre de ce cours. Ces processus peuvent être étudiés avec des généralisations relativistes de la mécanique quantique. L'étude de ces théories plus avancées ne peut se faire que quand une compréhension suffisante de la mécanique quantique non relativiste a été acquise.

Enfin, dans un contexte non relativiste, la vitesse de la lumière est très grande devant toutes les autres vitesses. On peut donc considérer que les interactions se propagent instantanément d'une particule à l'autre. Les notions classiques de force et de potentiel peuvent alors être utilisées pour décrire ces interactions.

Chapitre 2

Les origines de la physique quantique

2.1 Les spectres atomiques

Le fait que la lumière émise par un gaz incandescent est composée de raies à des longueurs d'onde bien précises est connu depuis le 18ème siècle. Ces raies sont appelées *raies d'émission*. Si par contre de la lumière blanche passe au travers d'un gaz, des raies sombres, appelées *raies d'absorption*, apparaissent dans le spectre lumineux. En 1859, Gustav Kirchhoff a montré que pour un élément donné, les raies d'émission et d'absorption coïncident. Cela l'a conduit à comprendre que les longueurs d'onde de ces raies sont des caractéristiques de cet élément. Cette découverte et ses généralisations à d'autres types de raies sont à l'origine de nombreuses méthodes spectroscopiques actuelles d'analyse de la composition d'un corps.

En 1885, Johann Balmer a découvert que les quatre raies visibles de l'hydrogène atomique observées par Anders Angström (figure 2.1) présentent une structure régulière donnée par la formule

$$\lambda_n = 364.6 \ \frac{n^2}{n^2 - 4} \ \text{nm},\tag{2.1}$$



FIGURE 2.1 – Raies de l'hydrogène dans le spectre visible : H_{α} (656.3 nm, rouge), H_{β} (486.1 nm, bleu-vert), H_{γ} (434.1 nm, bleu-violet) et H_{δ} (410.2 nm, violet). Les valeurs de *n* correspondent à la formule de Balmer (2.1). Les raies prédites par Balmer dans l'ultraviolet sont représentées par des tirets.

où n = 3, 4, 5 et 6, et λ_n est la longueur d'onde en nanomètres. Balmer a utilisé cette formule pour prédire avec succès d'autres raies de l'hydrogène dans l'ultraviolet, correspondant à $n \ge 7$. Après quelques transformations, cette formule allait être une des bases du développement de la mécanique quantique.

En 1889, Johannes Rydberg propose d'écrire la formule (2.1) en utilisant l'inverse de la longueur d'onde,

$$\frac{1}{\lambda_n} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right). \tag{2.2}$$

La constante de Rydberg R vaut

$$R \approx 1.0967758 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \tag{2.3}$$

dans les unités traditionnelles des spectroscopistes. L'équation (2.2) peut se généraliser sous la forme

$$\frac{1}{\lambda_{n'n}} = R\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right).$$
(2.4)

L'équation (2.2) correspond au cas particulier n' = 2 où la notation λ_n équivaut à λ_{2n} .

L'expression (2.4) permet de décrire d'autres séries de raies de l'hydrogène atomique observées dans l'ultraviolet par Theodore Lyman en 1906 et dans l'infrarouge par Friederich Paschen en 1908. Les raies de Lyman correspondent à n' = 1, celles de Paschen à n' = 3, etc ... (voir la figure 2.2). La formule (2.4) possède une structure remarquable. Elle fait apparaître la différence $K_{n'} - K_n$ de deux termes de la forme

$$K_n = R/n^2. (2.5)$$

Une conséquence importante de l'interprétation du spectre de l'hydrogène atomique sous la forme (2.4) est que la formule (2.5) devient une propriété fondamentale qu'il convient d'expliquer.

En 1913, Niels Bohr a proposé un modèle basé sur d'autres découvertes que nous allons exposer au paragraphe suivant. Ce modèle de l'atome permettait d'expliquer la formule (2.5). Son principal mérite était d'expliquer la valeur de la constante de Rydberg à partir d'autres constantes physiques fondamentales connues. Par contre, il ne donnait pas de bons résultats pour les atomes à plusieurs électrons. La théorie de Bohr, qui est appelée l'*ancienne théorie des quanta*, a fini par être remplacée par la théorie présentée dans ce cours (voir le chapitre 6).



FIGURE 2.2 – Raies de l'hydrogène. Les longueurs d'onde sont en échelle logarithmique.

2.2 La constante de Planck

La théorie quantique et la constante célèbre qui lui est attachée doivent leur origine à des tentatives d'interprétation d'un système macroscopique appelé *corps noir*. Les propriétés de ce système sont assez complexes et son étude trouve mieux sa place dans la deuxième partie du cours sur la physique statistique (voir le chapitre 16).

Vers la fin de l'année 1900, Max Planck a trouvé une formule empirique qui permet d'expliquer les propriétés d'un corps noir. Dans cette expression apparait un paramètre qui a les dimensions d'une énergie multipliée par un temps (ou *action*). Ajusté aux propriétés du corps noir, ce paramètre vaut

$$h \approx 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js.}$$
 (2.6)

Cette constante physique universelle, appelée *constante de Planck*, joue un rôle central en physique quantique.

Dans la majorité des calculs, on utilise une autre constante, proportionnelle à h, la constante réduite de Planck,

$$\hbar = h/2\pi \tag{2.7}$$

(prononcée "ach-bar") qui vaut

$$\hbar \approx 1.055 \times 10^{-34} \text{ Js.}$$
 (2.8)

Cette constante joue en fait un rôle plus important que h en physique quantique car elle conduit en général à des expressions plus simples. L'emploi de h fait souvent apparaitre un ou plusieurs facteurs 2π dans les calculs. Comme ces deux constantes ne diffèrent que par un facteur simple, aucune n'est plus fondamentale que l'autre. La constante hest apparue la première à cause du rôle historique de l'étude du corps noir. Néanmoins, nous parlerons souvent de la "constante de Planck \hbar ", sans qu'il y ait risque de confusion puisque la notation permet de la distinguer de h.

La découverte de l'importance de cette constante est due à Albert Einstein. Il a remarqué que cette même constante physique apparait dans deux types d'expériences complètement indépendantes, l'une concernant un objet macroscopique, le corps noir, et l'autre décrivant l'émission sous certaines conditions d'électrons par un métal exposé à de la lumière (voir l'annexe 2A). La constante de Planck allait aussi apparaître en 1913 grâce à Bohr dans la valeur de la constante de Rydberg R et plus tard dans un grand nombre d'autres propriétés physiques. L'étude des propriétés d'atomes observés dans des étoiles et des galaxies lointaines permet de montrer que cette constante semble avoir la même valeur partout dans l'univers. L'ensemble de ces propriétés permet de qualifier la constante de Planck h ou \hbar de constante universelle au même titre que la vitesse c de la lumière dans le vide ou que la charge élémentaire e.

2.3 Particules de lumière

En 1905, en quelques mois, Einstein a révolutionné la physique en introduisant, entre autres choses, la relativité restreinte et l'idée que toutes les radiations sont constituées de quantums d'énergie. En interprétant correctement la découverte de Planck que l'énergie dans un corps noir est quantifiée, Einstein a proposé l'idée qu'un rayonnement quelconque ne peut exister que sous forme de quantums discrets d'énergie, c'est-à-dire de multiples entiers d'une quantité proportionnelle à la fréquence de ce rayonnement. La longueur d'onde λ et la fréquence ν d'un rayonnement sont reliées par

$$\lambda = c/\nu. \tag{2.9}$$

D'après Einstein, lorsqu'un rayonnement est émis, l'énergie de ce rayonnement est émise sous forme de quantités discrètes ou *quantums d'énergie* vérifiant la relation

$$E = h\nu. \tag{2.10}$$

À l'appui de cette proposition, Einstein montre qu'elle permet d'expliquer l'effet photoélectrique. Cet effet simple était resté jusque là inexpliqué (voir l'annexe 2A).

La formule (2.10) peut aussi être écrite en fonction de la pulsation

$$\omega = 2\pi\nu = 2\pi c/\lambda \tag{2.11}$$

sous la forme

$$E = \hbar\omega. \tag{2.12}$$

La formule (2.12) présente l'avantage par rapport à la formule équivalente (2.10) d'avoir une forme proche d'une autre formule importante donnée par (2.15). On peut aussi écrire

$$E = hc/\lambda \tag{2.13}$$

mais nous verrons au paragraphe suivant que cette formule est moins générale que (2.10) et (2.12) car elle ne s'applique qu'aux rayonnements.

Les relations ci-dessus sont illustrées par les différentes échelles d'énergie, de longueur d'onde et de fréquence sur la figure 2.3. L'énergie est exprimée en joules et dans une unité plus appropriée à la physique microscopique, l'*électronvolt*, défini par

$$1 \text{ eV} \approx 1.602 \times 10^{-19} \text{ J.}$$
 (2.14)

Cette énergie correspond au produit de la valeur absolue (1.16) de la charge de l'électron par un volt.

L'explication d'Einstein en 1905 introduit la notion de quantum d'énergie lumineuse mais il n'est pas (encore) question de particule. Divers raisonnements assez complexes ont amené Einstein à proposer vers 1909 une relation entre la longueur d'onde de la lumière, – ou plutôt entre son inverse (à un facteur près) le nombre d'onde – et une impulsion. Cela revient à donner aux quanta d'énergie toutes les propriétés d'une particule. La relation obtenue par Einstein s'écrit

$$\vec{p} = \hbar \vec{k},\tag{2.15}$$

où \vec{k} est le vecteur d'onde de l'onde lumineuse. Ce vecteur d'onde est orienté suivant la direction de propagation de l'onde. Le nombre d'onde k est la norme de \vec{k} et est proportionnel à l'inverse de la longueur d'onde,

$$k = 2\pi/\lambda. \tag{2.16}$$



FIGURE 2.3 – Particules du rayonnement électromagnétique : énergies, longueurs d'onde et fréquences des photons, ainsi que leurs diverses appellations.

Le nombre d'onde et le vecteur d'onde ont les dimensions de l'inverse d'une longueur. La même constante \hbar apparait dans (2.15) comme dans (2.12). La constante de Planck \hbar est la constante de proportionnalité entre les propriétés mécaniques de la particule de lumière et les propriétés ondulatoires de l'onde lumineuse. Les relations (2.12) et (2.15) peuvent d'ailleurs s'écrire sous la forme unifiée

$$\mathbf{P} = \hbar \mathbf{K},\tag{2.17}$$

où P est le quadrivecteur énergie-impulsion (1.6) et

$$\mathbf{K} = (\omega/c, \vec{k}) \tag{2.18}$$

est le quadrivecteur d'onde.

En combinant (2.11) et (2.16), on obtient la *relation de dispersion* d'une onde lumineuse

$$\omega = ck. \tag{2.19}$$

Les relations de proportionnalité (2.12) et (2.15) entrainent donc la relation

$$E = pc \tag{2.20}$$

caractéristique d'une particule de masse nulle [éq. (1.14)]. Les particules de lumière ont donc une masse nulle. Depuis 1926, elles portent le nom de *photon* inventé par Gilbert Lewis (voir la figure 2.3).

La relation de proportionnalité (2.15) entre impulsion et vecteur d'onde est une conséquence naturelle de (2.12) si les quanta de lumière sont réellement des particules (voir l'annexe 2A). Une première confirmation expérimentale directe de l'existence des photons en tant que particules est due à Arthur Compton. Grâce à une expérience décrite à l'annexe 2B, Compton a pu montrer que les photons se comportent bien comme des particules lors de collisions avec des électrons. Ils respectent en effet les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion lors d'une collision, exactement comme toutes les autres particules.

2.4 Ondes de matière

L'idée que la lumière possède à la fois une nature ondulatoire et une nature corpusculaire s'est implantée progressivement entre 1905 et 1923. Cependant, les autres formes de matière étaient interprétées uniquement sur base de la notion de particule. En 1923, Louis de Broglie a avancé l'hypothèse révolutionnaire qu'une onde est associée au mouvement de *tous* les types de particule. Cette notion ne dépend pas du fait que les particules possèdent une masse ou non. Cette hypothèse a été vérifiée expérimentalement pour des électrons dès 1927. Clinton J. Davisson et Lester H. Germer ont observé un effet d'interférence lors de la diffusion d'électrons par un cristal. Depuis lors, des effets d'interférence entre les ondes associées à de nombreux types de particules ainsi qu'à des atomes et des molécules ont été observés dans de nombreuses expériences. Ces ondes sont appelées des *ondes de matière*.

Les ondes de matière sont caractérisées par une longueur d'onde précise qui dépend de l'impulsion p de la particule ou du système de particules. La *longueur d'onde de de Broglie* est donnée par

$$\lambda = h/p. \tag{2.21}$$

Elle est égale au quotient de la constante de Planck par l'impulsion de la particule. La longueur d'onde de Broglie caractérise une onde qui accompagne le *mouvement* de la particule et dépend de sa vitesse. En supposant que l'onde et la particule se propagent dans la même direction, introduisons un vecteur d'onde \vec{k} orienté dans la direction \vec{p} du mouvement de la particule et dont la norme est $2\pi/\lambda$ [éq. (2.16)]. La relation de de Broglie s'écrit aussi sous la forme plus générale

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}.\tag{2.22}$$

La formule (2.22) introduite pour le photon est donc en fait valable pour toute particule.

En se basant sur la notion relativiste de quadrivecteur (paragraphe 1.2), la relation (2.22) entraîne pour toute particule une relation entre l'énergie et la fréquence

$$E = \hbar\omega. \tag{2.23}$$



FIGURE 2.4 – Schéma d'une expérience d'interférence avec deux fentes. Un faisceau de particules (photons, neutrons, atomes, ...) est envoyé sur un écran E1 percé de deux fentes. Un détecteur D compte les particules arrivant sur l'écran E2. Le nombre d'impacts détectés pendant un temps donné est porté en fonction de la position du détecteur.

Cette généralisation montre l'universalité de la constante de proportionnalité apparaissant dans (2.22) et (2.23), c'est-à-dire de la constante de Planck \hbar . Lors de la propagation d'une onde, les grandeurs ω et k sont reliées par une relation appelée relation de dispersion,

$$\omega = f(k) \tag{2.24}$$

Cette relation est en général différente de (2.19).

Les propriétés de l'onde associée au mouvement d'une particule seront discutées au chapitre 3 et son interprétation physique, qui est délicate, sera présentée au chapitre 4. Les ondes de matière sont mises en évidence par des expériences où l'onde associée au mouvement d'une particule est amenée à interférer avec elle-même. Le schéma d'une telle expérience est présenté sur la figure 2.4. Un faisceau de particules est envoyé sur un écran E1 comportant deux fentes séparées par une distance suffisamment petite pour que la longueur d'onde de de Broglie ne soit pas négligeable. Les particules qui sont passées par ces fentes atteignent un écran E2. Un détecteur D dont la position peut être modifiée permet de mesurer le nombre d'impacts des particules sur cet écran. Pour chaque position du détecteur, on enregistre le nombre de particules détectées pendant un certain temps fixé. On obtient ainsi des courbes présentant des maxima et des minima typiques de l'interférence de deux ondes. Insistons cependant sur le fait que ce sont des particules qui sont envoyées vers les fentes. L'allure de ces figures d'interférence est représentée schématiquement sur la partie supérieure de la figure. Elle dépend de la longueur d'onde des ondes de matière associées aux particules.

Les résultats d'expériences réelles effectuées avec des neutrons sont présentés sur la figure 2.5. Les interférences sur la figure 2.5 correspondent à des neutrons de basse énergie E = 0.24 meV. Leur impulsion est donnée par $p = 3.6 \times 10^{-25}$ kg m/s et leur longueur d'onde de Broglie vaut $\lambda = 1.85$ nm. La figure d'interférence est obtenue en faisant passer les neutrons dans deux fentes étroites séparées de 100 microns environ.



Position du détecteur

FIGURE 2.5 – Nombre de neutrons détectés pendant un temps donné en fonction de la position du détecteur lors d'une expérience à deux fentes réalisée avec un faisceau de neutrons.

Les ondes passant par chacune des deux fentes interfèrent au delà et le détecteur situé 5 mètres plus loin fait apparaitre les franges montrées sur la figure. Des calculs assez compliqués basés sur les équations que nous verrons aux chapitres suivants permettent de déterminer une courbe théorique en excellent accord avec les mesures sans aucun ajustement de paramètres.

La figure 2.6 correspond à une expérience similaire réalisée avec des atomes de sodium et avec des molécules de sodium, c'est-à-dire avec des systèmes beaucoup plus complexes et beaucoup plus étendus que des neutrons. Les franges d'interférence obtenues avec les molécules Na₂ sont représentées sur la partie droite de la figure. Sur la partie gauche sont représentés les points expérimentaux obtenus avec un faisceau contenant un mélange d'atomes Na et de molécules Na₂ possédant la même vitesse. Le nombre d'impacts correspond à la somme des nombres d'impacts d'atomes Na et de molécules Na₂. La figure (a) représente donc une superposition des franges qui seraient obtenues avec chacun des deux faisceaux séparés. La différence entre (a) et (b) donne les franges obtenues avec les atomes seuls. On observe que certains maxima disparaissent quand on effectue cette différence. Le résultat remarquable est donc que les franges obtenues avec les atomes seuls ont un espacement double des franges obtenues avec les molécules.

Ce résultat est en parfait accord avec la formule (2.21) pour des particules de même vitesse. En effet, le rapport des longueurs d'onde vaut

$$\frac{\lambda(\mathrm{Na})}{\lambda(\mathrm{Na}_2)} = \frac{p(\mathrm{Na}_2)}{p(\mathrm{Na})} = \frac{m(\mathrm{Na}_2)}{m(\mathrm{Na})} = 2, \qquad (2.25)$$



FIGURE 2.6 – Figures d'interférence à deux fentes obtenues (a) avec un faisceau mélangeant des atomes et des molécules de sodium et (b) avec un faisceau ne contenant que des molécules de sodium. La courbe expérimentale obtenue avec des molécules de sodium sur la figure (b) est reportée sur la figure (a) pour permettre une comparaison.

où m(Na) et $m(Na_2)$ sont respectivement la masse d'un atome de sodium et d'une molécule de sodium.

Des figures d'interférence peuvent aussi apparaitre naturellement, lors de collisions entre des particules identiques. La figure 2.7 présente les résultats obtenus lors de mesures effectuées sur la collision entre deux noyaux de calcium 40. Les oscillations des résultats sont dues à l'interférence de deux ondes différentes qui conduisent aux mêmes observations à cause de l'identité des deux particules en collision. Ce résultat est relié au principe de Pauli qui sera discuté au chapitre 7.

Les objets macroscopiques possèdent en principe aussi une longueur d'onde de de Broglie. Cependant, la constante de Planck est très petite à l'échelle macroscopique et les longueurs d'onde correspondantes sont tellement petites qu'il n'est pas possible de les observer.

2.5 Dualité onde-particule

Pour mieux comprendre le fait que les caractères onde et particule sont indissociables, revenons sur le principe de l'expérience à deux fentes (voir la figure 2.4) qui a produit les résultats des figures 2.5 et 2.6.

Au moins deux questions fondamentales se posent.

1. Comment concilier une figure d'interférence typique d'un comportement ondula-



FIGURE 2.7 – Nombre de noyaux de ⁴⁰Ca observés à l'angle θ lors d'une collision entre un faisceau de ⁴⁰Ca et une cible de ⁴⁰Ca à différentes énergies relatives E_{cm} .

toire avec le fait que ce sont des particules qui arrivent une à une sur le détecteur où cette figure est observée?

2. Par quelle fente les particules passent-elles?

La réponse à la première question est représentée schématiquement sur la figure 2.8. En dépit du caractère ondulatoire des ondes de matière, les particules arrivent chacune en un point précis du plan de mesure où elles sont enregistrées par le détecteur D. La figure 2.8 montre de façon schématique les résultats obtenus lorsque le nombre de particules observées sur l'écran E2 augmente. La détection d'une seule particule ou d'un petit nombre de particules ne permet pas de voir l'aspect ondulatoire de la matière. Pour que la figure d'interférence soit observable, il faut qu'un grand nombre de particules aient été envoyées par les fentes. La figure d'interférence est alors obtenue de façon « pointilliste ». Les résultats présentés sur les figures 2.5 et 2.6 sont les nombres de particules mesurés sur un rectangle étroit du plan d'observation E2.

La réponse à la deuxième question est encore plus étonnante. Pour déterminer la fente par laquelle passent les particules, on a très naturellement imaginé de faire l'expérience en refermant une des fentes. Le résultat est très clair : lorsqu'une seule fente est présente, la figure d'interférence disparait. Le nombre de particules atteignant l'écran forme une courbe avec un maximum unique, aligné sur la position de la fente qui est restée ouverte. Ce résultat est obtenu avec des particules variées, depuis les photons jusqu'aux neutrons, atomes, molécules...



FIGURE 2.8 – Schéma montrant l'apparition progressive des figures d'interférence lorsque le nombre N d'impacts enregistrés sur l'écran augmente.

La présence de la figure d'interférence implique que l'onde est passée par les deux fentes à la fois mais si l'on tente de déterminer par où la particule est passée, même par des méthodes plus astucieuses qu'en fermant une fente, l'interférence disparait. Il est donc impossible de répondre à la deuxième question. Tout se passe comme si chaque particule devait passer par les deux fentes à la fois pour donner lieu à une interférence.

Les caractères onde et particule sont indissolublement liés. Le rôle de la physique quantique est de fournir une description mathématique de ces phénomènes qui permette d'expliquer et de prédire les résultats de toutes les expériences que l'on puisse imaginer.

Annexe 2A: Effet photoélectrique

Pour justifier son interprétation de la formule de Planck (2.10), Einstein l'a utilisée pour expliquer l'*effet photoélectrique* découvert en 1887 par Heinrich Hertz.

Les caractéristiques de cet effet sont les suivantes. Lorsque des plaques métalliques sont irradiées par de la lumière de longueur d'onde donnée λ , elles peuvent émettre des électrons. Cependant, ces électrons ne sont émis que si la longueur d'onde λ de la lumière est inférieure à une certaine valeur λ_0 , c'est-à-dire si la fréquence ν dépasse un certain seuil ν_0 . La valeur λ_0 ou ν_0 dépend du type de métal. Lorsque des électrons sont émis, leur nombre est proportionnel à l'intensité de la lumière. Enfin, l'énergie cinétique des électrons émis est indépendante de cette intensité mais *varie linéairement* avec la fréquence (voir la figure 2A.1).



FIGURE 2A.1 – Effet photoélectrique : énergie cinétique $T_{\rm cin}$ des électrons émis en fonction de la fréquence ν du rayonnement incident. La pente de la droite donne la constante de Planck h.

Einstein a proposé une explication simple, cohérente avec la formule de Planck (2.10), des différentes propriétés de l'effet photoélectrique. Cette explication est basée sur la conservation de l'énergie. La lumière est constituée de quanta d'énergie et l'énergie de chaque quantum est proportionnelle à sa fréquence. Si l'énergie d'un quantum de lumière dépasse l'énergie de liaison des électrons dans le métal, un électron peut être arraché et le reste de l'énergie du quantum se retrouve sous forme d'énergie cinétique.

L'énergie cinétique des électrons émis est donnée par la relation

$$T_{\rm cin} = h\nu - W, \tag{2A.1}$$

où W est le travail nécessaire pour arracher un électron du matériau considéré, qui dépend donc de la nature de ce matériau. La formule (2A.1) explique toutes les propriétés de l'effet photoélectrique mais elle présente une particularité remarquable. La constante de proportionnalité h qui apparait dans (2A.1) est la même constante que celle nécessaire pour expliquer le comportement du corps noir. La constante de Planck est donc bien une constante fondamentale liée aux propriétés des radiations et non pas un paramètre spécifique d'un système particulier comme le corps noir.
La constante de Planck peut donc être déterminée par des mesures de l'effet photoélectrique comme celles schématisées sur la figure 2A.1). La grandeur mesurée expérimentalement est le potentiel électrique V nécessaire pour arrêter les électrons émis à une fréquence donnée dont l'énergie cinétique est $T_{\rm cin} = eV$. La pente de la droite est alors une mesure de h/e. La fréquence ν_0 à partir de laquelle l'effet apparait correspond à $T_{\rm cin} = 0$ et fournit donc le travail

$$W = h\nu_0. \tag{2A.2}$$

L'ordre de grandeur de W est de quelques électronvolts [voir l'équation (2.14)].

Annexe 2B: Effet Compton

Le concept de photon, de particule de lumière, n'a été pleinement accepté que suite à l'explication en 1923 par Arthur Compton de l'effet qu'il avait découvert expérimentalement.

L'effet Compton correspond à l'observation suivante. Un rayonnement de courte longueur d'onde λ_0 de type "rayons X" est dévié par un matériau solide. En pratique, le rayonnement n'est pas parfaitement monochromatique et possède une distribution de longueurs d'onde λ autour de la valeur λ_0 (voir la figure 2B.1). Les rayons déviés sont constitués de deux composantes dont l'une a, naturellement, la même longueur d'onde moyenne λ_0 que le rayonnement incident et l'autre a une longueur d'onde moyenne λ'_0 plus grande. Le rayonnement dévié possède une distribution plus compliquée avec deux maxima autour des valeurs λ_0 et $\lambda'_0 = \lambda_0 + \Delta \lambda$. La modification $\Delta \lambda$ de la longueur d'onde dépend de l'angle auquel la mesure est faite, mais pas de la nature du matériau, ni de la longueur d'onde incidente.



FIGURE 2B.1 – Expérience de Compton : des photons X de longueur d'onde moyenne λ_0 sont diffusés par une cible de graphite (en haut). Intensité I de photons observés sans cible (en bas à gauche) et avec une déviation d'un angle θ par une cible (en bas à droite), en fonction de la longueur d'onde λ des photons détectés.

Compton a interprété la composante de longueur d'onde modifiée comme résultant de la collision d'un photon avec un électron du matériau par lequel les rayons X sont diffusés. En supposant que l'onde lumineuse est constituée de particules et que l'énergie de liaison de l'électron est négligeable devant l'énergie de ces particules, il a obtenu

$$\Delta \lambda = \lambda_0' - \lambda_0 = \frac{h}{m_e c} \ (1 - \cos \theta), \tag{2B.1}$$

où θ est l'angle entre la direction du photon incident et celle du photon diffusé (cette relation est démontrée ci-dessous). La formule (2B.1) combine l'hypothèse que la lumière peut être traitée comme une particule lors d'une collision, avec les relations (2.12) et (2.15) qui relient cette particule à une onde. Elle prédit que la différence de longueurs d'onde dépend des constantes physiques h et c et de la masse de l'autre particule, c'est-à-dire l'électron.

Les mesures de l'effet Compton sont en excellent accord avec (2B.1). Le déplacement $\Delta\lambda$ mesuré (figure 2B.1) est proportionnel à $1 - \cos \theta$. Le coefficient de proportionnalité

$$\frac{h}{m_e c} \approx 2.43 \times 10^{-12} \text{ m}$$
 (2B.2)

est appelé *longueur d'onde de Compton* de l'électron. On utilise plus souvent la *longueur* d'onde réduite de Compton qui vaut

$$\frac{\hbar}{m_e c} \approx 3.86 \times 10^{-13} \text{ m}$$
(2B.3)

pour l'électron. Une longueur d'onde de Compton h/mc peut être associée à toute particule de masse m non nulle et est une grandeur caractéristique importante de cette particule. Il importe de ne pas confondre les longueurs d'onde de Compton et de de Broglie. La longueur d'onde de Compton est une *constante physique* caractéristique d'une particule qui intervient non seulement dans la formule de l'effet Compton mais aussi dans d'autres propriétés physiques. La longueur d'onde de Broglie caractérise une onde qui accompagne le *mouvement* de la particule et dépend de sa vitesse.

L'effet Compton a confirmé que le comportement de la lumière peut ressembler à celui de particules, comme l'avait proposé Einstein. La lumière possède à la fois des aspects d'une onde et des aspects d'une particule de masse nulle. En fait, cette *dualité* est aussi valable pour toutes les autres particules, quelle que soit leur masse.

Il nous reste à démontrer la formule (2B.1). La conservation de l'énergie-impulsion (annexe 1.2) s'écrit

$$\mathbf{P}_{\gamma} + \mathbf{P}_e = \mathbf{P}_{\gamma}' + \mathbf{P}_e',\tag{2B.4}$$

où l'indice γ représente le photon, l'indice *e* représente l'électron, P représente un quadrivecteur avant la collision et P' un quadrivecteur après la collision (voir la figure 2B.2). Si l'on sépare la composante énergie et les composantes impulsion, (2B.4) devient

$$E_{\gamma} + m_e c^2 = E'_{\gamma} + E'_e,$$
 (2B.5)

$$\vec{p}_{\gamma} = \vec{p}_{\gamma}' + \vec{p}_e', \qquad (2B.6)$$

en supposant que l'électron de masse m_e est initialement au repos. Avec (2.10), (2B.5) s'écrit

$$h\nu + m_e c^2 = h\nu' + E'_e.$$
 (2B.7)



FIGURE 2B.2 – Collision entre un photon et un électron initialement au repos.

Il faut éliminer l'impulsion finale \vec{p}'_e de l'électron pour obtenir une relation entre les fréquences des photons. D'après (1.11), on a

$$\begin{array}{rcl} E_e'^2 &=& m_e^2 c^4 + p_e'^2 c^2 \\ &=& m_e^2 c^4 + (\vec{p_\gamma} - \vec{p_\gamma}')^2 c^2, \end{array} \\ \end{array}$$

en utilisant (2B.6). Comme $E_{\gamma} = p_{\gamma}c = h\nu$ [éqs. (2.20) et (2.10)], on a aussi

$$E_e^{\prime 2} = m_e^2 c^4 + h^2 \nu^2 + h^2 \nu^{\prime 2} - 2h^2 \nu \nu^{\prime} \cos \theta, \qquad (2B.8)$$

où θ est l'angle entre $\vec{p_{\gamma}}$ et $\vec{p'_{\gamma}}$.

Par ailleurs, la relation (2B.7) fournit

$$E_e^{\prime 2} = (m_e c^2 + h\nu - h\nu')^2$$

= $m_e^2 c^4 + h^2 \nu^2 + h^2 \nu'^2 + 2m_e c^2 h(\nu - \nu') - 2h^2 \nu \nu'.$ (2B.9)

En égalant (2B.8) et (2B.9), on obtient donc

$$m_e c^2(\nu - \nu') = h\nu\nu'(1 - \cos\theta)$$
 (2B.10)

ou

$$\frac{c}{\nu'} - \frac{c}{\nu} = \frac{h}{m_e c} \left(1 - \cos\theta\right) \tag{2B.11}$$

qui équivaut à

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{m_e c} \ (1 - \cos \theta), \tag{2B.12}$$

puisque $\lambda = c/\nu$ [éq. (2.9)].

Chapitre 3

L'équation de Schrödinger

3.1 Origine

A chaque particule est associée une onde. Cette propriété est vraie aussi bien pour les particules dont la masse est nulle comme les photons que pour les particules massives. Nous avons vu au chapitre 2 que, dans le cas de la lumière, la notion d'onde a précédé la notion de particule. Le grand mérite de de Broglie est d'avoir découvert le caractère général de l'existence d'une onde associée à une particule. Le fait d'avoir unifié le traitement des particules de masse nulle avec celui des particules de masse non nulle est très important. En effet, il n'est pas possible d'établir expérimentalement que la masse d'une particule est réellement nulle. On peut seulement établir que cette masse est plus petite qu'une certaine valeur. Il est donc rassurant que la différence entre les propriétés d'une particule de masse nulle et celles d'une particule de masse très faible soient peu marquées.

À partir du moment où les ondes de matière ont été découvertes, il était naturel de rechercher une équation dont ces ondes sont solution. C'est à Erwin Schrödinger que nous devons cette équation en 1925. La façon dont Schrödinger a découvert, a imaginé, la forme de cette équation (voir le paragraphe suivant) n'est en rien une démonstration. Il a construit une équation plausible à partir des informations dont il disposait à l'époque. Ces informations étaient d'une part les relations de de Broglie et d'autre part la validité de la mécanique classique à l'échelle macroscopique. Schrödinger a réussi à combiner ces différentes informations et à établir une équation beaucoup plus générale que les éléments dont il est parti.

L'équation de Schrödinger (avec ses généralisations relativistes) permet d'expliquer tous les résultats expérimentaux connus à ce jour dans la mesure où des calculs suffisamment précis sont possibles. Cet accord avec l'expérience est la justification de l'équation de Schrödinger. Nous pouvons donc la *postuler* sans aucune tentative de justification.

Parallèlement à la démarche de Schrödinger, une autre approche de la physique quantique basée sur des matrices est due à Werner Heisenberg. Très vite, l'équivalence entre ces deux méthodes a pu être prouvée. La *théorie ondulatoire* de Schrödinger est plus simple car elle fait appel à la notion d'onde qui est bien connue. Cependant, l'interprétation physique précise des solutions de l'équation de Schrödinger est délicate et pose encore des problèmes de principe à l'heure actuelle. Cette interprétation sera abordée au chapitre 4.

3.2 Équation d'onde d'une particule libre

Schrödinger a découvert l'équation qui porte son nom en essayant de trouver une onde dont le comportement est semblable à celui d'une particule libre. Une particule est *libre* quand elle n'est soumise à aucune interaction extérieure. Son mouvement peut être caractérisé complètement par sa masse m. La particule peut avoir d'autres caractéristiques (comme une charge non nulle ou une structure interne) mais ces propriétés ne jouent aucun rôle en l'absence d'interactions extérieures. Le mouvement de la particule (ou le mouvement de son centre de masse si elle est composée de plusieurs particules plus petites) est caractérisé par deux grandeurs qui ne sont pas indépendantes l'une de l'autre, son impulsion \vec{p} et son énergie E.

Comme le mouvement d'une particule libre est rectiligne, il est naturel de lui associer une onde qui se propage de la même façon. La forme la plus simple que l'on puisse imaginer est une onde plane,

$$\psi(\vec{r},t) = e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}.$$
(3.1)

Le nombre d'onde k est relié à la longueur d'onde λ par (2.16) et la fréquence angulaire ou pulsation ω est reliée à la fréquence ν par (2.11). L'onde se propage à une vitesse ω/k appelée vitesse de phase. Les grandeurs \vec{k} et ω ne sont pas indépendantes. Elles sont reliées par une relation de dispersion (2.24). Cette relation caractérise la façon dont l'onde se propage au cours du temps. Dans le cas d'une onde lumineuse, cette relation est donnée par (2.19), c'est-à-dire par $\omega = kc$. Quel que soit k, la vitesse de phase vaut c et toutes les ondes se propagent à la même vitesse. Il n'y a aucune raison pour que ces relations restent valables pour des ondes de matière.

Les propriétés de base d'une particule libre et d'une onde plane sont présentées sur le schéma (3.1). Dans chaque partie du schéma apparaissent d'une part une grandeur



FIGURE 3.1 – Dualité onde - particule.

vectorielle et d'autre part une grandeur scalaire qui dépend de la norme de la grandeur vectorielle correspondante. Comme vu au chapitre précédent, ces grandeurs constituent le quadrivecteur énergie-impulsion, d'une part, et le quadrivecteur d'onde, d'autre part. D'après de Broglie, ces deux quadrivecteurs sont reliés par l'équation (2.17), tant pour des particules de lumière (équations (2.12) et (2.15)) que pour des particules de masse quelconque (équations (2.22) et (2.23)).

Comme nous connaissons une relation entre E et p, les équations (2.22) et (2.23) vont nous fournir une relation entre ω et k, c'est-à-dire la relation de dispersion (2.24) du mouvement de l'onde plane. Quand E(p) représente l'énergie purement cinétique de la particule, cette grandeur vaut dans un contexte non relativiste (équation (1.22))

$$E(p) = p^2/2m.$$
 (3.2)

Cette relation n'est pas valable pour une particule de masse nulle qui est toujours relativiste. En combinant cette relation avec (2.22) et (2.23), on obtient la *relation de dispersion* d'une onde accompagnant une particule massive non relativiste

$$\omega(k) = \hbar k^2 / 2m. \tag{3.3}$$

Cette relation va préciser la propagation de l'onde de matière (3.1) au cours du temps. Elle est très différente de la relation de dispersion d'une onde lumineuse, puisque la vitesse de phase ω/k dépend cette fois de k.

Pour simplifier la présentation, nous allons considérer une particule se déplaçant dans un espace à une dimension. En introduisant (3.3) dans (3.1), la fonction décrivant l'onde s'écrit

$$\psi_k(x,t) = e^{i[kx - \omega t]} = e^{i[kx - (\hbar k^2/2m)t]}.$$
(3.4)

Une infinité d'ondes sont décrites par (3.4), qui diffèrent par la valeur – positive ou négative – du vecteur d'onde à une dimension k. Lorsque k est positif, l'onde se propage vers la droite, vers des valeurs croissantes de x. Si k est négatif, l'onde se propage vers la gauche. En effet, les différents points de l'onde se déplacent selon la relation

$$kx - \omega t = \pm |k|x - \omega t = \text{constante.}$$

Si k est positif (signe +), x croît si t augmente. Si k est négatif (signe -), x décroît si t augmente puisque ω reste positif.

Recherchons une équation différentielle dont toutes ces ondes planes sont solution. Une dérivation de ψ_k par rapport à t fait apparaître un facteur proportionnel à k^2 et une dérivation par rapport à x fait apparaître un facteur proportionnel à k,

$$\frac{\partial}{\partial t} \Rightarrow k^2, \qquad \qquad \frac{\partial}{\partial x} \Rightarrow k, \qquad \qquad \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Rightarrow k^2$$

Il existe donc une relation entre la dérivée partielle première de φ_k par rapport à t et sa dérivée seconde par rapport à x. Cette relation est l'équation cherchée

$$i\hbar \frac{\partial \varphi_k}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi_k}{\partial x^2},\tag{3.5}$$

dont la forme ne dépend pas de k. Schrödinger a donc postulé que la fonction d'onde $\psi(x,t)$ est une solution de l'équation aux dérivées partielles

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}.$$
(3.6)

L'équation (3.6) ne dépend que de la masse m de la particule associée à l'onde et de la constante universelle \hbar . Elle est manifestement complexe ce qui implique que la physique quantique doit inévitablement faire appel à des fonctions complexes.

L'équation (3.6) possède des solutions particulières séparables¹ données par les ondes planes (3.4). La solution générale d'une équation aux dérivées partielles linéaire est une combinaison linéaire arbitraire d'un ensemble complet de solutions. La solution générale de (3.6) est donc donnée par la combinaison linéaire

$$\psi(x,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} C(k) e^{i[kx - \omega(k)t]} dk, \qquad (3.7)$$

où C est une fonction complexe arbitraire de k. Pour des raisons physiques exposées au chapitre 4, les fonctions C(k) peuvent être limitées à des fonctions de carré sommable,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |C(k)|^2 dk < \infty.$$
(3.8)

La fonction $\psi(x, t)$ est alors également de carré sommable. En physique, la combinaison linéaire (3.7) est souvent appelée un *paquet d'ondes*. Ses propriétés sont décrites aux annexes 3A et 3B.

À trois dimensions, l'onde $\psi(\vec{r}, t)$ qui accompagne le mouvement d'une particule libre est solution de l'équation d'onde

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi. \tag{3.9}$$

où apparaît le laplacien

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$
(3.10)

Ses solutions particulières séparables sont données par les ondes planes

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r},t) = e^{i[\vec{k}\cdot\vec{r}_{-\omega(k)t]}}.$$
(3.11)

où \vec{k} est le vecteur d'onde. Ces ondes se propagent dans la direction du vecteur d'onde \vec{k} avec une pulsation donnée par la relation de dispersion (3.3). La solution générale de (3.9) est donnée par une combinaison linéaire arbitraire de solutions (3.11). Ce paquet d'onde comporte une intégrale triple sur les valeurs du vecteur d'onde \vec{k} . Nous ne discuterons pas ce cas plus compliqué ici.

3.3 Particule dans un puits de potentiel

Schrödinger a réussi à généraliser l'équation (3.6) au cas d'une particule dans un puits de potentiel, c'est-à-dire soumise à une force dérivant d'un potentiel V. Pour retrouver cette généralisation, nous allons d'abord revenir sur la structure de l'équation (3.6). À une dimension, l'équation reliant l'énergie d'une particule libre à son impulsion peut s'écrire

$$E = \frac{p_x^2}{2m}.\tag{3.12}$$

^{1.} Une solution séparable est le produit d'une fonction de x et d'une fonction de t.

La structure de l'équation aux dérivées partielles (3.6) s'obtient en effectuant les remplacements

$$E \to i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \qquad p_x \to -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$
 (3.13)

dans la relation (3.12).

La relation (3.12) donne l'énergie d'une particule libre. Si la particule est soumise à un potentiel V(x), la relation (3.12) se généralise en mécanique classique sous la forme

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + V(x). \tag{3.14}$$

En mécanique classique, x et p_x dépendent du temps. L'énergie cinétique et l'énergie potentielle varient donc en fonction du temps. Cependant, l'énergie totale reste constante au cours du temps.

Si l'on utilise la tranformation (3.13) dans l'équation classique (3.14), on obtient une équation aux dérivées partielles linéaire et homogène

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + V(x)\psi.$$
(3.15)

La solution $\psi(x,t)$ de cette équation est une fonction d'onde dont (3.4) ou (3.7) sont des exemples dans le cas V = 0. L'équation (3.15) est l'équation de Schrödinger à une dimension pour un potentiel indépendant du temps. Les variables x et t sont des variables indépendantes dans la fonction (3.4) décrivant l'onde. Ce sont donc aussi des variables indépendantes dans l'équation (3.15). En mécanique quantique, la position xde la particule n'est pas une fonction du temps t!

Le passage au cas à trois dimensions se fait en utilisant

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}).$$
(3.16)

avec

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 (3.17)$$

et les remplacements

$$p_x \to -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \qquad p_y \to -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \qquad p_z \to -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}.$$
 (3.18)

On voit apparaître le laplacien (3.10) et on obtient ainsi l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \,\Delta \psi + V(\vec{r})\psi. \tag{3.19}$$

Le potentiel garde la même forme que le potentiel classique. Il dépend de la coordonnée \vec{r} de la particule. Schrödinger a supposé que cette équation reste valable même si V dépend aussi du temps,

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \ \Delta \psi + V(\vec{r}, t)\psi. \tag{3.20}$$

Il faut cependant noter que \vec{r} et t sont des variables indépendantes.

L'équation de Schrödinger est inspirée par la définition classique de l'énergie. Il est possible de choisir des notations qui sont encore plus proches des notations de la mécanique classique. À la place des équations (3.18), nous définissons l'*opérateur*

$$\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla},\tag{3.21}$$

appelé opérateur impulsion, pour lequel nous utilisons la même notation \vec{p} qu'en physique classique. Cette notation représente cependant un objet mathématique très différent. En mécanique classique, \vec{p} est une fonction vectorielle du temps. Ici, c'est un opérateur proportionnel au gradient. Avec cette notation, l'équation (3.20) s'écrit

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}, t)\right]\psi.$$
 (3.22)

Une forme compacte de l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi, \qquad (3.23)$$

s'obtient en introduisant l'opérateur hamiltonien (voir l'annexe 3C)

$$H = T + V(\vec{r}, t) \tag{3.24}$$

où l'opérateur d'énergie cinétique est défini par

$$T = \frac{p^2}{2m}.\tag{3.25}$$

D'après (3.18), l'opérateur d'énergie cinétique est proportionnel au laplacien,

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta. \tag{3.26}$$

La forme (3.23) de l'équation de Schrödinger est très générale et reste valable avec des formes de H plus générales que (3.24) comme nous le verrons à partir du chapitre 7. Nous verrons aussi que ces formes plus générales peuvent souvent être déduites d'une expression classique, tout comme (3.22) est obtenu à partir de l'expression classique (3.16).

3.4 Équation de Schrödinger stationnaire

Lorsque le potentiel V est *indépendant du temps*, des solutions de l'équation

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r})\right]\psi.$$
 (3.27)

peuvent être recherchées par la méthode de séparation des variables (voir l'annexe 3D). Posons

$$\psi(\vec{r},t) = \chi(t)\varphi(\vec{r}) \tag{3.28}$$

et remplaçons ψ par cette expression dans l'équation (3.27). Après division par ψ , on obtient

$$i\hbar \frac{1}{\chi} \frac{d\chi}{dt} = \frac{1}{\varphi} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \varphi.$$
(3.29)

Le premier membre de cette égalité ne dépend que de t. Le second ne dépend que de \vec{r} . Comme ils sont égaux quelles que soient les variables indépendantes t et \vec{r} , ils doivent tous deux être constants. Appelons E leur valeur constante commune qui a les dimensions d'une énergie. La constante de séparation E est l'énergie de la particule.

Égalons la partie dépendant de t à E,

$$i\hbar \, \frac{d\chi}{dt} = E\chi. \tag{3.30}$$

Cette équation différentielle du premier ordre se résout facilement et donne

$$\chi(t) = \chi(0)e^{-iEt/\hbar},\tag{3.31}$$

où $\chi(0)$ est la valeur à l'instant initial t = 0.

La partie en \vec{r} de (3.29) égalée à E donne alors l'équation de Schrödinger indépendante du temps ou équation de Schrödinger stationnaire

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\,\Delta\varphi(\vec{r}) + V(\vec{r})\varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r}). \tag{3.32}$$

La fonction $\varphi(\vec{r})$ est appelée une *solution stationnaire* et E est son énergie. En utilisant l'opérateur (3.24), l'équation stationnaire peut aussi s'écrire

$$H\varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r}). \tag{3.33}$$

Cette forme est très générale et sera étendue à des cas plus compliqués au chapitre 7.

En choisissant $\chi(0) = 1$, la fonction d'onde (3.28) s'écrit

$$\psi(\vec{r},t) = e^{-iEt/\hbar}\varphi(\vec{r}), \qquad (3.34)$$

où $\varphi(\vec{r})$ est solution de (3.32) et (3.33). La fonction d'onde (3.34) n'est pas la solution la plus générale de l'équation de Schrödinger dépendant du temps (3.27). La solution la plus générale est constituée de combinaisons linéaires de solutions de type (3.34) qui peuvent parfois prendre la forme d'un paquet d'ondes semblable (en plus compliqué) à celui rencontré à l'équation (3.7).

Annexe 3A: Propriétés d'un paquet d'ondes

Dans cette annexe, nous étudions quelques propriétés importantes de la solution générale de l'équation de Schrödinger d'une onde libre, souvent appelée paquet d'ondes, définie par (3.7),

$$\psi(x,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} C(k) e^{i[kx - \omega(k)t]} dk, \qquad (3A.1)$$

où C est une fonction complexe arbitraire de k. Le but principal de cette annexe est de montrer que le paquet d'ondes se propage à la même vitesse que la particule qu'il accompagne.

Supposons que la fonction C(k) ne prenne des valeurs non négligeables que dans un intervalle petit autour d'une valeur non nulle k_0 (voir le schéma sur la figure 3A.1). La



FIGURE 3A.1 – Amplitude C(k) pour un paquet d'ondes gaussien à une dimension.

contribution principale à l'intégrale (3A.1) provient alors des valeurs de k appartenant à cet intervalle. Utilisons l'identité

$$\omega(k) = \frac{\hbar}{2m} [k_0^2 + 2k_0(k - k_0) + (k - k_0)^2]
= \omega_0 + v(k - k_0) + \frac{\hbar}{2m} (k - k_0)^2,$$
(3A.2)

où on a posé $\omega_0 = \omega(k_0)$ et

$$v = \hbar k_0 / m. \tag{3A.3}$$

La grandeur v a les dimensions d'une vitesse et est appelée la vitesse de groupe. Dans l'intervalle considéré, le dernier terme de (3A.2) est petit devant le terme précédent. Si on le néglige, la fonction ψ devient

$$\psi(x,t) \approx e^{-i(\omega_0 - vk_0)t} \int_{-\infty}^{+\infty} C(k) \ e^{ik(x-vt)} dk$$
(3A.4)

$$= e^{-i(\omega_0 - vk_0)t} f_C(x - vt).$$
(3A.5)



FIGURE 3A.2 – Evolution d'un paquet d'onde gaussien à une dimension au cours du temps (voir l'annexe 3C pour la définition de l'unité de temps t_0).

La fonction f_C est la transformée de Fourier de C définie par

$$f_C(u) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{iku} C(k) dk.$$
(3A.6)

La forme de cette fonction dépend de la définition de C. Le carré du module de la fonction ψ est une fonction réelle qui dépend de x - vt. La fonction $|\psi|^2$ se propage à la vitesse v sans se déformer, tant que l'approximation (3A.4) reste valable. La propagation d'un paquet d'onde gaussien (voir l'annexe 3B) est représentée sur la figure 3A.2. Après un temps suffisamment long, on observe une déformation du paquet qui est discutée ci-dessous.

La relation approchée (3A.5) nous montre un paquet d'ondes qui se propage comme une particule libre à condition d'interpréter la vitesse de groupe (3A.3) comme la vitesse de cette particule. Elle montre qu'onde et particule peuvent se propager ensemble, en accord avec l'idée de dualité. Cependant, la fonction ψ ne décrit ni la forme de la particule, ni sa structure, mais une propriété très différente (voir le chapitre 4).

La difficulté de l'interprétation de ψ apparaît clairement quand on ne fait plus l'approximation de négliger le dernier terme de (3A.2). Appelons Δk la largeur de l'intervalle où C n'est pas négligeable. L'approximation (3A.5) est acceptable si

$$\frac{\hbar\Delta k^2 t}{2m} \ll 1, \tag{3A.7}$$

c'est-à-dire pour des temps assez courts pour que la condition

$$t \ll \frac{2m}{\hbar\Delta k^2} \tag{3A.8}$$

soit réalisée. Lorsque cette condition n'est plus satisfaite, le paquet d'ondes ne conserve plus sa forme initiale. On peut montrer qu'il s'aplatit et devient plus large (voir l'exemple de l'annexe 3B). Cet effet est appelé l'*étalement du paquet d'ondes*. Il se remarque sur la figure 3A.2 quand on compare la forme du paquet en $t = 4t_0$ avec la forme du paquet initial en t = 0.

L'étalement du paquet d'ondes est une conséquence de la forme de la relation de dispersion (3.3). Il ne se produirait pas si toutes les ondes qui constituent le paquet avaient la même vitesse de phase, comme les ondes lumineuses. Ici, les vitesses de phase des ondes dépendent de k. Les ondes évoluent donc à des vitesses différentes et ont tendance à se disperser, ce qui conduit à l'étalement du paquet. Plus g(k) est étroit (c'est-à-dire plus Δk est petit), plus le paquet s'étale lentement. L'étalement est cependant inévitable après un temps suffisamment long puisque la condition (3A.8) finit toujours par ne plus être réalisée. L'interprétation physique de la fonction d'onde doit être compatible avec l'étalement des paquets d'ondes.

Une étude plus précise peut être faite analytiquement dans le cas où la fonction C(k) est une fonction gaussienne. Ce cas est étudié à l'annexe 3B.

Annexe 3B: Étalement d'un paquet d'ondes gaussien

Nous allons étudier l'étalement d'un paquet d'ondes dans un cas particulier qui permet un calcul analytique. Cet exemple permet de comprendre le principe de l'étalement.

Choisissons la fonction gaussienne non normée

$$C(k) = e^{-a^2(k-k_0)^2}$$
(3B.1)

(voir la figure 3A.1). Si l'on pose

$$k' = k - k_0,$$
 (3B.2)

l'intégrale (3.7) ou (3A.1) devient

$$\psi(x,t) = e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a^2 k'^2} e^{ik'(x-vt)} e^{-i\hbar t k'^2/2m} dk'.$$
(3B.3)

Nous pouvons écrire l'argument de l'exponentielle dans l'intégrant sous la forme

$$-a^{2}k'^{2} + ik'(x - vt) - i\frac{\hbar tk'^{2}}{2m}$$

= $-\left(a^{2} + i\frac{\hbar t}{2m}\right)\left[k' - i\frac{(x - vt)}{2\left(a^{2} + i\frac{\hbar t}{2m}\right)}\right]^{2} - \frac{(x - vt)^{2}}{4\left(a^{2} + i\frac{\hbar t}{2m}\right)}.$

Pour $\operatorname{Re} \alpha > 0$, on a quel que soit le nombre complexe β ,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha(k-\beta)^2} dk = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$
(3B.4)

La fonction ψ peut s'écrire

$$\psi(x,t) = e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \sqrt{\frac{\pi}{a^2 + i\frac{\hbar t}{2m}}} e^{-(x - vt)^2/4\left(a^2 + i\frac{\hbar t}{2m}\right)}.$$
(3B.5)

Le carré du module de cette fonction est

$$\begin{aligned} |\psi(x,t)|^2 &= \psi^*(x,t)\psi(x,t) \\ &= \frac{\pi}{\left(a^4 + \frac{\hbar^2 t^2}{4m^2}\right)^{1/2}} e^{-a^2(x-vt)^2/2\left(a^4 + \frac{\hbar^2 t^2}{4m^2}\right)}. \end{aligned} (3B.6)$$

Lorsque

$$\frac{\hbar t}{2m} \ll a^2 \tag{3B.7}$$

ou

$$t \ll t_0 = 2ma^2/\hbar, \tag{3B.8}$$

le carré du module du paquet d'ondes est donné approximativement par

$$|\psi(x,t)|^2 \approx \pi a^{-2} e^{-(x-vt)^2/2a^2}.$$
 (3B.9)

Le résultat (3B.9) n'est pas normé. Après normalisation, on obtient

$$|\psi(x,t)|^2 \approx \pi^{-1/2} a^{-1} e^{-(x-vt)^2/2a^2}.$$
 (3B.10)

À cette approximation, le paquet d'ondes se propage sans se déformer. Lorsque a est petit, C(k) est très étendu et le paquet d'ondes est très étroit. Cette situation correspond à une particule bien localisée. Lorsque a est grand, C(k) est concentré autour de k_0 et le paquet d'ondes est très étendu. Cette situation correspond à une particule dont l'impulsion est bien définie. On observe qu'il n'est pas possible d'avoir à la fois une particule bien localisée et d'impulsion bien définie (voir le §4.8).

La condition (3B.7) équivaut à (3A.8) avec Δk égal à quelques fois 1/a. Lorsque cette condition n'est plus vérifiée, la largeur

$$\left(a^4 + \frac{\hbar^2 t^2}{4m^2}\right)^{1/4} > a$$

de la gaussienne dans (3B.6) augmente et le paquet d'ondes s'aplatit comme on l'observe sur la figure 3A.2. D'après (3B.8), l'étalement se produit d'autant plus vite que a est petit, c'est-à-dire que la particule est bien localisée à l'instant initial. Si par contre aest grand et que le paquet est large, les nombres d'onde sont proches les uns des autres et les ondes constituant le paquet se dispersent plus lentement.

Annexe 3C: Formalisme de Hamilton

La théorie de Hamilton décrit le mouvement classique d'une particule avec des équations du premier ordre qui font intervenir une fonction des coordonnées des particules et de leurs moments conjugués ou impulsions. Elle est complètement équivalente à la théorie de Newton mais joue un rôle important de lien avec la physique quantique.

En appelant q_i les coordonnées et p_i les impulsions, les équations de Hamilton s'écrivent

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \tag{3C.1}$$

 et

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}.$$
(3C.2)

Ces équations dépendent de la fonction hamiltonienne

$$H(q_i, p_i, t) \tag{3C.3}$$

dont l'expression a pu être établie par Hamilton. Cette fonction a les dimensions d'une énergie. Lorsqu'elle ne dépend pas explicitement du temps, $H(q_i, p_i)$ est constante sur la trajectoire de la particule et est égale à l'énergie de cette particule.

Un problème à une dimension comportant une seule particule de masse m dépend donc de la coordonnée x(t) de cette particule et de son impulsion p(t). La fonction hamiltonienne est donnée par

$$H(x, p, t) = \frac{p^2}{2m} + V(x, t).$$
 (3C.4)

En introduisant cette expression dans (3C.1) et (3C.2), on obtient

$$\frac{dx}{dt} = \frac{p}{m} \tag{3C.5}$$

et

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{\partial V}{\partial x}.$$
(3C.6)

La première équation permet d'identifier la vitesse à p/m et donc l'impulsion à la quantité de mouvement mv (cette égalité n'est pas nécessairement vraie dans d'autres cas). L'équation (3C.6) n'est rien d'autre que l'équation de Newton d'une particule soumise à une force F dérivant du potentiel V.

À trois dimensions, la fonction hamiltonienne est

$$H(\vec{r}, \vec{p}, t) = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}, t).$$
(3C.7)

Elle permet de retrouver les équations de Newton avec la force $\vec{F} = -\vec{\nabla}V$. C'est la fonction (3C.7) qui conduit à l'opérateur hamiltonien (3.24).

Annexe 3D: Méthode de séparation des variables

On recherche des solutions d'une équation aux dérivées partielles linéaire dépendant de deux variables x et y,

$$Lf(x,y) = 0 \tag{3D.1}$$

dans des cas où l'opérateur linéaire L a une forme particulière.

Commençons par un opérateur de la forme

$$L = L_x + L_y \tag{3D.2}$$

qui est la somme de deux opérateurs dont l'un ne dépend que de x et l'autre ne dépend que de y. Dans ce cas, l'équation (3D.1) possède des solutions particulières factorisables

$$f(x,y) = X(x)Y(y), \qquad (3D.3)$$

c'est-à-dire égales au produit d'une fonction de x par une fonction de y. En effet, en introduisant (3D.3) dans (3D.1), on obtient

$$[L_x X(x)] Y(y) + X(x) [L_y Y(y)] = 0.$$
(3D.4)

En divisant par X(x)Y(y), il vient

$$\frac{L_x X(x)}{X(x)} = -\frac{L_y Y(y)}{Y(y)}.$$
(3D.5)

Le premier membre de (3D.5) ne dépend que de x tandis que le deuxième ne dépend que de y et pourtant ils doivent rester égaux quelles que soient les valeurs de x et y. La seule possibilité d'obtenir des solutions factorisables est que chaque membre soit égal à une constante C appelée *constante de séparation*, ce qui implique

$$L_x X(x) = C X(x), \tag{3D.6}$$

$$L_y Y(y) = -CY(y). \tag{3D.7}$$

La recherche de solutions particulières de l'équation aux dérivées partielles (3D.1) se réduit aux résolutions des équations différentielles (3D.6) et (3D.7). La solution générale de (3D.1) peut être trouvée sous forme de combinaisons linéaires des solutions particulières (3D.3) correspondant aux différentes valeurs du paramètre C.

La méthode de séparation des variables s'applique aussi à des opérateurs contenant des fonctions g(x) et h(y) supplémentaires

$$L = h(y)L_x + g(x)L_y. (3D.8)$$

Un raisonnement analogue conduit aux équations différentielles

$$L_x X(x) = C g(x) X(x), \qquad (3D.9)$$

$$L_y Y(y) = -C h(y) Y(y).$$
 (3D.10)

Cette méthode peut être généralisée à un plus grand nombre de variables.

Chapitre 4

Principes de la mécanique quantique

4.1 Introduction

Dans le chapitre 2, nous avons vu les principales idées et expériences qui ont permis la découverte de la mécanique quantique. Dans le chapitre 3, nous avons présenté l'équation de Schrödinger qui décrit une onde associée à toute particule. Nous allons à présent énoncer les principes de base de la physique quantique. Ces principes peuvent très bien être étudiés sans faire référence aux deux chapitres précédents dont le but est seulement d'introduire progressivement certaines notions.

Les principes de la mécanique quantique sont énoncés dans un certain nombre de *postulats*. Le nombre et la forme des postulats peuvent varier d'un auteur à l'autre mais leur contenu décrit un certain nombre d'hypothèses physiques qui, elles, varient peu. Les postulats établissent un lien entre des expériences concrètes et une théorie mathématique abstraite. Lorsqu'ils sont bien définis, une description mathématique de la physique devient possible. La validité des postulats est établie par la qualité des résultats obtenus avec cette description par comparaison avec les résultats d'observations expérimentales du phénomène étudié.

Le but de la mécanique quantique est d'expliquer ou de prévoir l'évolution au cours du temps d'un système physique, telle qu'elle est observée expérimentalement. Les postulats doivent donc préciser

- (1) l'état du système physique,
- (2) les résultats de *mesures* effectuées sur ce système,
- (3) l'évolution du système.

L'aspect surprenant de la mécanique quantique, qui n'a pas encore été mentionné dans ce cours, est le *caractère probabiliste* de cette théorie. Les résultats de mesures sont présentés sous forme d'un ensemble de possibilités, assorties de probabilités d'obtenir chacune des valeurs possibles. Cette situation est radicalement différente de la mécanique classique où l'évolution d'un système est complètement déterminée.

Avant de définir les postulats, nous allons faire quelques rappels mathématiques.

4.2 Propriétés mathématiques

Nous allons travailler principalement dans l'espace $L^2(\mathbb{R}^3)$ des fonctions de carré sommable. Pour certaines propriétés, nous considérons le sous-espace des fonctions dérivables deux fois, $L^2(\mathbb{R}^3) \cap C^2(\mathbb{R}^3)$. D'autres propriétés font intervenir des fonctions bornées de $C^2(\mathbb{R}^3)$. Nous supposons toujours ci-dessous que les fonctions appartiennent à l'espace approprié à chaque propriété.

Le produit scalaire de deux fonctions est défini par

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int \phi^{\star}(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r}.$$
(4.1)

Comme les fonctions considérées sont complexes, le produit scalaire fait intervenir le conjugué complexe de la fonction ϕ . La notation $\langle \phi | \psi \rangle$ pour le produit scalaire est due à Paul Dirac. Nous n'entrerons pas ici dans le détail de la définition complète de la notation de Dirac (voir le cours de Mécanique Quantique I) mais on observe que la formule (4.1) peut être retrouvée en utilisant les correspondances

$$\begin{array}{ll} |\psi\rangle & \to & \psi(\vec{r}), \\ \langle\phi| & \to & \int d\vec{r} \; \phi^{\star}(\vec{r}). \end{array}$$

$$\tag{4.2}$$

Remarquons que la barre verticale n'est notée qu'une fois dans (4.1). Le produit scalaire vérifie la propriété

$$\langle \phi | \psi \rangle = \langle \psi | \phi \rangle^{\star}. \tag{4.3}$$

D'autres expressions utilisant les règles (4.2) apparaîtront plus loin.

Les fonctions d'onde physiques sont de carré sommable, c'est-à-dire possèdent une norme définie par

$$||\psi|| = \langle \psi |\psi \rangle^{1/2} = \left[\int |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} \right]^{1/2} < \infty.$$
 (4.4)

Lorsqu'une fonction est de carré sommable, il est souvent utile de la normer de façon à avoir $||\psi|| = 1$. Lorsque $\langle \phi | \psi \rangle = 0$, les fonctions d'onde ϕ et ψ sont orthogonales. Si en plus $\langle \phi | \phi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle = 1$, elles sont orthonormées. Dans certaines situations physiques, nous rencontrerons aussi parfois des fonctions intéressantes comme l'onde plane de l'équation (3.11), qui ne sont pas de carré sommable.

Un opérateur A transforme une fonction en une autre

$$\phi(\vec{r}) = A\psi(\vec{r}). \tag{4.5}$$

Nous supposons dans la suite que la fonction $\psi(\vec{r})$ est suffisamment régulière pour que (4.5) ait un sens quel que soit \vec{r} . En fait, en physique quantique, tous les opérateurs sont des *opérateurs linéaires* qui vérifient la propriété

$$A[\lambda_1\psi_1(\vec{r}) + \lambda_2\psi_2(\vec{r})] = \lambda_1 A\psi_1(\vec{r}) + \lambda_2 A\psi_2(\vec{r}), \qquad (4.6)$$

où λ_1 et λ_2 sont des nombres complexes arbitraires.

Une fonction propre $u_a(\vec{r})$ de l'opérateur A est une fonction non nulle telle que $Au_a(\vec{r})$ est proportionnel à $u_a(\vec{r})$ pour tout \vec{r} ,

$$Au_a(\vec{r}) = au_a(\vec{r}). \tag{4.7}$$

Le coefficient de proportionnalité a est la valeur propre correspondante. En algèbre, une relation semblable à (4.7) définit les vecteurs propres et les valeurs propres d'une matrice carrée. Vérifier si une fonction donnée $\varphi(\vec{r})$ est une fonction propre de l'opérateur A est facile : on calcule $A\varphi(\vec{r})$ et on compare le résultat à $\varphi(\vec{r})$. Si $\varphi(\vec{r})$ est fonction propre, la valeur propre est donc tout simplement la constante $A\varphi(\vec{r})/\varphi(\vec{r})$. Par contre, trouver toutes les fonctions propres d'un opérateur A donné est un problème difficile.

Lorsque toutes les fonctions propres u_a associées à une valeur propre a sont proportionnelles, cette valeur propre est non dégénérée. Dans le cas contraire, le valeur propre est dégénérée. Il existe alors au moins deux fonctions linéairement indépendantes qui vérifient (4.7) pour une même valeur de a. À cause de la propriété de linéarité (4.6), toute combinaison linéaire de ces fonctions propres est aussi une fonction propre de Acorrespondant à le même valeur propre. L'espace vectoriel des fonctions propres associées à une même valeur propre est le sous-espace propre de cette valeur propre. La dimension de ce sous-espace est le degré de dégénérescence (ou la dégénérescence) de cette valeur propre.

L'ensemble des valeurs propres d'un opérateur A constitue le *spectre* de cet opérateur. Les valeurs propres isolées sont appelées *discrètes*. Les autres sont des valeurs propres *continues*. Le spectre d'un opérateur peut contenir, soit rien que des valeurs propres discrètes (spectre discret), soit rien que des valeurs propres continues (spectre continu), soit un mélange des deux.

Un opérateur *hermitique* vérifie la propriété

$$\int \phi^{\star}(\vec{r}) A\psi(\vec{r}) d\vec{r} = \left[\int \psi^{\star}(\vec{r}) A\phi(\vec{r}) d\vec{r} \right]^{\star}, \qquad (4.8)$$

quelles que soient les fonctions ϕ et ψ de l'espace des fonctions d'onde. Le membre de gauche de (4.8) contient le produit scalaire de $A\psi(\vec{r})$ avec $\phi(\vec{r})$. En utilisant les règles (4.2) de Dirac, la définition (4.8) peut s'écrire plus simplement

$$\langle \phi | A | \psi \rangle = \langle \psi | A | \phi \rangle^{\star}. \tag{4.9}$$

Dans le cas particulier où $\phi = \psi$, la relation (4.9) montre que

$$\langle \psi | A | \psi \rangle = \int \psi^{\star}(\vec{r}) A \psi(\vec{r}) d\vec{r} = \langle \psi | A | \psi \rangle^{\star}$$
(4.10)

est réel lorsque A est hermitique. Réciproquement, on peut montrer que le fait que $\langle \psi | A | \psi \rangle$ soit réel pour tout ψ implique que A est hermitique.

Les valeurs propres et fonctions propres d'un opérateur hermitique possèdent deux propriétés importantes (voir l'annexe 4A).

(1) Les valeurs propres d'un opérateur hermitique sont réelles.

(2) Les vecteurs propres d'un opérateur hermitique correspondant à des valeurs propres différentes sont orthogonaux.

Une observable est un opérateur hermitique dont les fonctions propres forment un ensemble complet. Par ensemble complet, on entend que toute fonction de l'espace $L^2(\mathbb{R}^3)$ possède un développement de Fourier sur la base constituée par ces fonctions propres. Les observables jouent un rôle central en physique quantique. Tous les opérateurs hermitiques ne sont pas des observables mais les principaux opérateurs hermitiques possédant un sens physique que nous rencontrerons sont des observables. Nous l'admettrons sans démonstration.

Deux observables A et B peuvent posséder un même ensemble complet de fonctions propres u_{ab} . Ces fonctions propres vérifient

$$Au_{ab}(\vec{r}) = au_{ab}(\vec{r}),$$

$$Bu_{ab}(\vec{r}) = bu_{ab}(\vec{r}).$$
(4.11)

En appliquant (4.11) de façon répétée, on obtient

$$(AB - BA)u_{ab}(\vec{r}) = (Ab - Ba)u_{ab}(\vec{r}) = (ab - ba)u_{ab}(\vec{r}) = 0.$$
(4.12)

Comme (4.12) est vrai pour toutes les fonctions d'un ensemble complet, cette propriété est vérifiée par toutes les fonctions de l'espace et on peut écrire

$$AB - BA = 0. \tag{4.13}$$

Des observables qui possèdent un ensemble complet de fonctions propres communes *commutent*.

Réciproquement, on peut démontrer que des observables qui commutent possèdent un ensemble complet de fonctions propres communes. La démonstration est simple si aucune valeur propre d'une des observables (disons B) n'est dégénérée. Si $u_b(\vec{r})$ est la fonction propre de B correspondant à la valeur propre b, on peut écrire

$$B(Au_b) = BAu_b = ABu_b = Abu_b = b(Au_b)$$

$$(4.14)$$

puisque A et B commutent. La fonction Au_b est fonction propre de B. Comme la valeur propre b n'est pas dégénérée, Au_b doit être proportionnel à u_b et $u_b(\vec{r})$ est donc aussi fonction propre de A. Cette propriété reste vraie quel que soit le nombre d'observables.

On appelle *commutateur* des opérateurs A et B, l'opérateur [A, B] défini par

$$[A,B] = AB - BA. \tag{4.15}$$

La relation (4.13) s'écrit alors

$$[A, B] = 0. (4.16)$$

Tant que la relation (4.16) n'a pas été démontrée, il faut supposer que AB n'est pas égal à BA.

4.3 Postulat sur l'état d'un système

Pour simplifier la présentation, nous nous limitons ici au cas d'une seule particule. Le cas d'un nombre quelconque de particules est considéré au chapitre 7.

L'état d'un système constitué d'une particule à un instant donné se réduit en mécanique classique à préciser la position de cette particule à cet instant, ainsi que sa vitesse (ou son impulsion). Il en va tout différemment en physique quantique! L'état de ce système est donné par le postulat suivant.

Postulat I (Etat d'un système) :

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

Le concept radicalement différent de la physique classique est que la position de la particule n'est pas déterminée avec précision. Nous sommes seulement capables de calculer une probabilité de trouver la particule dans une certaine région D de l'espace.

La probabilité de présence $\mathcal{P}(D,t)$ de la particule dans le domaine D à l'instant t est donnée par

$$\mathcal{P}(D,t) = \int_D |\psi(\vec{r},t)|^2 d\vec{r}.$$
(4.17)

Cette notion doit être interprétée de la façon suivante. À un instant t, on prépare un nombre N de systèmes identiques dans le même état, c'est-à-dire avec la même fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$. Pour chacun d'entre eux, on détermine si la particule est dans le domaine D. Le nombre de systèmes pour lesquels la particule est effectivement dans D est noté n(D, t). La probabilité de présence expérimentale $\mathcal{P}_{\exp}(D, t)$ est alors reliée à ces mesures par

$$\mathcal{P}_{\exp}(D,t) = \lim_{N \to \infty} \frac{n(D,t)}{N}.$$
(4.18)

En pratique, on n'effectue évidemment jamais une infinité de mesures et on doit se contenter de la relation approchée

$$\mathcal{P}_{\exp}(D,t) \approx \frac{n(D,t)}{N},$$
(4.19)

si N est suffisamment grand.

Nous pouvons à présent revenir à la notion de *densité de probabilité de présence* rencontrée dans le postulat I, définie par

$$\rho(\vec{r},t) = |\psi(\vec{r},t)|^2. \tag{4.20}$$

Lorsque l'on considère un domaine D infinitésimal représenté par

$$d\vec{r} = dxdydz,\tag{4.21}$$

le théorème de la moyenne appliqué à l'intégrale de (4.17) nous donne

$$\mathcal{P}(d\vec{r},t) = \rho(\vec{r},t)d\vec{r}.$$
(4.22)

La densité de probabilité (4.20) est donc la probabilité par unité de volume de trouver la particule au voisinage du point \vec{r} . L'évolution de la densité de probabilité au cours du temps implique l'existence d'un courant associé, appelé *courant de probabilité* (voir l'annexe 4B). Comme la particule est inévitablement quelque part dans l'espace, la probabilité de présence totale sur tout l'espace doit valoir 1,

$$\mathcal{P}(\mathbb{R}^3, t) = 1, \tag{4.23}$$

ce qui impose

$$||\psi||^{2} = \int |\psi(\vec{r},t)|^{2} d\vec{r} = \int \rho(\vec{r},t) d\vec{r} = 1.$$
(4.24)

La fonction d'onde doit être *normée* pour vérifier le postulat I. Cette condition explique pourquoi on travaille dans l'espace des fonctions de carré sommable. Si la condition (4.24) est vérifiée à l'instant initial, elle reste vérifiée à tout instant ultérieur (annexe 4B).

Puisque $|\psi|^2$ est une densité de probabilité, on dit que la fonction d'onde ψ est une amplitude de probabilité. Cette amplitude est complexe. Le sens physique de la fonction d'onde se précise donc. La particule ne peut se trouver que dans des régions de l'espace où la fonction d'onde ψ n'est pas nulle. Si l'on effectue une seule mesure (N = 1) sur un système dont la fonction d'onde est $\psi(\vec{r}, t)$, on peut trouver la particule en n'importe quel endroit de l'espace où $\psi \neq 0$. Cependant les régions les plus probables sont celles où $|\psi|^2$ atteint ses plus grandes valeurs.

4.4 Postulats sur les mesures

L'information fournie par la fonction d'onde est complète. Elle permet de prévoir tous les résultats possibles de différentes mesures effectuées sur le système. Comme pour la mesure de la position exprimée par le postulat I, les résultats des autres mesures ont aussi un caractère probabiliste. Les postulats de la mesure présentés ci-dessous sont ici découpés en quatre parties qui précisent respectivement la description des mesures possibles (II), les résultats possibles de ces mesures (III), les probabilités de ces résultats (IV) et l'état du système après chaque mesure (V).

Les grandeurs physiques mesurables sont précisées par le postulat II.

Postulat II (Description des grandeurs physiques) : Une grandeur physique mesurable est décrite par une observable.

Il faut bien faire la différence entre "grandeur physique", ce que l'on peut mesurer avec un appareillage lors d'une expérience, et "observable", un objet mathématique dont le nom peut prêter à confusion.

Ce postulat établit un lien entre une notion physique, une grandeur qui peut être mesurée, et une notion mathématique, un opérateur d'un type spécial défini au §4.2. Nous avons rencontré au §3.3 des opérateurs qui sont reliés à des grandeurs physiques. Ces opérateurs sont en fait des observables (voir l'annexe 4A) : l'impulsion \vec{p} [éq. (3.21)] et l'hamiltonien H [éq. (3.24)]. La coordonnée \vec{r} de la particule est aussi une observable.

Il nous faut à présent préciser comment un opérateur de type observable peut fournir le résultat d'une mesure.

Postulat III (Mesure d'une grandeur physique) :

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

Ce postulat nous conduit à une particularité fondamentale de la physique quantique. Si l'observable ne possède que des valeurs propres discrètes (§4.2), seules ces valeurslà pourront être obtenues. Il apparaît alors l'idée de *quantification* des résultats des mesures. Par exemple, un atome d'hydrogène, un système lié constitué d'un proton et d'un électron, ne pourra exister qu'à des énergies bien précises (voir le §2.1 et le chapitre 7).

Notons ici un point important : les résultats de mesures sont toujours des nombres réels¹. Une observable est un opérateur hermitique. Toutes ses valeurs propres sont donc réelles (§4.2 et annexe 4A), ce qui est une propriété indispensable quand on interprète chaque valeur propre comme le résultat possible d'une mesure.

En général, une observable possède plusieurs, et même une infinité, de valeurs propres. Le postulat III doit être complété par une information précisant quel résultat peut être obtenu.

Postulat IV (Probabilité d'un résultat) :

On mesure une grandeur physique décrite par l'observable A sur un système dont la fonction d'onde est $\psi(\vec{r},t)$. La probabilité d'obtenir comme résultat de la mesure la valeur propre a de l'observable A est donnée par²

$$\mathcal{P}(a,t) = |\langle u_a | \psi \rangle|^2, \tag{4.25}$$

où $u_a(\vec{r})$ est la fonction propre normée de A correspondant à la valeur propre a.

Bien que le produit scalaire $\langle u_a | \psi \rangle$ puisse être complexe, la probabilité $\mathcal{P}(a, t)$ est bien un nombre réel positif.

Comme on pouvait s'y attendre vu l'interprétation physique de la fonction d'onde, le résultat de la mesure des autres propriétés du système n'est en général pas plus certain qu'une mesure de la position de la particule. Ici aussi, chaque résultat possible peut être obtenu avec une certaine probabilité. La cohérence de ce postulat avec la définition d'une probabilité implique

$$\sum_{a} \mathcal{P}(a,t) = 1. \tag{4.26}$$

Cette condition est réalisée automatiquement pour une observable. En effet, les fonctions propres de A constituent une base et la fonction d'onde ψ peut donc être développée sur cette base,

$$\psi = \sum_{a} C_a u_a. \tag{4.27}$$

Les fonctions u_a sont orthogonales (§4.2) et normées, ce qui s'écrit

$$\langle u_a | u_{a'} \rangle = \delta_{aa'} \tag{4.28}$$

^{1.} En fait, ce sont même toujours des nombres rationnels puisqu'une mesure ne fournit jamais qu'un nombre fini de décimales de la grandeur mesurée.

^{2.} Nous supposons pour simplifier que toutes les valeurs propres sont discrètes et non dégénérées.

en utilisant le symbole de Kronecker. Les *coefficients de Fourier* C_a sont donc donnés par

$$C_a = \langle u_a | \psi \rangle. \tag{4.29}$$

Comme la fonction ψ est normée, on a

$$I = \langle \psi | \psi \rangle$$

= $\sum_{aa'} C_a^* C_{a'} \langle u_a | u_{a'} \rangle$
= $\sum_a |C_a|^2.$ (4.30)

Nous pouvons écrire (4.25) sous la forme équivalente

$$\mathcal{P}(a,t) = |C_a|^2. \tag{4.31}$$

La relation (4.26) est donc une conséquence de (4.30). Nous voyons pourquoi A doit être une observable : ses valeurs propres doivent être réelles et la somme des probabilités déduites de ses fonctions propres doit valoir 1.

Lorsque les valeurs propres sont dégénérées, ou lorsque A possède des valeurs propres continues, les principes de ce que nous venons de voir restent valables mais les relations (4.25) et (4.26) doivent être généralisées.

Il reste à définir la situation après une mesure.

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

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

$$\psi(\vec{r},t) = u_a(\vec{r}). \tag{4.32}$$

La conséquence principale de (4.32) est que si l'on recommence la mesure immédiatement, le résultat de la mesure est *reproductible*. En effet, la nouvelle probabilité d'obtenir le même résultat *a* est d'après (4.25),

$$\widetilde{\mathcal{P}}(a,t) = |\langle u_a | \widetilde{\psi} \rangle|^2 = 1.$$
(4.33)

La probabilité de tout autre résultat est nulle à cause de l'orthogonalité (4.28) des fonctions propres de A. Le postulat V semble donc tout-à-fait logique mais il pose quand même certaines difficultés d'interprétation. La fonction d'onde initiale est modifiée et son contenu physique est perdu. Le changement décrit par (4.32) est *irréversible*.

4.5 Postulat d'évolution

Les postulats qui précèdent caractérisent le système étudié à un instant t donné et les mesures que l'on peut effectuer à cet instant. Le postulat suivant fournit l'évolution du système au cours du temps. Postulat VI (Evolution du système) :

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

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = H\psi, \qquad (4.34)$$

où H est l'observable associée à l'énergie du système.

Ce postulat semble être une répétition de l'équation (3.23). Il est en fait beaucoup plus général. En écrivant l'équation (4.34), nous postulons que H existe toujours mais il se peut que nous ne connaissions pas son expression ou que nous n'en ayons qu'une approximation. Nous verrons aux chapitres 7 et 8 que l'hamiltonien de l'atome d'hydrogène a plusieurs fois été corrigé et amélioré. Il pourrait éventuellement l'être encore dans le futur suite à de nouvelles découvertes. La recherche de la "bonne" forme d'un hamiltonien se fait par comparaison des résultats de l'équation de Schrödinger avec l'expérience.

L'équation (4.34) est une équation différentielle du premier ordre vis-à-vis du temps. Il suffit donc de choisir une fonction d'onde initiale à un instant donné pour en déduire la fonction d'onde, et donc toute l'information possible sur le système, aux instants ultérieurs. L'évolution du système est entièrement dictée par les conditions initiales. Selon les postulats précédents, l'information obtenue sera à tout instant de nature probabiliste.

Comme au §3.4, lorsque H ne dépend pas du temps, nous pouvons déduire de l'équation de Schrödinger dépendant du temps (4.34) une équation de Schrödinger stationnaire,

$$H\varphi = E\varphi. \tag{4.35}$$

Le problème à résoudre est alors de rechercher les valeurs propres et fonctions propres de l'opérateur H. La connaissance de toutes les solutions de (4.35) permet, lorsque Hne dépend pas du temps, de construire la solution de l'équation (4.34) qui satisfait les conditions initiales choisies.

Un exemple de résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps est donné à l'annexe 4C. Cet exemple correspond au cas particulier où le potentiel ne dépend pas du temps. Quand le potentiel dépend du temps, une résolution exacte n'est en général pas possible.

4.6 Règle de correspondance

Il existe une règle simple pour trouver une observable H à partir de la mécanique classique. Cette règle fournit aussi les formes quantiques de plusieurs autres observables importantes.

Commençons par l'observable \vec{p} pour laquelle nous adoptons la forme (3.21),

$$\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}.\tag{4.36}$$

En effet, cette expression permet de retrouver la forme correcte de l'équation de Schrödinger dans des cas simples (chapitre 3). Nous postulons ici que la forme (4.36) est tout-à-fait générale.

L'observable d'impulsion \vec{p} ne commute pas avec l'observable de position \vec{r} . Calculons le commutateur de leurs composantes dans la direction x,

$$[x, p_x] f(x, y, z) = (xp_x - p_x x) f(x, y, z)$$
$$= -i\hbar \left\{ x \frac{\partial f}{\partial x} - \frac{\partial (xf)}{\partial x} \right\}$$
$$= +i\hbar f(x, y, z),$$

quelle que soit la fonction dérivable f. On peut donc écrire dans l'espace où nous travaillons,

$$[x, p_x] = i\hbar. \tag{4.37}$$

On obtient évidemment des relations analogues dans les directions y et z. On calcule facilement le commutateur

$$[x, p_y] = 0 (4.38)$$

et les autres commutateurs similaires. Toutes ces relations peuvent être résumées en utilisant les notations $\vec{r} = (x, y, z) = (x_1, x_2, x_3)$ et $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z) = (p_1, p_2, p_3)$ sous la forme compacte

$$[x_j, p_k] = i\hbar\delta_{jk},\tag{4.39}$$

avec j et k variant de 1 à 3.

En mécanique quantique, la manipulation des opérateurs doit être effectuée avec prudence puisque le *produit d'opérateurs n'est en général pas commutatif.* La règle mentionnée au début de ce paragraphe doit donc tenir compte de cette différence fondamentale avec la mécanique classique.

Règle de correspondance :

L'observable $A(\vec{r}, \vec{p}, t)$ qui décrit une grandeur physique définie en mécanique classique s'obtient en utilisant la relation $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$ dans l'expression classique après avoir convenablement symétrisé cette expression classique.

À titre d'exemple, considérons l'expression classique

$$\vec{r} \cdot \vec{p} \tag{4.40}$$

et recherchons l'opérateur quantique correspondant. D'après la règle ci-dessus, nous ne pouvons remplacer \vec{p} par $-i\hbar\vec{\nabla}$ qu'après avoir écrit (4.40) sous la forme équivalente

$$\frac{1}{2}(\vec{r}\cdot\vec{p}+\vec{p}\cdot\vec{r}). \tag{4.41}$$

En physique classique, rien ne distingue (4.40) de (4.41). En physique quantique, seule l'expression (4.41) est correcte. Elle peut encore s'écrire

$$-\frac{1}{2}i\hbar\left(\vec{r}\cdot\vec{\nabla}+\vec{\nabla}\cdot\vec{r}\right).\tag{4.42}$$

Sous la forme (4.42), il est clair que l'ordre des opérateurs ne peut être modifié.

L'exemple ci-dessus est simple et conduit à une solution unique. On peut en imaginer d'autres où plusieurs formes symétrisées sont possibles. Nous ne rencontrerons pas ces cas en pratique, mais leur existence peut sembler inquiétante. Elle indique une validité limitée de la règle de correspondance. En fait, cette situation est compréhensible. La théorie fondamentale est la mécanique quantique. Sous certaines conditions, elle tend vers une approximation que nous appelons la mécanique classique. La règle de correspondance est une "recette" pour retrouver une observable à partir d'une limite valable dans des circonstances particulières. Il est clair que cette procédure risque de ne pas fonctionner dans des cas compliqués. Elle risque aussi de ne nous donner souvent qu'une approximation d'une observable compliquée. En pratique, cette règle fonctionne très bien pour la plupart des observables qui ont une forme simple (comme le moment cinétique orbital discuté au chapitre 6). Elle donne aussi une bonne première approximation des observables de type hamiltonien. Des effets plus fins qui n'ont pas d'équivalent classique comme ceux liés au spin qui sont discutés au chapitre 8 ne peuvent pas être obtenus par cette règle.

La règle de correspondance a pour conséquence que l'on retrouve la mécanique classique comme limite de la mécanique quantique.

4.7 Principe de superposition

Toute l'information sur un système physique est contenue dans sa fonction d'onde qui est une solution d'une équation aux dérivées partielles linéaire et homogène. Toute combinaison linéaire de solutions de cette équation est aussi une solution. Cette propriété mathématique énoncée en termes physiques devient le *principe de superposition*.

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

Ce principe est une conséquence logique du formalisme mathématique de la mécanique quantique mais ses conséquences physiques sont peu intuitives et parfois étonnantes. Elles font encore actuellement l'objet de discussions et de spéculations (voit l'annexe 4D).

Considérons deux fonctions propres de H d'énergies différentes que nous appellons φ_1 et φ_2 . Elles sont définies par

$$H\varphi_j(\vec{r}) = E_j\varphi_j(\vec{r}). \tag{4.43}$$

(ce ne sont pas nécessairement les deux fonctions propres d'énergies les plus basses). D'après (4.20), les fonctions d'onde φ_1 et φ_2 définies par (4.43) correspondent à des densités de probabilité de présence

$$\rho_1(\vec{r}) = |\varphi_1(\vec{r})|^2 \tag{4.44}$$

et

$$\rho_2(\vec{r}) = |\varphi_2(\vec{r})|^2. \tag{4.45}$$

À un instant donné, on prépare un état dont la fonction d'onde est

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(\vec{r}) + \varphi_2(\vec{r})]. \tag{4.46}$$

Comme $\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = 0$, cette fonction d'onde est normée

$$\begin{aligned} \langle \psi(\vec{r}) | \psi(\vec{r}) \rangle &= \frac{1}{2} \langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle + \frac{1}{2} \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle + \frac{1}{2} \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle + \frac{1}{2} \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle \\ &= \frac{1}{2} (\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle + \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle) \\ &= 1. \end{aligned}$$

Quelle est l'interprétation physique de (4.46)? Si nous utilisons les postulats, nous obtenons pour une mesure de l'énergie les résultats suivants. D'après le postulat III, les seuls résultats possibles sont les valeurs propres de H, c'est-à-dire les énergies E_j . La probabilité d'obtenir E_1 est, d'après le postulat IV,

$$\mathcal{P}(E_1) = |\langle \varphi_1(\vec{r}) | \psi(\vec{r}) \rangle|^2 = \frac{1}{2}.$$
(4.47)

On trouve le même résultat pour $\mathcal{P}(E_2)$ et les autres probabilités $\mathcal{P}(E_j)$ sont toutes nulles. Nous pouvons donc interpréter la fonction d'onde (4.46) comme décrivant un état "à moitié φ_1 et à moitié φ_2 ". Calculons la densité de probabilité correspondante en utilisant (4.44) et (4.45),

$$\begin{aligned}
\rho(\vec{r}) &= \psi^{\star}(\vec{r})\psi(\vec{r}) \\
&= \frac{1}{2}|\varphi_{1}(\vec{r})|^{2} + \frac{1}{2}|\varphi_{2}(\vec{r})|^{2} + \frac{1}{2}[\varphi_{1}^{\star}(\vec{r})\varphi_{2}(\vec{r}) + \varphi_{1}(\vec{r})\varphi_{2}^{\star}(\vec{r})] \\
&= \frac{1}{2}\rho_{1}(\vec{r}) + \frac{1}{2}\rho_{2}(\vec{r}) + \operatorname{Re}\,\varphi_{1}^{\star}(\vec{r})\varphi_{2}(\vec{r}),
\end{aligned} \tag{4.48}$$

c'est-à-dire

$$\rho(\vec{r}) \neq \frac{1}{2} [\rho_1(\vec{r}) + \rho_2(\vec{r})]. \tag{4.49}$$

La relation (4.49) exprime toute la difficulté du principe de superposition. Bien que l'état soit "à moitié φ_1 et à moitié φ_2 ", la densité de probabilité correspondante n'est pas la demi-somme des deux densités de probabilité des composantes de $\psi(\vec{r})$. Un terme supplémentaire apparaît qui dépend des deux fonctions complexes φ_1 et φ_2 et, en particulier, de leurs phases. Ce terme représente l'interférence entre les deux composantes de (4.46). Il existe parce que l'on somme des amplitudes de probabilité (§4.3) et non des probabilités. Les deux états dans ψ sont dits *enchevêtrés*.

Le principe de superposition est vérifié par de nombreuses expériences (voir le §2.4 par exemple). Il conduit à interpréter la fonction d'onde comme une onde immatérielle qui correspond à une amplitude de probabilité. Cette interprétation due à Max Born et développée par les physiciens de Copenhague autour de Bohr permet d'expliquer toutes les expériences réalisées à l'heure actuelle. Son caractère probabiliste fait qu'elle n'est pas acceptée par tous les physiciens. Certains tentent de poursuivre l'idée de de Broglie et de démontrer qu'une onde réelle, appelée onde-guide, accompagne chaque particule. La différence avec l'interprétation de Copenhague serait le caractère plus concret de cette onde ³. Comme les prédictions des deux interprétations doivent être les mêmes pour concorder avec toutes les expériences connues, le problème de la nature physique précise de cette onde est secondaire vis-à-vis de l'extraordinaire efficacité de la mécanique quantique.

^{3.} Il a été prouvé expérimentalement que l'onde accompagnant une particule doit de toute façon posséder une propriété assez bizarre, appelée non localité, qui la fait dépendre des positions d'autres particules avec lesquelles la particule étudiée a interagi dans le passé mais avec lesquelles elle n'interagit plus.

Les conséquences physiques des propriétés de superpositions d'états n'ont jamais cessé de stimuler l'imagination des physiciens. Des exemples et des applications possibles en sont donnés à l'annexe 4D.

4.8 Relations d'incertitude de Heisenberg

Le caractère probabiliste de la physique quantique est bien mis en évidence par les fameuses *relations d'incertitude* dues à Werner Heisenberg. Ces relations sont une conséquence mathématique des postulats et sont donc une propriété naturelle de la physique quantique. Une notion plus générale appelée "principe d'incertitude" est beaucoup moins précise et ne sera pas discutée ici. Elle doit sa célébrité à son appellation assez mystérieuse.

Avant d'établir les relations d'incertitude, nous allons introduire quelques définitions, en commençant par la notion de valeur moyenne. Pour simplifier l'écriture, nous nous intéressons seulement aux solutions de l'équation de Schrödinger stationnaire. D'après le postulat I, la densité de probabilité $\rho(\vec{r})$ de trouver une particule en un point \vec{r} de l'espace est définie par (4.20) pour une fonction d'onde stationnaire $\psi(\vec{r})$ donnée. La valeur moyenne de la composante x de \vec{r} par exemple est obtenue en pondérant xpar la densité de probabilité de présence

$$\langle x \rangle_{\psi} = \int x \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \int x |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} = \int \psi^{\star}(\vec{r}) x \psi(\vec{r}) d\vec{r}.$$
 (4.50)

Comment peut-on définir de façon analogue la valeur moyenne de la composante p_x de l'impulsion \vec{p} ? En s'inspirant de la dernière ligne de (4.50), on obtient l'expression réelle

$$\langle p_x \rangle_{\psi} = \int \psi^*(\vec{r}) p_x \psi(\vec{r}) d\vec{r}.$$
(4.51)

En effet, l'intégrale dans le membre de droite de (4.51) est réelle puisque p_x est hermitique [éq. (4.10) et annexe 4A].

Introduisons une définition plus générale. La valeur moyenne d'une observable A pour un état de fonction d'onde $\psi(\vec{r})$ donnée est définie par

$$\langle A \rangle_{\psi} = \langle \psi | A | \psi \rangle = \int \psi^{\star}(\vec{r}) A \psi(\vec{r}) \, d\vec{r}.$$
(4.52)

On peut montrer (voir l'annexe 4E) que cette expression peut s'écrire sous la forme

$$\langle A \rangle_{\psi} = \sum_{a} a \mathcal{P}(a),$$
 (4.53)

Dans cette expression apparaissent les différents résultats a qui peuvent être obtenus lors de mesures sur l'observable A (postulat III). Chacun de ces résultats est pondéré par la probabilité correspondante donnée par le postulat IV. La grandeur $\langle A \rangle_{\psi}$ est donc bien la moyenne statistique d'un nombre suffisamment grand de mesures effectuées sur l'observable A. Comme pour toute variable aléatoire, la notion de valeur moyenne est utilement complétée par celle d'écart quadratique moyen. L'écart quadratique moyen associé à l'observable A ou l'*incertitude* sur A est défini par

$$(\Delta A)_{\psi} = \langle (A - \langle A \rangle_{\psi})^2 \rangle_{\psi}^{1/2}. \tag{4.54}$$

C'est la racine carrée de la moyenne des carrés des écarts des mesures par rapport à leur moyenne. L'appellation "incertitude" est assez ambigüe puisque (4.54) est une grandeur statistique bien définie.

Considérons les deux observables x et p_x . Il existe une relation entre les écarts quadratiques moyens de mesures effectuées sur ces observables avec des systèmes qui sont tous dans un même état physique décrit par la fonction d'onde (normée) ψ . L'inégalité démontrée dans l'annexe 4F,

$$(\Delta x)_{\psi} \ (\Delta p_x)_{\psi} \ge \frac{1}{2}\hbar,\tag{4.55}$$

est appelée relation d'incertitude entre la position et l'impulsion. La relation (4.55) exprime que le produit des écarts quadratiques moyens des mesures de position et d'impulsion dans la même direction x ne peut descendre en dessous de la valeur $\frac{1}{2}\hbar$, quelle que soit la fonction d'onde ψ donnée. Chacune des incertitudes $(\Delta x)_{\psi}$ ou $(\Delta p_x)_{\psi}$ peut être rendue très petite (mais pas nulle) en choisissant un état physique de fonction d'onde appropriée mais l'autre incertitude $(\Delta p_x)_{\psi}$ ou $(\Delta x)_{\psi}$ est alors très grande. Un exemple est décrit à l'annexe 3B.

Des observables qui vérifient

$$[A, B] = i\hbar \tag{4.56}$$

sont dites *conjuguées canoniquement*. Pour des observables conjuguées canoniquement, on obtient la relation

$$(\Delta A)_{\psi} \ (\Delta B)_{\psi} \ge \frac{1}{2}\hbar \tag{4.57}$$

à partir de l'équation (4F.5). Cette relation n'a rien à voir avec une imprécision des mesures ou avec des erreurs expérimentales. Elle exprime l'*impossibilité* de réaliser un état physique pour lequel les deux incertitudes sont simultanément très petites. Par exemple, il n'est pas possible de réaliser un état pour lequel la position de la particule est parfaitement connue mais il est possible de rendre l'incertitude sur cette position arbitrairement petite. De même, il n'est pas possible de réaliser un état dont l'impulsion est parfaitement connue mais il est possible de rendre l'incertitude sur cette impulsion arbitrairement petite. Par contre, il n'est pas possible de rendre arbitrairement petit le *produit* de ces incertitudes. Les relations d'incertitude sont entièrement dues au fait que les observables A et B ne commutent pas. La relation (4.57) peut être généralisée à des cas où le commutateur de A et B a une expression plus compliquée que (4.56).

Annexe 4A: Propriétés des opérateurs hermitiques

Les valeurs propres d'un opérateur hermitique A sont *réelles*. En effet, soit une valeur propre a de A et la fonction propre normée u_a correspondante. En multipliant

$$Au_a = au_a \tag{4A.1}$$

par u_a^\star et en intégrant sur tout l'espace, on obtient

$$a = \langle u_a | A | u_a \rangle, \tag{4A.2}$$

qui est réel à cause de la propriété (4.10).

Des fonctions propres u_1 et u_2 d'un opérateur hermitique A, correspondant à des valeurs propres a_1 et a_2 différentes sont orthogonales. En effet, en multipliant

$$Au_1 = a_1 u_1 \tag{4A.3}$$

par u_2^\star et

$$Au_2 = a_2 u_2 \tag{4A.4}$$

par u_1^{\star} et en intégrant, on obtient

$$\langle u_2 | A | u_1 \rangle = a_1 \langle u_2 | u_1 \rangle, \tag{4A.5}$$

$$\langle u_1 | A | u_2 \rangle = a_2 \langle u_1 | u_2 \rangle. \tag{4A.6}$$

Le conjugué complexe de (4A.6) s'écrit

$$\langle u_1 | A | u_2 \rangle^\star = a_2 \langle u_1 | u_2 \rangle^\star.$$

en utilisant le fait que a_2 est réel. La propriété (4.8) d'un opérateur hermitique et (4.3) permettent d'écrire cette relation sous la forme

$$\langle u_2 | A | u_1 \rangle = a_2 \langle u_2 | u_1 \rangle. \tag{4A.7}$$

En soustrayant (4A.7) de (4A.5), on obtient

$$(a_1 - a_2)\langle u_2 | u_1 \rangle = 0.$$
 (4A.8)

Comme les valeurs propres sont différentes, le second facteur doit être nul,

$$\langle u_2 | u_1 \rangle = 0, \tag{4A.9}$$

ce qui établit la propriété.

Parmi les opérateurs rencontrés en physique quantique, deux des plus importants sont les observables \vec{r} et \vec{p} . Montrons que ces opérateurs sont hermitiques. Il suffit de le prouver pour chaque composante de ces opérateurs vectoriels. Par exemple, il est évident que

$$\int \phi^*(\vec{r}) x \psi(\vec{r}) d\vec{r} = \left[\int \psi^*(\vec{r}) x \phi(\vec{r}) d\vec{r} \right]^*, \qquad (4A.10)$$

ce qui prouve que x est hermitique. Il en est de même de y, de z, de \vec{r} et de toute fonction réelle $V(\vec{r})$,

$$\int \phi^{\star}(\vec{r})V(\vec{r})\psi(\vec{r})d\vec{r} = \left[\int \psi^{\star}(\vec{r})V(\vec{r})\phi(\vec{r})d\vec{r}\right]^{\star}.$$
(4A.11)

La démonstration est un peu plus longue pour les composantes de l'impulsion. En effectuant une intégration par parties, on a

$$\int \phi^{\star}(\vec{r}) p_x \psi(\vec{r}) d\vec{r} = -i\hbar \int \phi^{\star}(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial x} \psi(\vec{r}) d\vec{r}$$
$$= -i\hbar \left[\phi^{\star}(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \right]_{x \to -\infty}^{x \to +\infty} + i\hbar \int \psi(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial x} \phi^{\star}(\vec{r}) d\vec{r}.$$

Comme les fonctions ϕ et ψ sont de carré sommable, elles s'annulent à l'infini et le premier terme est nul. On a donc

$$\int \phi^{\star}(\vec{r}) p_x \psi(\vec{r}) d\vec{r} = \left[-i\hbar \int \psi^{\star}(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial x} \phi(\vec{r}) d\vec{r} \right]^{\star}$$
$$= \left[\int \psi^{\star}(\vec{r}) p_x \phi(\vec{r}) d\vec{r} \right]^{\star}, \qquad (4A.12)$$

ce qui implique que p_x est hermitique. Des démonstrations analogues pour p_y et p_z établissent que \vec{p} est hermitique.

En itérant (4A.12), on peut démontrer que p_x^2 est hermitique,

$$\int \phi^* p_x^2 \psi d\vec{r} = \int \phi^* p_x(p_x \psi) d\vec{r}$$

$$= \left[\int (p_x \psi)^* p_x \phi d\vec{r} \right]^*$$

$$= \int (p_x \phi)^* p_x \psi d\vec{r}$$

$$= \left[\int \psi^* p_x(p_x \phi) d\vec{r} \right]^*$$

$$= \left[\int \psi^* p_x^2 \phi d\vec{r} \right]^*. \quad (4A.13)$$

Il en est de même de p_y^2 , de p_z^2 et de p^2 . L'énergie cinétique $p^2/2m$ est donc également hermitique.

L'hamiltonien

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}, t)$$
 (4A.14)

où V est une fonction réelle est donc aussi hermitique.

Annexe 4B: Courant de probabilité

Lorsque la densité d'un fluide peut varier au cours du temps, il se produit des courants au sein de ce fluide. Il en est de même pour la densité de probabilité. Nous allons exprimer sa variation dans une équation de continuité qui fait intervenir un courant.

Pour simplifier le calcul, revenons au cas à une dimension. La dérivée par rapport au temps de la densité de probabilité est

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(x,t) = \left[\frac{\partial}{\partial t}\psi^{\star}(x,t)\right]\psi(x,t) + \psi^{\star}(x,t)\left[\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t)\right].$$
(4B.1)

En utilisant l'équation de Schrödinger (3.15) et l'équation complexe conjuguée, on obtient

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar} (H\psi)^* \psi + \frac{1}{i\hbar} \psi^* (H\psi).$$
(4B.2)

Après simplification des termes contenant le potentiel réel V(x), il vient

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} \psi - \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right)
= -\frac{\hbar}{2im} \frac{\partial}{\partial x} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \psi \right).$$
(4B.3)

Introduisons le courant de probabilité

$$J(x,t) = -\frac{i\hbar}{2m} \left(\psi^{\star} \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi^{\star}}{\partial x} \psi \right)$$

$$= \frac{1}{2m} \left[\psi^{\star} p_x \psi + \psi (p_x \psi)^{\star} \right]$$

$$= \frac{1}{m} \operatorname{Re} \left[\psi^{\star} (x,t) p_x \psi (x,t) \right].$$
(4B.4)

D'après (4B.3), ce courant est relié à la densité de probabilité par une équation de continuité

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(x,t) + \frac{\partial}{\partial x}J(x,t) = 0.$$
 (4B.5)

Des relations similaires apparaissent en mécanique des fluides avec un courant et une densité de matière ou en électricité avec un courant et une densité de charge mais ici le courant est un courant de probabilité. En intégrant (4B.5) sur tout l'espace, on obtient

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x,t) dx = -\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial x} J(x,t) dx = [J(x,t)]_{x=-\infty}^{x=\infty} = 0$$
(4B.6)

car ψ et donc J s'annulent à l'infini.

Les équations (4B.4) et (4B.5) se généralisent à trois dimensions sous la forme

$$\vec{J}(\vec{r},t) = \frac{1}{m} \operatorname{Re} \left[\psi^{\star}(\vec{r},t) \, \vec{p} \, \psi(\vec{r},t) \right]$$
(4B.7)

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\vec{r},t) + \text{div }\vec{J}(\vec{r},t) = 0, \qquad (4B.8)$$

comme on peut facilement le démontrer en tenant compte des deux autres dimensions. En intégrant (4B.8) sur tout l'espace et en utilisant le théorème de la divergence, on obtient la généralisation de (4B.6),

$$\frac{d}{dt}\int\rho(\vec{r},t)d\vec{r} = 0.$$
(4B.9)

Si la condition de normalisation (4.24) est vérifiée à l'instant initial, elle reste donc vérifiée à tout instant ultérieur.

 et
Annexe 4C: Résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps quand le potentiel ne dépend pas du temps

Nous allons rechercher la solution générale de l'équation de Schrödinger dépendant du temps (4.34) dans le cas où le potentiel V et donc l'opérateur H ne dépendent pas du temps,

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}).$$
 (4C.1)

Partons de l'équation de Schrödinger stationnaire (4.35) et supposons que nous puissions la résoudre, c'est-à-dire déterminer toutes les valeurs propres E_j et les fonctions propres normées φ_j de H,

$$H\varphi_j(\vec{r}) = E_j\varphi_j(\vec{r}). \tag{4C.2}$$

Pour simplifier l'écriture, nous supposons que les valeurs propres sont toutes discrètes et non dégénérées. Les fonctions propres normées de H sont donc toutes orthonormées à cause de la propriété (2) d'un opérateur hermitique (§4.2).

À partir de chaque φ_j , nous pouvons construire une solution de l'équation de Schrödinger (4.34) dépendant du temps en utilisant (3.34),

$$\psi_j(\vec{r},t) = e^{-iE_jt/\hbar} \varphi_j(\vec{r}). \tag{4C.3}$$

La solution générale de (4.34) est une combinaison linéaire de toutes les solutions ψ_j ,

$$\psi(\vec{r},t) = \sum_{j} C_j e^{-iE_j t/\hbar} \varphi_j(\vec{r}).$$
(4C.4)

On dit aussi que ψ est une superposition des ψ_i .

À l'instant initial t = 0, le système est préparé dans un état caractérisé par une certaine fonction d'onde $\psi(\vec{r}, 0)$. En principe, cette fonction d'onde peut être choisie arbitrairement. Les constantes complexes C_j sont fixées par ce choix de la fonction d'onde initiale à l'instant t = 0. Les coefficients de Fourier [éq. (4.29)] du développement de $\psi(\vec{r}, 0)$ sont donnés par

$$C_j = \langle \varphi_j(\vec{r}) | \psi(\vec{r}, 0) \rangle. \tag{4C.5}$$

Quand $\psi(\vec{r}, 0)$ est donné, on calcule les C_j par (4C.5) et on en déduit $\psi(\vec{r}, t)$ par (4C.4).

Annexe 4D: Le chat de Schrödinger et les ordinateurs quantiques

Le principe de superposition (§4.7) n'a pas d'équivalent apparent à l'échelle macroscopique. Il heurte donc notre compréhension intuitive de la nature. Pour mettre en évidence la bizarrerie des postulats de la physique quantique à l'échelle macroscopique, Schrödinger a imaginé la situation suivante. Un chat est enfermé dans une boîte opaque où se trouve une fiole de poison. L'ouverture de la fiole est commandée par la désintégration radioactive d'un noyau atomique. L'état du noyau est décrit par la superposition

$$\psi(\text{noyau}) = \alpha \varphi(\text{noyau non désintégré}) + \beta \varphi(\text{noyau désintégré}),$$
 (4D.1)

où les coefficients α et β dépendent du temps. Tant qu'aucune mesure n'est effectuée, le noyau n'est ni "désintégré", ni "non désintégré" mais "en partie désintégré et en partie non désintégré". Par provocation, Schrödinger applique les règles de la physique quantique à la boîte contenant le chat et décrit l'état du système par

$$\Psi(\text{système}) = \alpha \varphi(\text{noyau non désintégré})\chi(\text{chat vivant}) + \beta \varphi(\text{noyau désintégré})\chi(\text{chat mort}).$$
(4D.2)

En appliquant les postulats de la mesure, il en déduit que le chat n'est ni vivant, ni mort tant que l'expérimentateur n'ouvre pas la boîte pour mesurer l'état du système puisqu'aucune des probabilités n'est égale à 1. Avant la mesure, le chat serait dans un état "en partie vivant et en partie mort". Cette interprétation ne peut pas être contredite expérimentalement puisqu'il faut "ouvrir la boîte" (c'est-à-dire faire une observation de son contenu par une certaine méthode) pour connaître l'état du chat.

Notre bon sens, qui n'est pas fiable à l'échelle microscopique, nous dit ici avec raison dans cette situation macroscopique que la description (4D.2) n'est pas réaliste (ce qui est évidemment aussi l'opinion de Schrödinger). Par contre, les physiciens acceptent en général l'interprétation probabiliste de l'équation (4D.1), interprétation que Schrödinger souhaitait attaquer. Le problème de la compréhension en profondeur de superpositions comme (4D.1) est loin d'être clos mais l'utilisation de ce genre d'expression conduit à des résultats en accord avec les expériences réalisables actuellement. Par contre, la "fonction d'onde" (4D.2) du système n'a pas de sens car il n'existe pas un sous-système fermé "chat" vivant ou mort, isolé de son environnement, que l'on pourrait décrire par une fonction d'onde. Même si, à un instant précis, on délimitait un ensemble de particules constituant un système appelé "chat" pour lequel la fonction d'onde (4D.2) serait valable, elle cesserait extrêmement rapidement d'avoir un sens à cause d'échanges entre le chat, vivant ou mort, et son environnement. Le fait qu'une fonction d'onde d'un système non isolé ou mal isolé cesse d'être valable est appelé la décohérence. Dans le cas de l'expérience avec un chat imaginée par Schrödinger, la décohérence se produirait tellement vite que tout effet quantique est inobservable sur le chat.

Contrairement au chat de Schrödinger, des états constitués de superpositions linéaires sont réalisés et leurs propriétés sont observées. Certains physiciens ont suggéré d'utiliser cette propriété pour réaliser des *ordinateurs quantiques*. Dans ce but, ils introduisent la notion de *bit quantique* ou *q-bit* défini par la fonction d'onde

$$\psi_{q-bit} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi(0) + \varphi(1)],$$
 (4D.3)

où les valeurs symboliques 0 et 1 caractérisant les fonctions d'onde $\varphi(0)$ et $\varphi(1)$ des deux états mélangés sont choisies conventionnellement par analogie avec les nombres de base de la logique booléenne. Le q-bit n'est donc ni dans l'état 0, ni dans l'état 1, mais dans un état "à moitié 0 et à moitié 1" au sens de la discussion faite au §4.7. Il est possible de réaliser des opérateurs logiques pour la fonction d'onde (4D.3). Des algorithmes utilisant de futurs ordinateurs quantiques basés sur cette logique ont été imaginés pour effectuer certaines tâches mathématiques. Peter Shor a démontré qu'un ordinateur quantique, s'il est réalisable en pratique, pourrait effectuer la factorisation d'un nombre en facteurs premiers beaucoup plus rapidement qu'un ordinateur classique. Sa réalisation conduirait à un bouleversement des méthodes cryptographiques utilisées pour assurer la sécurité et la confidentialité des transferts d'information.

Quel est le lien entre d'éventuels ordinateurs quantiques et le chat de Schrödinger? L'utilité d'un ordinateur quantique est déjà bien établie mais sa réalisation risque de se heurter à des problèmes techniques difficilement surmontables. Le principal problème semble être la décohérence qui fait que le chat est ou bien vivant, ou bien mort. Cette même décohérence doit absolument être évitée dans un ordinateur quantique. Il ne faut surtout pas qu'un q-bit quitte son état (4D.3) pour devenir soit un état 0, soit un état 1 comme un bit classique. Les algorithmes quantiques efficaces nécessitent des superpositions plus élaborées comportant q états

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{q}} \sum_{j=0}^{q-1} \varphi(j).$$
(4D.4)

Dans l'état actuel de nos connaissances, il semble malheureusement qu'il sera extrêmement difficile de ne pas perdre de telles superpositions par décohérence. Une bonne dose d'imagination et de nombreux efforts technologiques sont nécessaires pour tenter de réaliser des ordinateurs quantiques !

Annexe 4E: Interprétation de la valeur moyenne

Nous allons vérifier que l'expression "valeur moyenne" appliquée à l'expression générale (4.52),

$$\langle A \rangle_{\psi} = \langle \psi | A | \psi \rangle = \int \psi^{\star}(\vec{r}) A \psi(\vec{r}) \, d\vec{r}, \qquad (4E.1)$$

correspond au même sens physique que dans (4.50), c'est-à-dire à une certaine moyenne statistique.

Pour simplifier le démonstration, supposons que l'observable A possède uniquement des valeurs propres discrètes a non dégénérées. Les fonctions propres orthonormées correspondantes sont notées u_a et vérifient par définition

$$Au_a(\vec{r}) = au_a(\vec{r}). \tag{4E.2}$$

Nous pouvons donc utiliser le fait que A est une observable et que ses fonctions propres constituent une base pour écrire [éq. (4.27)]

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{a} C_a u_a(\vec{r}). \tag{4E.3}$$

En introduisant (4E.3) dans (4E.1) et en utilisant (4E.2) et l'orthonormalité des fonctions u_a , on obtient

$$\langle A \rangle_{\psi} = \sum_{a} \sum_{a'} C_{a}^{\star} C_{a'} \int u_{a}^{\star}(\vec{r}) A u_{a'}(\vec{r}) d\vec{r}$$

$$= \sum_{aa'} C_{a}^{\star} C_{a'} a' \int u_{a}^{\star}(\vec{r}) u_{a'}(\vec{r}) d\vec{r}$$

$$= \sum_{aa'} C_{a}^{\star} C_{a'} a' \delta_{aa'}$$

$$= \sum_{a} a |C_{a}|^{2}$$

$$= \sum_{a} a \mathcal{P}(a),$$

$$(4E.4)$$

avec la définition (4.31) des probabilités.

Dans la dernière ligne de (4E.4) apparaissent les différents résultats a qui peuvent être obtenus lors de mesures sur l'observable A, pondérés par la probabilité correspondante. La grandeur $\langle A \rangle_{\psi}$ est donc bien la moyenne statistique de mesures effectuées sur l'observable A.

Cette démonstration peut être étendue au cas d'observables qui possèdent aussi un spectre continu. Il est ainsi possible de justifier rigoureusement la valeur moyenne (4.51) d'une composante de l'impulsion.

Comme la valeur moyenne définie par l'intégrale (4E.1) est bien une moyenne statistique, l'écart quadratique moyen défini par (4.54) est aussi correct d'un point de vue statistique.

Annexe 4F: Démonstration des relations d'incertitude

Partons d'une fonction d'onde $\psi(\vec{r})$ (normée) quelconque. Introduisons un paramètre réel λ et la fonction auxiliaire de carré sommable

$$\varphi(\lambda; \vec{r}) = (x + i\lambda p_x)\psi(\vec{r}). \tag{4F.1}$$

Comme pour toute fonction de carré sommable, on a

$$\int |\varphi(\lambda, \vec{r})|^2 d\vec{r} = \int \varphi^*(\lambda, \vec{r}) \varphi(\lambda, \vec{r}) d\vec{r} \ge 0.$$
(4F.2)

En introduisant (4F.1) dans (4F.2), on obtient successivement

$$0 \leq \int [x\psi(\vec{r}) + i\lambda p_x\psi(\vec{r})]^*\varphi(\lambda,\vec{r})d\vec{r}$$

=
$$\int [x\psi(\vec{r})]^*\varphi(\lambda,\vec{r})d\vec{r} - i\lambda \int [p_x\psi(\vec{r})]^*\varphi(\lambda,\vec{r})d\vec{r}$$

=
$$\int \psi(\vec{r})^*x\varphi(\lambda,\vec{r})d\vec{r} - i\lambda \int \psi(\vec{r})^*p_x\varphi(\lambda,\vec{r})d\vec{r},$$

en utilisant la définition (4.8) d'un opérateur hermitique pour x et p_x . Remplaçons $\varphi(\lambda, \vec{r})$ par son expression,

$$0 \le \int \psi(\vec{r})^* [x^2 + i\lambda(xp_x - p_x x) + \lambda^2 p_x^2] \psi(\vec{r}) d\vec{r}.$$

En utilisant la valeur $i\hbar$ du commutateur (4.37) de x et p_x , la définition (4.52) de la valeur moyenne et le fait que ψ est normé, il vient

$$0 \le \langle x^2 \rangle_{\psi} - \lambda \hbar + \lambda^2 \langle p_x^2 \rangle_{\psi}, \qquad (4F.3)$$

quel que soit le réel λ . Les grandeurs $\langle x^2 \rangle_{\psi}$ et $\langle p_x^2 \rangle_{\psi}$ sont positives comme le montre (4F.2) pour $\lambda = 0$ et $\lambda \to \infty$. Le réalisant du polynôme (4F.3) du second degré en λ doit donc être négatif,

$$\hbar^2 - 4\langle x^2 \rangle_\psi \langle p_x^2 \rangle_\psi \le 0.$$

Cette expression est équivalente à

$$\langle x^2 \rangle_{\psi} \langle p_x^2 \rangle_{\psi} \ge \frac{1}{4} \hbar^2. \tag{4F.4}$$

Pour établir (4F.4), nous avons seulement utilisé le fait que x et p_x sont des observables et qu'elles satisfont la relation de commutation (4.37). N'importe quelle paire d'observables conjuguées canoniquement [éq. (4.56)] vérifient donc la relation

$$\langle A^2 \rangle_{\psi} \langle B^2 \rangle_{\psi} \ge \frac{1}{4} \hbar^2.$$
 (4F.5)

Les relations (4.56) et (4F.5) sont valables pour A = x et $B = p_x$ mais aussi pour $A = x - \langle x \rangle_{\psi}$ et $B = p_x - \langle p_x \rangle_{\psi}$. On obtient donc la relation d'incertitude

$$(\Delta x)_{\psi} \ (\Delta p_x)_{\psi} \ge \frac{1}{2}\hbar \tag{4F.6}$$

dont l'interprétation est commentée dans le §4.8.

Chapitre 5

Équation de Schrödinger à une dimension

5.1 Propriétés générales des potentiels et fonctions d'onde

Dans ce chapitre, nous considérons une particule de masse m qui évolue dans un espace à une dimension, soumise au potentiel V(x). Bien entendu, les particules réelles évoluent dans un espace à trois dimensions mais il existe un certain nombre de circonstances réalistes où une description à une dimension est une bonne approximation. Les problèmes à une dimension ont aussi et surtout un intérêt pédagogique car les aspects tant mathématiques que physiques y sont plus simples.

A une dimension, l'équation de Schrödinger stationnaire (3.33) s'écrit

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

sur le domaine $(-\infty, +\infty)$. Les applications physiques pour lesquelles on souhaite résoudre cette équation sont en général décrites par des potentiels V(x) continus. En effet, une discontinuité se produit sur un intervalle de mesure nulle (au sens mathématique) qui ne correspond à aucune réalité physique. Toute mesure (au sens physique cette fois) du potentiel comporte une certaine erreur et n'a qu'une précision limitée. Il n'est pas possible de mesurer une différence entre une discontinuité et une variation suffisamment rapide d'une fonction continue. Nous pouvons donc considérer que les potentiels réalistes sont continus et même infiniment dérivables et que les fonctions d'onde sont aussi infiniment dérivables. Comme certaines exceptions à cette règle sont parfois rencontrées (voir le §5.4 par exemple), le traitement de discontinuités est expliqué à l'annexe 5A.

Les fonctions d'onde doivent être normées (postulat I),

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1.$$
 (5.2)

Il est donc toujours possible de les obtenir à partir de solutions ϕ de carré sommable de l'équation (5.1), telles que

$$||\phi||^{2} = \int_{-\infty}^{+\infty} |\phi(x)|^{2} dx < \infty,$$
(5.3)

en posant

$$\psi(x) = \phi(x)/||\phi||. \tag{5.4}$$

Une fonction de carré sommable tend toujours vers zéro à l'infini. Comme l'hamiltonien est hermitique d'après le postulat VI, le potentiel doit être réel [éq. (4A.11)] et il est donc toujours possible de choisir des solutions purement réelles de l'équation (5.1) satisfaisant la condition (5.2). Cependant, il est aussi possible et parfois utile de travailler avec des solutions complexes comme nous le verrons au §5.4.

La physique restreint encore les types de potentiels V(x) que l'on rencontre en pratique. Nous pouvons ainsi supposer que ces potentiels sont monotones au-delà d'une certaine distance a, c'est-à-dire pour |x| > a. De ce fait, ils n'ont que trois comportements possibles lorsque $x \to \infty$ (et de même lorsque $x \to -\infty$) : V(x) peut tendre vers $+\infty$, vers $-\infty$ ou vers une limite finie. On ne connaît pas d'exemple réaliste où le potentiel V(x) tend vers $-\infty$ quand |x| tend vers l'infini (ce qui correspondrait à une force infiniment répulsive). Nous pouvons donc nous limiter à deux cas principaux en $+\infty$,

$$V(x) \underset{x \to \infty}{\to} + \infty \tag{5.5}$$

ou

$$V(x) \mathop{\longrightarrow}_{x \to \infty} V_+, \tag{5.6}$$

et en $-\infty$,

$$V(x) \mathop{\longrightarrow}_{x \to -\infty} + \infty \tag{5.7}$$

ou

$$V(x) \underset{x \to -\infty}{\to} V_{-}, \tag{5.8}$$

où V_+ et V_- sont des constantes. Les comportements (5.5) et (5.6) peuvent être combinés de différentes façons avec (5.7) et (5.8). Dans certaines applications, on rencontre simultanément (5.5) et (5.7) : le potentiel est *confinant*. Sinon, le potentiel est *non confinant*. Dans ce dernier cas, si les constantes V_+ et V_- sont égales, il est pratique de les choisir toutes les deux nulles ce qui est toujours possible en modifiant le zéro des énergies dans l'équation (5.1), $E \to E - V_+$. Lorsque $V_+ = V_- = 0$, le potentiel est dit *attractif* quand V(x) < 0 et *répulsif* quand V(x) > 0.

Nous allons nous intéresser tout particulièrement aux solutions du problème aux valeurs propres constitué de l'équation (5.1) et de la condition (5.2) ou, ce qui revient au même, de la condition (5.3). Les valeurs propres éventuelles de ce problème sont les énergies E_n pour lesquelles il existe une fonction d'onde acceptable physiquement. Ces énergies correspondent à ce qu'on appelle un *état lié* car la particule ne peut pas s'éloigner indéfiniment. Cette dénomination provient du fait exprimé par la condition (5.3) que la fonction $\psi(x)$ doit s'annuler suffisamment vite à grande distance. Par conséquent, la densité de probabilité de présence $|\psi(x)|^2$ tend vers zéro à grande distance et la particule est "liée" au puits de potentiel. L'état lié d'énergie la plus basse est appelé *état fondamental.* Tout état lié d'énergie plus élevée est appelé *état excité*.

Nous nous intéresserons aussi parfois à des solutions comme l'onde (3.4) qui ne vérifient pas (5.3) mais à partir desquelles il est possible de construire des paquets d'onde. Ces solutions sont bornées,

$$|\psi(x)| < \infty \qquad \forall x. \tag{5.9}$$

Une solution vérifiant (5.9) mais pas (5.3) est appelée fonction d'onde d'un état libre car la localisation de la particule n'est pas liée à une certaine région de l'espace. De telles solutions n'existent que pour des potentiels non confinants. Elles apparaissent aux énergies supérieures à la plus petite des deux valeurs V_+ et V_- . Remarquons que ces fonctions d'onde libres ne vérifient pas le postulat I et ne représentent donc pas des états physiques. En particulier, il n'est pas possible de leur associer une densité de probabilité de présence. Par contre, on leur associe un courant de probabilité (annexe 4B). Comme ce sont des intermédiaires indispensables pour la construction de paquets d'onde, on les assimile souvent à des états "presque" physiques.

Les seules solutions de l'équation (5.1) qui ne présentent aucun intérêt physique sont celles qui ne vérifient pas (5.9). De telles solutions apparaissent aux énergies inférieures à toutes les énergies E_n des états liés ou entre ces énergies. Elles tendent vers l'infini quand |x| tend vers l'infini.

5.2 Particule dans une boîte

Bien que dans le paragraphe précédent nous ayons considéré des particules qui pouvaient en principe se mouvoir de $-\infty$ à $+\infty$, le premier exemple que nous allons considérer est celui d'une particule sur un domaine fini [0, a] en l'absence de potentiel. La raison de ce choix est la grande simplicité mathématique de ce problème physique. Il peut d'ailleurs être considéré comme un cas extrême ou comme une approximation grossière d'un potentiel confinant qui devient infini dès que x est plus petit que 0 ou plus grand que a. Cet exemple simple sera très utile en physique statistique (voir le chapitre 14).

L'équation de Schrödinger (5.1) devient une équation à coefficients constants

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) = 0, \qquad 0 \le x \le a,$$
(5.10)

avec les conditions aux limites

$$\psi(0) = 0,
\psi(a) = 0.$$
(5.11)

Ces conditions aux limites proviennent de ce que la densité de probabilité de présence et donc la fonction d'onde doivent être nulles en dehors de l'intervalle [0, a]. Comme de plus la fonction d'onde est continue en toute circonstance (voir annexe 5A), elle doit s'annuler aux extrémités de l'intervalle. Ces conditions remplacent ici la condition (5.3) puisque toutes les solutions sont de carré sommable sur ce domaine fini. Ce cas simple ne peut servir d'exemple aux propriétés générales décrites à l'annexe 5B.

Pour E < 0, la solution générale de (5.10) est

$$\psi(x) = C_{-} \exp(-\sqrt{2m|E|/\hbar^{2}} x) + C_{+} \exp(+\sqrt{2m|E|/\hbar^{2}} x)$$

= $C_{1} \sinh(\sqrt{2m|E|/\hbar^{2}} x) + C_{2} \cosh(\sqrt{2m|E|/\hbar^{2}} x).$ (5.12)

La condition $\psi(0) = 0$ entraîne $C_2 = 0$. Il n'existe aucune valeur de C_1 pour laquelle la seconde relation (5.11) est vérifiée, en dehors de $C_1 = 0$ qui est incompatible avec (5.2). Il n'existe donc pas d'états liés pour E < 0. S'ils existaient, ils correspondraient à une énergie cinétique négative (puisqu'il n'y a pas d'énergie potentielle), ce qui n'a pas de sens. De même, il n'y a pas de solution pour E = 0.

Pour E > 0, la solution générale de (5.12) s'écrit

$$\psi(x) = C_1 \sin kx + C_2 \cos kx, \tag{5.13}$$

où k est le *nombre d'onde* défini par

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}.$$
(5.14)

La première des conditions (5.11) impose $C_2 = 0$. La deuxième condition et le fait que la fonction d'onde ψ ne peut pas être identiquement nulle [éq. (5.2)] entraînent

$$\sin ka = 0. \tag{5.15}$$

Cette équation fait intervenir l'énergie et diverses constantes physiques. Elle ne peut être satisfaite que pour certaines valeurs de E. C'est donc une condition de quantification. Les seules énergies acceptables sont obtenues pour $ka = n\pi$ où n est un entier. On en déduit

$$E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}, \qquad n = 1, 2, 3...$$
 (5.16)

où n est appellé nombre quantique. Seules les valeurs strictement positives de n sont utiles (E = 0 a déjà été rejeté). Ce spectre est représenté sur la figure 5.1.



FIGURE 5.1 – Spectre d'une particule dans une boite.



FIGURE 5.2 – Fonctions d'onde (à gauche) et densités de probabilité de présence (à droite) pour les premiers états d'une particule dans une boite.

Les fonctions d'onde correspondantes sont $C_1 \sin \pi n x/a$. Le choix du coefficient C_1 provient de la condition de normalisation (5.2),

$$1 = \int_0^a |C_1|^2 \sin^2 \frac{\pi nx}{a} dx = \frac{1}{2}a|C_1|^2.$$

Cette condition n'impose que le module du nombre complexe C_1 . Nous avons ici *choisi* C_1 réel et positif; nous avons choisi la *phase* de C_1 . Un choix de phase différent conduirait exactement aux mêmes propriétés physiques. Les fonctions d'onde sont donc données par

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi nx}{a}.$$
(5.17)

Celles correspondant aux énergies les plus basses sont représentées sur la figure 5.2. La fonction d'onde de l'état fondamental (n = 1) ne s'annule pas entre 0 et a. La fonction d'onde du premier état excité (n = 2) s'annule une fois. Le nombre de zéros des fonctions d'onde augmente avec n. Les densités de probabilité de présence correspondantes sont aussi représentées sur la figure 5.2.

On peut vérifier que des solutions correspondant à des valeurs différentes de n sont orthogonales. De ce fait, elles satisfont les relations d'orthonormalité

$$\int_{0}^{a} \psi_{n}(x)\psi_{n'}(x) \, dx = \delta_{nn'} \tag{5.18}$$

grâce au choix de C_1 .

5.3 Oscillateur harmonique

La mécanique classique nous apprend que l'hamiltonien d'un oscillateur harmonique à une dimension pour une particule de masse m est

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2,$$
(5.19)

où ω est la pulsation de cet oscillateur. Cette grandeur ω a les dimensions de l'inverse d'un temps. D'après la règle de correspondance (§4.6), nous en déduisons l'équation de Schrödinger

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\,\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\right)\psi(x) = E\psi(x).$$
(5.20)

Il est utile de faire un changement de variable qui permette de se débarrasser des constantes physiques. Si *b* est une longueur, les deux grandeurs \hbar^2/mb^2 et $m\omega^2 b^2$ ont les dimensions d'une énergie comme le montre l'analyse dimensionnelle des opérateurs du premier membre de (5.20). En introduisant le *paramètre d'oscillateur*

$$b = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}},\tag{5.21}$$

ces énergies deviennent égales

$$\frac{\hbar^2}{mb^2} = m\omega^2 b^2 = \hbar\omega.$$
(5.22)

La longueur b et l'énergie $\hbar\omega$ sont les unités naturelles de l'oscillateur harmonique.

Introduisons la variable sans dimensions

$$u = x/b \tag{5.23}$$

et la constante sans dimensions

$$\epsilon = E/\hbar\omega. \tag{5.24}$$

En effectuant ces changements dans (5.20) et en posant $\varphi(u) = \psi(bu)$, on obtient l'équation

$$-\varphi''(u) + u^2\varphi(u) = 2\epsilon\varphi(u), \qquad (5.25)$$

On voit que les grandeurs b et $\hbar\omega$ sont bien adaptées au problème considéré.

Nous recherchons les solutions de (5.25) qui sont en accord avec les postulats, c'està-dire les solutions de carré sommable. Posons ¹

$$\varphi(u) = e^{-u^2/2} F(u) \tag{5.26}$$

dans l'équation (5.25). On obtient

$$F'' - 2uF' + (2\epsilon - 1)F = 0.$$
(5.27)

Nous allons rechercher les solutions acceptables de cette équation appellée équation d'Hermite. L'origine est un point ordinaire (voir l'annexe 6A). Il est donc possible de développer les solutions sous la forme

$$F(u) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j u^j \equiv \sum_{j=-2}^{\infty} a_{j+2} u^{j+2}.$$
 (5.28)

En introduisant ces expressions équivalentes dans (5.27), on obtient

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

et, puisque les termes j = -2 et j = -1 sont nuls,

$$\sum_{j=0}^{\infty} [(j+2)(j+1)a_{j+2} - 2ja_j + (2\epsilon - 1)a_j]u^j = 0.$$
(5.29)

Comme les fonctions u^j sont linéairement indépendantes, les coefficients de (5.29) doivent être nuls ce qui donne la relation de récurrence

$$(j+1)(j+2)a_{j+2} = (2j-2\epsilon+1)a_j.$$
(5.30)

Avant de regarder cette relation en détail, intéressons-nous à F(u) pour de grandes valeurs de u. Dans ce cas, il suffit de considérer les coefficients a_j pour de grandes valeurs de j. Lorsque j est grand, $j + 1 \approx j$ et $2j - 2\epsilon + 1 \approx 2j$; (5.30) s'écrit approximativement

$$(j+2)a_{j+2} \approx 2a_j.$$
 (5.31)

La fonction F(u) sera donc, lorsque u est suffisamment grand, proportionnelle à une fonction $\sum_{j} \tilde{a}_{j} u^{j}$ dont les coefficients \tilde{a}_{j} sont donnés par

$$(j+2)\,\tilde{a}_{j+2} = 2\,\tilde{a}_j.\tag{5.32}$$

1. D'après (5B.2), le comportement asymptotique de $\psi(x)$ est donné par

$$\psi(x) \underset{|x| \to \infty}{\sim} e^{-m\omega x^2/2\hbar} = e^{-x^2/2b^2}$$

et donc celui de $\varphi(u)$ par

$$\varphi(u) \underset{|u| \to \infty}{\sim} e^{-u^2/2}.$$

En choisissant $\tilde{a}_0 \neq 0$ et $\tilde{a}_1 = 0$, la solution de (5.32) s'écrit en posant j = 2k ou 2k+1,

$$\tilde{a}_{2k} = \tilde{a}_0/k!, \qquad \tilde{a}_{2k+1} = 0,$$
(5.33)

et la fonction F(u) se comporte asymptotiquement comme

$$F(u) \underset{u \to \infty}{\sim} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{u^{2k}}{k!} = e^{u^2}.$$
 (5.34)

Si \tilde{a}_1 n'est pas nul, on pose $j = 2k + 1 \approx 2k$ et on obtient le même comportement asymptotique à un facteur u près. D'après (5.26) et (5.34), la fonction d'onde $\varphi(u)$ se comporte asymptotiquement comme

$$\varphi(u) \underset{u \to \infty}{\sim} e^{+u^2/2}, \tag{5.35}$$

ce qui n'est pas acceptable. Par conséquent, toutes les solutions (5.28) qui comportent une infinité de coefficients non nuls sont à rejeter. Cette situation est illustrée par la figure 5.3 où des solutions paires de l'équation de Schrödinger sont représentées pour cinq énergies ϵ croissantes. Les valeurs 0.40, 0.45, 0.55 et 0.60 conduisent à des solutions qui tendent vers l'infini selon (5.35) et ne sont donc pas acceptables physiquement. Il nous reste à envisager s'il existe des cas où seulement un nombre fini de coefficients a_j sont différents de zéro, c'est-à-dire des cas où F est un polynôme. On observe sur la figure 5.3 qu'une solution acceptable existe pour $\epsilon = 0.5$



FIGURE 5.3 – Solutions paires de l'équation de Schrödinger de l'oscillateur harmonique pour cinq énergies ϵ proches : les valeurs 0.40, 0.45, 0.55 et 0.60 ne sont pas acceptables car les solutions ne tendent pas vers 0 à l'infini.

La relation de récurrence (5.30) relie des coefficients dont les indices diffèrent de deux unités. Si un coefficient a_j est nul, tous les coefficients dont l'indice est supérieur et de même parité sont également nuls. Or, un coefficient a_{n+2} peut être nul sans que le coefficient précédent a_n soit nul si

$$2n - 2\epsilon + 1 = 0. \tag{5.36}$$

Nous allons donc nous intéresser aux cas particuliers pour lesquels

$$\epsilon = n + \frac{1}{2},\tag{5.37}$$

où *n* est un entier positif. Si *n* est pair, tous les coefficients $a_{2k>2n}$ sont nuls et nous obtenons une solution polynômiale pour F(u) en choisissant $a_1 = 0$ (ce qui entraîne $a_{2k+1} = 0$). Si *n* est impair, nous obtenons aussi une solution polynômiale en choisissant $a_0 = 0$ et $a_1 \neq 0$. En imposant que les fonctions d'onde sont de carré sommable, les postulats conduisent à la relation (5.37) qui détermine les seules énergies acceptables,

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega. \tag{5.38}$$

Ces énergies sont quantifiées et ne peuvent prendre que des valeurs équidistantes différant par un multiple de $\hbar\omega$. Le spectre de l'oscillateur harmonique est représenté sur la figure 5.4.



FIGURE 5.4 – Spectre de l'oscillateur harmonique à une dimension.

Avec (5.37), l'équation de récurrence (5.30) s'écrit

$$(j+1)(j+2)a_{j+2} = 2(j-n)a_j.$$
(5.39)

En choisissant $a_n = 2^n$ et $a_{n-1} = 0$, la solution est

$$a_{n-2k} = (-1)^k \frac{2^{n-2k} n!}{k!(n-2k)!}, \qquad a_{n-2k-1} = 0,$$
(5.40)

avec k = 0, 1, ..., [n/2]. Elle correspond à des polynômes connus appelés *polynômes* d'Hermite et notés $H_n(u)$ (voir l'annexe 5C). Finalement, nous pouvons écrire la fonction d'onde sous la forme

$$\varphi_n(u) = \pi^{-1/4} \, 2^{-n/2} (n!)^{-1/2} H_n(u) \, e^{-u^2/2}. \tag{5.41}$$



FIGURE 5.5 – Fonctions d'onde (à gauche) et densités de probabilité de présence (à droite) pour les premiers états de l'oscillateur harmonique à une dimension.

Le coefficient est choisi de façon à ce que les fonctions $\varphi_n(u)$ soient normées,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} [\varphi_n(u)]^2 \, du = 1. \tag{5.42}$$

Les fonctions d'onde doivent être normées,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} [\psi_n(x)]^2 \, dx = 1. \tag{5.43}$$

Elles sont donc données par

$$\psi_n(x) = b^{-1/2} \varphi(x/b),$$
(5.44)

c'est-à-dire

$$\psi_n(x) = (\pi b^2)^{-1/4} \, 2^{-n/2} (n!)^{-1/2} H_n(x/b) \, e^{-x^2/2b^2}. \tag{5.45}$$

Le facteur $b^{-1/2}$ dans (5.44) et (5.45) indique que la fonction d'onde a les dimensions de l'inverse de la racine carrée d'une longueur à cause de la condition (5.43).

Les fonctions d'onde correspondant à des valeurs propres différentes sont orthogonales [§4.2 et éq. (4A.9)]. Les fonctions (5.45) vérifient les propriétés d'orthonormalité

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n(x)\psi_{n'}(x)dx = \delta_{nn'}.$$
(5.46)

grâce au choix de la constante multiplicative dans (5.45).

Quelques fonctions d'onde et les densités de probabilité de présence correspondantes sont représentées sur la figure 5.5. Ici aussi, la fonction d'onde de l'état fondamental (n = 0) ne s'annule pas. Le nombre de zéros des fonctions d'onde augmente avec n. On observe aussi que les fonctions d'onde sont soit paires, soit impaires en accord avec les résultats (5.40). Les densités de probabilité de présence sont donc paires. Le fait que l'on obtienne des solutions paires ou impaires est relié à l'invariance de l'équation (5.19) vis-à-vis de la réflexion d'espace

$$x \to -x.$$
 (5.47)

Le fait que la fonction d'onde soit paire ou impaire correspond à un nombre quantique π , appellé *parité*, qui joue un rôle important en physique atomique et nucléaire. Dans le cas présent, ce nombre quantique est connu dès que n est fixé. Il vaut

$$\pi = (-1)^n \tag{5.48}$$

c'est-à-dire +1 pour les fonctions paires et -1 pour les fonctions impaires.

5.4 Barrière de potentiel constante

Jusqu'ici, nous avons étudié des états liés. La mécanique quantique permet aussi d'étudier l'effet d'un potentiel sur une particule qui n'est pas liée. Cette étude peut être effectuée avec des paquets d'onde mais l'interprétation des résultats n'est pas facile. Nous allons donc faire cette étude avec les états libres définis par l'équation (5.9).



FIGURE 5.6 – Barrière de potentiel à une dimension.

Considérons une barrière de potentiel de hauteur V_0 et de largeur a (voir la figure 5.6). Le potentiel correspondant est

$$V(x) = \begin{cases} 0 & x < 0, \\ V_0 & 0 \le x \le a, \\ 0 & x > a. \end{cases}$$
(5.49)

Les valeurs en x = 0 ou en x = a peuvent être choisies arbitrairement. L'équation différentielle prend des formes différentes selon la valeur de x.

Considérons d'abord le cas $E < V_0$. Classiquement, ce cas est assez simple. Supposons que la particule vienne de gauche (de $-\infty$). Arrivée en 0, elle rebondit sur la barrière de potentiel et repart avec la vitesse opposée à cause de la conservation de l'énergie. Nous allons voir qu'en physique quantique, la situation est beaucoup plus complexe. Utilisons le nombre d'onde k défini par (5.14) et la notation similaire

$$K = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}.$$
 (5.50)

En résolvant l'équation de Schrödinger dans les trois régions de l'espace, la fonction d'onde s'obtient sous la forme

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + Re^{-ikx}, & x < 0, \\ A \sinh Kx + B \cosh Kx, & 0 \le x \le a, \\ Te^{ikx}, & x > a. \end{cases}$$
(5.51)

La solution (5.51) n'est manifestement pas la solution la plus générale possible. Nous y avons introduit une hypothèse physique ainsi qu'un choix de normalisation. L'hypothèse physique correspond à l'absence de terme e^{-ikx} dans la dernière expression. En effet, nous avons vu au §3.2 que les ondes e^{ikx} se propagent vers la droite tandis que les ondes e^{-ikx} se propagent vers la gauche [voir aussi la formule (5B.9) du courant de probabilité]. La forme (5.51) suppose qu'il n'y a pas de particules allant vers la gauche au delà de x = a Aucune particule ne vient de $+\infty$. Par ailleurs, nous avons fixé la normalisation globale en choisissant un coefficient 1 pour e^{ikx} dans le domaine x < 0. Pour des raisons qui apparaîtront plus loin, nous appellerons R le coefficient de réflexion et T le coefficient de transmission. Les carrés de leurs modules $|R|^2$ et $|T|^2$ sont ici les probabilités de réflexion et de transmission.

L'expression (5.51) est encore incomplète; il nous reste à *calculer* les valeurs des différents coefficients. Dans ce but, nous exprimons la continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée en x = 0 et en x = a (annexe 5A). On obtient ainsi le système

$$1 + R = B,$$

$$ik(1 - R) = KA,$$

$$A \sinh Ka + B \cosh Ka = Te^{ika},$$

$$K(A \cosh Ka + B \sinh Ka) = ikTe^{ika}.$$

(5.52)

L'élimination de A et B conduit aux relations

$$1 + R = Te^{ika}(\cosh Ka - \frac{ik}{K}\sinh Ka),$$

$$1 - R = Te^{ika}(\cosh Ka + \frac{iK}{k}\sinh Ka).$$
(5.53)

Par addition, nous en déduisons le coefficient de transmission

$$T = e^{-ika} \frac{2kK}{2kK \cosh Ka + i(K^2 - k^2) \sinh Ka}.$$
 (5.54)

Le carré de son module est la probabilité de transmission

$$|T|^{2} = \frac{4k^{2}K^{2}}{4k^{2}K^{2} + v^{4}\sinh^{2}Ka},$$
(5.55)

où nous avons introduit la grandeur

$$v^2 = k^2 + K^2 = 2mV_0/\hbar^2 \tag{5.56}$$

qui est une constante.

Un calcul similaire du coefficient de réflexion

$$R = -iTe^{ika} \frac{v^2 \sinh Ka}{2kK} \tag{5.57}$$

et de la probabilité de réflexion $|R|^2$ donne la relation

$$|R|^2 + |T|^2 = 1. (5.58)$$

Cette relation peut être justifiée par la conservation du courant moyen de probabilité (annexe 4B).

Bien que $|T|^2$ tende vers zéro quand l'énergie tend vers zéro, cette probablité n'est jamais strictement nulle. Alors qu'une particule classique ne pourrait pas franchir la barrière, le fait que $|T|^2$ ne soit pas nul indique qu'une particule quantique (c'est-à-dire une particule réelle) peut la franchir. Cependant, la probabilité de transmission peut être très faible. Supposons que

$$Ka \gg 1,$$
 (5.59)

c'est-à-dire que

$$V_0 - E \gg \frac{\hbar^2}{2ma^2}.$$
 (5.60)

Cette situation correspond à une barrière "large" et à une énergie qui n'est pas trop proche du sommet de cette barrière. Dans ce cas, la formule (5.55) peut être approchée par

$$|T|^2 \approx \frac{16k^2K^2}{v^4} e^{-2Ka}.$$
(5.61)

Cette formule montre qu'il existe une probabilité non nulle de franchir une barrière "épaisse". Cette probabilité décroît exponentiellement et peut être si petite que le phénomène ne soit jamais observé si Ka est très grand, mais elle n'est pas nulle.

Si au contraire, nous supposons

$$Ka \ll 1, \tag{5.62}$$

c'est-à-dire que la barrière est très "mince" ou que l'énergie est proche du sommet de la barrière. La probabilité de transmission est alors approchée par

$$|T|^2 \approx \frac{4k^2}{4k^2 + v^4 a^2}.$$
(5.63)

Cette expression ne tend pas vers 1 quand l'énergie tend vers V_0 , c'est-à-dire quand k tend vers v. Elle en devient pourtant très proche puisque (5.62) implique $va \ll 1$.



FIGURE 5.7 – Parties réelle et imaginaire d'une fonction d'onde d'énergie inférieure à une barrière de potentiel à une dimension située entre 0 et a ($v^2 = 20$, $k^2 = 16$). La fonction d'onde incidente $\exp(ikx)$ est représentée par des tirets.

Une particule quantique peut franchir une barrière de potentiel parce que la localisation de cette particule est définie par une onde, la fonction d'onde, et que les propriétés de cette onde l'empêchent d'être localisée complètement à gauche de la barrière. Cette onde n'est pas nulle à l'intérieur de la barrière ce qui implique que la particule a une certaine probabilité de se trouver "dans" la barrière. Sur la figure 5.7, une particule d'énergie inférieure à la barrière vient de gauche. On observe que sa fonction d'onde oscille à gauche de la barrière, décroît exponentiellement dans la barrière et que l'amplitude de ses oscillations au delà de la barrière est plus faible.

Lorsque $E > V_0$, une particule classique est ralentie par la barrière de potentiel mais la franchit toujours et retrouve sa vitesse initiale dès que la barrière est passée. Un calcul analogue au précédent (dans lequel il faut modifier la deuxième formule (5.51)) conduit à l'expression

$$|T|^{2} = \frac{4k^{2}K'^{2}}{4k^{2}K'^{2} + v^{4}\sin^{2}K'a}$$
(5.64)

avec

$$K' = \sqrt{\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}}.$$
 (5.65)

Nous observons que la probabilité de transmission au travers de la barrière est plus petite que 1, ce qui veut dire que toutes les particules ne parviennent pas à franchir la barrière en dépit de leur énergie supérieure à V_0 . Cette probabilité devient cependant proche de 1 à haute énergie $(k \to \infty)$ puisque le terme $v^4 \sin^2 K'a$ est borné par la constante v^4 qui devient négligeable devant $4k^2K'^2$.

5.5 Approximation WKB

Cette approximation due à Gregor Wentzel, Hans Kramers et Léon Brillouin est appelée "approximation WKB" d'après les initiales des noms de ces physiciens. Nous allons nous limiter à une forme simplifiée de cette approximation. Posons

$$\psi(x) = e^{iS(x)/\hbar},\tag{5.66}$$

où S(x) est une fonction complexe qui a les dimensions d'une action (§2.2), comme \hbar . L'expression (5.66) n'est pas une approximation. En l'introduisant dans (5.1), on obtient

$$-i\hbar S'' + S'^2 = 2m[E - V(x)].$$
(5.67)

A présent, nous supposons que S varie assez lentement pour que

$$|\hbar S''| \ll |S'|^2. \tag{5.68}$$

Dans ce cas, l'équation (5.67) donne

$$S' \approx \pm \sqrt{2m(E - V(x))}.$$
(5.69)

Il faut étudier deux cas, selon le signe de l'expression sous la racine carrée.

Supposons l'énergie E fixée. Pour des valeurs de x telles que

$$V(x) > E, (5.70)$$

l'expression (5.69) est imaginaire et on peut écrire

$$\psi(x) \approx C \exp\left[\pm \hbar^{-1} \int \sqrt{2m(V(x) - E)} dx\right],$$
(5.71)

où C est fixé par la normalisation de la fonction d'onde. Pour des valeurs de x telles que

$$V(x) < E,\tag{5.72}$$

l'expression (5.69) est réelle et on a

$$\psi(x) \approx C \exp\left[\pm i\hbar^{-1} \int \sqrt{2m(E - V(x))} dx\right].$$
(5.73)

Les expressions (5.71) et (5.73) sont des approximations et il importe de vérifier si la condition (5.68) est satisfaite avant de les utiliser. Le traitement présenté ici n'est pas très précis. Une approche plus élaborée conduit à remplacer dans (5.71) et (5.73) les constantes C par des fonctions C(x). Même dans ce cas, le comportement aux points x_i pour lesquels

$$V(x_i) = E \tag{5.74}$$

(voir la figure 5.8) reste délicat. Ces points jouent d'ailleurs aussi un rôle particulier en mécanique classique puisque ce sont les points où la particule est obligée de faire demi-tour : on les appelle *points de rebroussement* ("turning points" en anglais).

Le choix des signes dans les expressions (5.71) et (5.73) ne peut se faire que lors d'une discussion plus fine du problème et de ses conditions aux limites. En particulier, la condition (5.2) doit être satisfaite.

L'approximation WKB permet de discuter qualitativement les propriétés asymptotiques des fonctions d'onde (voir l'annexe 5B). Nous allons l'utiliser pour étudier de façon générale l'effet tunnel.

5.6 L'effet tunnel

Les propriétés que nous avons obtenues pour la barrière de potentiel simple étudiée au §5.4 restent qualitativement valables pour une barrière de potentiel quelconque. Dans ce cas, il n'est en général plus possible de calculer exactement le coefficient de transmission de façon analytique. Cependant, nous disposons d'une approximation pour calculer son ordre de grandeur avec la formule (5.71) de l'approximation WKB.

Appelons respectivement x_i et x_e les points de rebroussement intérieur et extérieur (voir la figure 5.8),



FIGURE 5.8 – Barrières de potentiel réaliste (trait plein) et simplifiée (trait interrompu).

$$V(x_i) = E, \quad V(x_e) = E, \quad x_i < x_e.$$
 (5.75)

Si nous supposons qu'une particule d'énergie E plus petite que le maximum de V(x) vient de gauche, la fonction d'onde dans la barrière aura approximativement la forme (5.71) avec le signe moins,

$$\psi(x) \approx C \exp\left[-\hbar^{-1} \int_{x_i}^x \sqrt{2m(V(x') - E)} \, dx'\right].$$
(5.76)

La probabilité de transmission est donnée par le carré du rapport des valeurs de la fonction d'onde aux points de rebroussement d'entrée et de sortie,

$$|T|^{2} = |\psi(x_{e})/\psi(x_{i})|^{2} \approx \exp\left[-2\hbar^{-1}\int_{x_{i}}^{x_{e}}\sqrt{2m(V(x)-E)}\,dx\right].$$
 (5.77)

On obtient le même résultat pour une particule venant de droite. Entre x_i et x_e , la fonction à intégrer est bien réelle puisque E < V(x) par définition. La formule (5.77) n'est qu'une approximation mais elle permet d'analyser simplement un certain nombre de phénomènes dans lesquels, contrairement à l'intuition classique, une particule

parvient parfois à franchir une barrière de potentiel. Cet effet porte le nom évocateur d'*effet tunnel*. Il est observé dans de nombreuses circonstances. Considérons quelques exemples.

L'effet tunnel au travers d'une barrière coulombienne joue un rôle important dans différents phénomènes en physique nucléaire. L'application la plus spectaculaire concerne les réactions nucléaires dans les étoiles. L'existence de l'effet tunnel contribue au fait que les étoiles puissent fournir leur énergie progressivement et pendant une longue durée. Sans lui, seules de brèves explosions seraient possibles.

Une barrière coulombienne V(x) réaliste est représentée en trait plein sur la figure 5.8. Le potentiel s'écarte d'un potentiel coulombien pur

$$V_C(x) = Z_1 Z_2 e^2 / 4\pi \epsilon_0 x \tag{5.78}$$

en-dessous d'une certaine distance. On peut définir une barrière simplifiée donnée par

$$\widetilde{V}(x) = \begin{cases} 0 & x < R, \\ V_C(x) & x \ge R, \end{cases}$$
(5.79)

qui dépend d'un paramètre R. Nous allons utiliser cette barrière simplifiée pour calculer une approximation de $|T|^2$ due à George Gamow qui l'a utilisée pour expliquer la radioactivité α (§11.6). Pour que deux particules puissent fusionner, il faut que la barrière puisse être franchie. Dans le système du centre de masse (voir le chapitre 7), nous pouvons considérer une particule venant de droite avec une énergie E très basse. La formule (5.77) est applicable à condition de choisir

$$\begin{aligned}
x_i &= R, \\
x_e &= Z_1 Z_2 e^2 / 4\pi \epsilon_0 E,
\end{aligned}$$
(5.80)

où R est la portée de l'interaction nucléaire forte (attractive) entre les particules et $Z_1 e$ et $Z_2 e$ sont leurs charges. Comme le potentiel est coulombien entre x_i et x_e , la formule (5.77) donne

$$|T|^2 \approx \exp\left[-2\left(\frac{2\mu E}{\hbar^2}\right)^{1/2} \int_R^{x_e} \left(\frac{x_e}{x} - 1\right)^{1/2} dx\right],$$
 (5.81)

où μ est la masse réduite des particules [éq. (7.15)]. L'intégrale peut être effectuée en posant $x = x_e \cos^2 u$,

$$\int_{R}^{x_{e}} \left(\frac{x_{e}}{x} - 1\right)^{1/2} dx = x_{e} \int_{0}^{\arccos\sqrt{\frac{R}{x_{e}}}} 2\sin^{2} u \, du$$
$$\approx x_{e} \int_{0}^{\pi/2} (1 - \cos 2u) du$$
$$= \frac{1}{2}\pi x_{e}$$
(5.82)

A basse énergie, x_e est très grand devant R et la valeur de l'intégrale est peu sensible à la valeur précise de R. Nous avons donc approché R/x_e par 0 dans (5.82). On obtient ainsi l'expression simple

$$|T|^2 \approx \exp(-\pi k x_e) = \exp(-2\pi\eta). \tag{5.83}$$

Dans (5.83) apparaît le paramètre de Sommerfeld (sans dimension)

$$\eta = \frac{1}{2}kx_e = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 E} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar v},$$
(5.84)

qui dépend de l'énergie par l'intermédiaire de la vitesse relative $v = \sqrt{2E/\mu}$. On rencontre ce paramètre en mécanique quantique lors de l'étude du mouvement d'une particule chargée dans un potentiel coulombien.

La formule (5.83) nous montre que la probabilité pour que deux noyaux fusionnent à basse énergie décroît exponentiellement avec le produit des charges de ces noyaux. Dans le soleil, la température centrale atteint 15 millions de degrés. Cette température qui peut sembler élevée correspond à des vitesses telles que seules des réactions avec

$$Z_1 Z_2 \le 4 \tag{5.85}$$

ont lieu avec une probabilité suffisante. Ces réactions conduisent à la transformation de quatre protons en hélium et d'autres particules avec émission d'énergie (voir le §11.8). Les réactions qui ne vérifient pas (5.85) sont quasiment absentes dans le soleil mais peuvent jouer un rôle important dans d'autres étoiles.

Une application pratique de l'effet tunnel est le *microscope à effet tunnel*. Dans ce microscope, une pointe chargée est amenée suffisamment près de la surface conductrice à étudier pour que des électrons puissent franchir l'espace qui les sépare de la surface. Cet espace se comporte pour l'électron comme une barrière de potentiel. La probabilité de passage décroît avec la distance de façon exponentielle [éq. (5.77)] et une mesure du courant transmis permet de détecter des variations très faibles de la hauteur de la surface étudiée. Le principe de ce microscope est donc très simple mais sa réalisation a posé de difficiles problèmes technologiques. Il faut être capable de contrôler la position et les mouvements de la pointe avec une précision de l'ordre de 10^{-10} m!

Annexe 5A: Discontinuités du potentiel

Dans cette annexe, nous analysons le comportement d'une fonction d'onde en un point x_0 où le potentiel V présente une discontinuité,

$$V(x_{0-}) \neq V(x_{0+}).$$
 (5A.1)

Pour cela, nous allons remplacer le potentiel V(x) par un potentiel $V_{\lambda}(x)$ continu qui tend vers V(x) quand λ tend vers 0,

$$V_{\lambda}(x) \underset{\lambda \to 0}{\to} V(x).$$
 (5A.2)

Nous allons déduire les propriétés attendues pour la fonction d'onde $\varphi(x)$ correspondant à V de celles de la fonction d'onde $\varphi_{\lambda}(x)$ correspondant à V_{λ} .

Ecrivons l'équation de Schrödinger sous la forme

$$\frac{d^2\varphi_\lambda}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2} [V_\lambda(x) - E]\varphi_\lambda \tag{5A.3}$$

et intégrons-la sur l'intervalle $[x_0 - \epsilon, x_0 + \epsilon]$. On obtient

$$\frac{d\varphi_{\lambda}}{dx}(x_0+\epsilon) - \frac{d\varphi_{\lambda}}{dx}(x_0-\epsilon) = \frac{2m}{\hbar^2} \int_{x_0-\epsilon}^{x_0+\epsilon} [V_{\lambda}(x) - E]\varphi_{\lambda}(x)dx.$$
(5A.4)

Lorsque λ tend vers 0, le membre de droite de (5A.4) reste borné puisque V_{λ} est continu et que φ_{λ} est borné. Par conséquent, le membre de droite de (5A.4) tend vers 0 lorsque ϵ tend vers 0, et

$$\frac{d\varphi}{dx}(x_{0+}) = \frac{d\varphi}{dx}(x_{0-}).$$
(5A.5)

La dérivée première de φ est donc continue en tout point y compris aux points où le potentiel présente une discontinuité finie. La fonction d'onde φ est une primitive de $d\varphi/dx$ et est donc aussi continue

$$\varphi(x_{0+}) = \varphi(x_{0-}). \tag{5A.6}$$

Il est souvent pratique de combiner (5A.5) et (5A.6) pour établir la continuité de la dérivée logarithmique

$$\frac{\frac{d\varphi}{dx}(x_{0+})}{\varphi(x_{0+})} = \frac{\frac{d\varphi}{dx}(x_{0-})}{\varphi(x_{0-})}$$
(5A.7)

car cette expression élimine les constantes multiplicatives.

En prenant la limite de (5A.3) pour $\lambda \to 0$, il est clair que la dérivée seconde $d^2\varphi/dx^2$ n'est pas continue en x_0 .

Annexe 5B: Propriétés générales des fonctions d' onde

Dans cette annexe, nous allons étudier quelques propriétés générales des fonctions d'onde d'un potentiel V(x) quelconque. L'approximation WKB (§5.5) nous permet d'analyser de façon approchée la forme asymptotique de ces fonctions d'onde. Intéressons nous d'abord aux solutions de carré sommable, qui vérifient (5.3), pour deux types importants de potentiels.

Considérons d'abord un potentiel du type (5.5) + (5.7) qui tend vers $+\infty$ à gauche et à droite, appellé potentiel *confinant*,

$$V(x) \underset{|x| \to \infty}{\to} + \infty.$$
 (5B.1)

Dans ce cas, à grande distance, les conditions (5.68) et (5.70) sont toujours vérifiées. Pour toute énergie E, il existe une valeur de x suffisamment grande telle que V(x)soit beaucoup plus grand que E. Comme les solutions acceptables doivent être de carré sommable, nous choisissons le signe négatif de (5.71) et nous obtenons la forme asymptotique

$$\psi(x) \underset{|x| \to +\infty}{\sim} \exp\left[-\hbar^{-1} \int \sqrt{2mV(x)} dx\right]$$
 (5B.2)

des solutions physiques de l'équation de Schrödinger. Puisque V(x) tend vers l'infini, nous avons négligé E devant V dans (5B.2). Nous observons que toutes les fonctions d'onde d'états liés ont le même type de comportement asymptotique dans un potentiel confinant, comme le montre l'exemple de l'oscillateur harmonique au §5.3.

Bien entendu, de telles solutions ne sont pas obtenues pour toute énergie E. Nous savons que les seules énergies physiquement acceptables sont les valeurs propres du problème constitué de l'équation (5.1) et de la condition (5.3). Pour un potentiel du type (5B.1), on peut démontrer qu'il existe une infinité dénombrable de valeurs propres E_n . Si on résout l'équation de Schrödinger à une énergie E différente d'une des valeurs propres E_n , on trouve une solution sans intérêt physique, qui ne vérifie pas (5.3), et dont le comportement asymptotique est également donné par (5B.2), mais avec le signe +. Ces solutions tendent vers $\pm \infty$ lorsque |x| tend vers l'infini (voir la figure 5.3). Un potentiel confinant ne possède donc pas d'états libres. Son nom provient de ce que la particule y est "confinée", sans possibilité d'échapper à l'emprise du potentiel. Plus elle s'éloigne, plus la force d'attraction due à ce potentiel est grande. De tels potentiels (à trois dimensions) sont nécessaires pour décrire approximativement les interactions entre les *quarks*, c'est-à-dire entre les constituants du proton et du neutron (§1.3).

Prenons ensuite un potentiel de type (5.6) + (5.8) avec $V_+ = V_- = 0$ pour simplifier,

$$V(x) \underset{|x| \to \infty}{\to} 0. \tag{5B.3}$$

On peut démontrer que ce potentiel *non confinant* ne possède pas de solution de carré sommable s'il est répulsif partout. Si, par contre, il existe un intervalle aussi petit soitil où le potentiel est attractif, alors le potentiel possède au moins un état lié. Cette dernière propriété n'est pas vraie à trois dimensions : un potentiel attractif à trois dimensions peut ne pas posséder d'état lié (voir l'annexe 6F). Pour toute énergie E différente de zéro, la condition (5B.3) implique que le potentiel V(x) sera négligeable devant E à grande distance. Par conséquent, la condition (5.70) nous montre que des états liés ne pourront exister que pour

$$E < 0. \tag{5B.4}$$

La forme asymptotique des fonctions d'onde est donnée par (5.71) avec le signe négatif,

$$\psi(x) \mathop{\sim}_{|x| \to \infty} \exp(-\hbar^{-1} \sqrt{2m|E|} x).$$
(5B.5)

La condition (5.68) est manifestement vérifiée. Le comportement asymptotique des états liés dépend de l'énergie E. Plus la valeur absolue |E| de cette énergie est petite, plus la fonction d'onde et donc la densité de probabilité de présence (4.20) s'étend à grande distance. L'état d'énergie la plus basse, l'état fondamental, sera l'état le plus compact, celui pour lequel la probabilité de présence à grande distance est la plus faible. Plus l'état est excité (plus son énergie est élevée par rapport à celle de l'état fondamental tout en restant négative, c'est-à-dire plus |E| est petit), plus la densité de probabilité s'étend à grande distance.

Lorsque l'énergie est positive,

$$E > 0, \tag{5B.6}$$

la formule (5.73) nous montre qu'il n'existe pas de solution de carré sommable. Par contre, il existe des états libres dont la fonction d'onde peut avoir les comportements asymptotiques

$$\psi(x) \underset{|x| \to \infty}{\sim} \exp(\pm ikx),$$
 (5B.7)

en utilisant la définition (5.14) du nombre d'onde k, Comme il existe deux possibilités de comportement asymptotique dans (5B.7), toute combinaison linéaire de ces comportements est également acceptable. Par exemple, on peut avoir

$$\psi(x) \mathop{\sim}\limits_{|x| \to \infty} \sin kx.$$
(5B.8)

Cependant nous verrons que les comportements asymptotiques associés à (5B.7) sont plus utiles en pratique que (5B.8) ou qu'une forme analogue comportant un cosinus. En effet, les courants de probabilité (4B.4) correspondant à $\exp(\pm ikx)$ sont donnés par l'expression constante

$$J(x) = \pm v, \tag{5B.9}$$

où apparaît la vitesse

$$v = \hbar k/m. \tag{5B.10}$$

Le signe + dans (5B.7) et (5B.9) correspond à un courant de probabilité se dirigeant vers la droite tandis que le signe – correspond à un courant se dirigeant vers la gauche. Par contre, la forme asymptotique (5B.8) conduit à un courant dépendant de x, qui est nul en moyenne.

Annexe 5C: Les polynômes d'Hermite

Les polynômes d'Hermite sont solution de l'équation d'Hermite

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} - 2x\frac{d}{dx} + 2n\right)H_n(x) = 0.$$
(5C.1)

Ce sont des polynômes orthogonaux. Ils vérifent les relations d'orthogonalité

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} H_n(x) H_{n'}(x) dx = \sqrt{\pi} \, 2^n n! \, \delta_{nn'}.$$
 (5C.2)

Dans le cas n = n', l'intégrale (5C.2) permet de trouver le facteur de normalisation de la fonction d'onde (5.45).

Les polynômes d'Hermite peuvent être obtenus par dérivations successives de la fonction gaussienne e^{-x^2} . Ils sont définis par

$$H_n(x) = e^{x^2} \left(-\frac{d}{dx}\right)^n e^{-x^2}.$$
 (5C.3)

On obtient ainsi facilement

$$H_{0}(x) = 1,$$

$$H_{1}(x) = 2x,$$

$$H_{2}(x) = 4x^{2} - 2,$$

$$H_{3}(x) = 8x^{3} - 12x,$$

....
(5C.4)

Les expressions (5C.4) peuvent être obtenues encore plus simplement avec la relation de récurrence

$$H_{n+1}(x) = 2[xH_n(x) - nH_{n-1}(x)]$$
(5C.5)

en partant de n = 0 avec $H_0 = 1$.

Chapitre 6

Équation de Schrödinger à trois dimensions

6.1 Potentiel central

Une particule de masse m évolue dans un potentiel $U(\vec{r})$. D'après le postulat VI, sa fonction d'onde vérifie l'équation de Schrödinger stationnaire (4.35)

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

Les fonctions d'onde $\psi(\vec{r})$ sont des fonctions propres normées (postulat I) correspondant à certaines énergies propres E de l'hamiltonien (postulat III). Nous déduisons de la dérivabilité de ψ dans (6.1) que les fonctions d'onde sont bornées en tout point de l'espace,

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

Pour obtenir des fonctions normées

$$\int |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} = 1,$$
(6.3)

nous recherchons d'abord les solutions de carré sommable,

$$\int |\phi(\vec{r})|^2 d\vec{r} < \infty. \tag{6.4}$$

Il faut noter que la condition (6.4) n'implique pas (6.2) pour les solutions de (6.1) : une fonction de carré sommable n'est pas nécessairement bornée. Les conditions (6.2)et (6.4) doivent être réalisées simultanément.

En pratique, la forme (6.1) de l'équation de Schrödinger est trop générale. Presque tous les problèmes physiques intéressants comportent un potentiel plus simple que le potentiel $U(\vec{r}) = U(x, y, z)$ apparaissant dans (6.1). Les applications utiles dépendent d'un *potentiel central*, c'est-à-dire un potentiel à *symétrie sphérique*

$$V(r) = V(||\vec{r}||)$$
(6.5)

qui ne dépend que de la norme du vecteur \vec{r} . L'intérêt de ces potentiels provient de ce que les interactions fondamentales de la nature (§1.4) sont *invariantes par rotation*.

Elles ont la même intensité dans toutes les directions de l'espace. Tous les systèmes isolés possèdent des propriétés remarquables à cause de l'invariance par rotation des forces qui les lient. Dans le reste de ce chapitre, nous ne considérons que des potentiels centraux. Nous analysons les propriétés des solutions de l'équation

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r)\right)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$
(6.6)

pour une certaine classe de fonctions V(r). Remarquons que les fonctions d'onde $\psi(\vec{r})$ n'ont pas nécessairement la symétrie sphérique et dépendent donc du vecteur \vec{r} .

Les propriétés asymptotiques des différents types de potentiel étudiés peuvent être classées comme au §5.1. Ici aussi, nous allons supposer pour simplifier qu'il existe une distance a au delà de laquelle le potentiel V(r) est monotone. Cette hypothèse raisonnable permet d'éviter certains problèmes délicats rencontrés avec des potentiels qui oscillent rapidement quand $r \to \infty$. Nous rencontrons donc aussi des potentiels confinants tels que

$$V(r) \mathop{\to}_{r \to \infty} + \infty \tag{6.7}$$

et des potentiels non confinants tels que

$$V(r) \mathop{\to}_{r \to \infty} 0. \tag{6.8}$$

Si nécessaire, le zéro des énergies peut être modifié de façon à ce que la limite (6.8) soit bien zéro.

Une différence importante avec le cas à une dimension apparaît dans le fait que le potentiel V(r) peut posséder une *singularité à l'origine*, comme le potentiel coulombien qui n'est pas borné en r = 0. Les potentiels rencontrés dans la nature ne sont cependant pas "très" singuliers. Nous allons supposer qu'ils vérifient la condition

$$\lim_{r \to 0} r^2 V(r) = 0. \tag{6.9}$$

Ils présentent donc une singularité moins forte que $1/r^2$. A part à l'origine, les potentiels physiques sont continus.

Avec ces hypothèses, nous pouvons aborder l'étude des propriétés des potentiels centraux. Pour résoudre l'équation de Schrödinger, nous allons utiliser la méthode de séparation des variables dans un système de coordonnées approprié au problème. La symétrie du potentiel nous conduit à choisir le système de *coordonnées sphériques* (r, θ, φ) défini par

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi, \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi, \\ z &= r \cos \theta, \end{aligned}$$
 (6.10)

avec $r \ge 0, 0 \le \theta \le \pi$ et $0 \le \varphi < 2\pi$. Ce système est représenté sur la figure 6.1. L'angle θ est appelé la *colatitude* par opposition avec la latitude θ' qui vérifie les conditions $-\pi/2 \le \theta' \le \pi/2$. L'angle φ est appelé *angle azimutal*. Avec la *coordonnée radiale* r, ces angles permettent de repérer tout point de l'espace à 3 dimensions.

Afin de pouvoir effectuer la séparation des variables de façon efficace, nous allons étudier un opérateur dont les propriétés permettent de simplifier fortement certaines étapes du calcul.



FIGURE 6.1 – Coordonnées sphériques.

6.2 Le moment cinétique orbital

En mécanique classique, le *moment cinétique orbital* est défini par le produit vectoriel de la coordonnée \vec{r} et de l'impulsion \vec{p} ,

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}.\tag{6.11}$$

Les composantes de ce vecteur sont

$$L_x = yp_z - zp_y,$$

$$L_y = zp_x - xp_z,$$

$$L_z = xp_y - yp_x.$$
(6.12)

De ces expressions, nous pouvons passer aux opérateurs quantiques en utilisant l'équation (4.36). Comme chacun des produits apparaissant dans (6.12) fait intervenir des opérateurs qui commutent entre eux [éq. (4.39)], la symétrisation prévue dans la règle de correspondance (§4.6) n'est pas nécessaire. On obtient

$$L_{x} = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right),$$

$$L_{y} = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right),$$

$$L_{z} = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right).$$

(6.13)

Ces relations peuvent être résumées par

$$\vec{L} = -i\hbar\vec{r} \times \vec{\nabla}. \tag{6.14}$$

On peut vérifier que cet opérateur est hermitique. Notons que, puisque $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$, l'expression (6.11) est également valable en mécanique quantique et tout-à-fait équivalente à (6.14). De même, (6.12) est équivalent à (6.13). L'opérateur L_z prend une forme particulièrement simple en coordonnées sphériques

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$
(6.15)

Il ne fait intervenir que la variable φ .

L'opérateur L^2 est défini par

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2. aga{6.16}$$

D'après (6.13), nous voyons que c'est un opérateur différentiel du deuxième ordre. Il va jouer un rôle central dans l'étude des problèmes à symétrie sphérique. Les expressions (6.16) et (6B.2) à (6B.4) de l'annexe 6B permettent de calculer l'opérateur L^2 sous la forme

$$L^{2} = -\hbar^{2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^{2} \theta} \frac{\partial^{2}}{\partial \varphi^{2}} \right].$$
(6.17)

Comme cet opérateur ne dépend de φ que par une dérivée, l'expression (6.15) de L_z conduit immédiatement à la relation de commutation

$$[L^2, L_z] = 0. (6.18)$$

La relation (6.18) implique qu'il existe des fonctions propres communes aux opérateurs L^2 et L_z (§4.2). Ces fonctions sont fondamentales en physique mathématique et nous allons à présent étudier leurs principales propriétés.

6.3 Harmoniques sphériques

Les harmoniques sphériques constituent une base de l'espace des fonctions de carré sommable sur la sphère unité. Ils appartiennent à $L^2([0,\pi] \times [0,2\pi])$. A ce titre, ils jouent un rôle important dans divers domaines de la physique et des mathématiques. En mécanique quantique, ce sont en plus les fonctions propres du carré du moment cinétique orbital et de sa composante dans la direction z, ce qui leur ajoute un sens physique.

Comme ils commutent, les opérateurs L^2 et L_z possèdent des fonctions propres communes (voir l'annexe 6C),

$$L^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \varphi), \qquad (6.19)$$

$$L_z Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar m Y_l^m(\theta, \varphi).$$
(6.20)

Les valeurs propres correspondantes font intervenir deux nombres entiers l et m. Le nombre quantique l est appelé moment cinétique orbital. Pour des raisons historiques, les premières valeurs de l sont souvent représentées par une lettre :

$$s \ (l=0), \ p \ (l=1), \ d \ (l=2), \ f \ (l=3), \ g \ (l=4), \ h \ (l=5), \ \dots$$
 (6.21)

Nous utiliserons souvent cette notation. Il importe de ne pas confondre l avec l'opérateur \vec{L} , qui porte le même nom mais est de nature très différente. Il faut d'ailleurs remarquer que le nombre quantique l n'est pas la valeur propre de l'opérateur \vec{L} ! En effet, l'opérateur vectoriel \vec{L} n'a pas de valeur propre et son carré L^2 a comme valeur propre $\hbar^2 l(l+1)$. Le nombre quantique m est appelé nombre quantique magnétique pour des raisons qui apparaîtront au chapitre 8 (§8.1). Les nombres m et l sont des entiers qui vérifient la condition

$$-l \le m \le l, \tag{6.22}$$

où l est supérieur ou égal à 0. Pour chaque valeur de l, il existe 2l + 1 valeurs de m.

Les fonctions propres communes à L^2 et à L_z , appelées harmoniques sphériques, sont données par les fonctions complexes

$$Y_l^m(\theta,\varphi) = (-1)^{\frac{1}{2}(m+|m|)} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi}$$
(6.23)

(voir l'annexe 6C). Les fonctions $P_l^{|m|}$ sont associées aux polynômes de Legendre (annexe 6D) et font apparaitre le produit de $\sin^{|m|} \theta$ et d'un polynôme de degré (l - |m|) en $\cos \theta$, possédant (l - |m|) zéros entre $\theta = 0$ et $\theta = \pi$. Le coefficient de normalisation dans (6.23) a été choisi de façon à ce que les harmoniques sphériques vérifient les relations d'orthonormalité

$$\int_{0}^{2\pi} d\varphi \int_{0}^{\pi} \sin \theta \, d\theta \, Y_{l}^{m\star}(\theta,\varphi) \, Y_{l'}^{m'}(\theta,\varphi) = \delta_{ll'} \, \delta_{mm'}, \tag{6.24}$$

comme le montrent (6C.12) et (6D.9). Le choix de signe dans (6.23) est une convention qui n'est pas importante ici mais qui est nécessaire dans le cadre de la généralisation de la notion de moment cinétique.

Les harmoniques sphériques les plus simples sont d'après (6.23), (6D.10), (6D.6) et (6D.12),

$$Y_0^0(\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}},$$

$$Y_1^0(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta,$$

$$Y_1^{\pm 1}(\theta,\varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_2^0(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1),$$

$$Y_2^{\pm 1}(\theta,\varphi) = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{\pm i\varphi},$$

$$Y_2^{\pm 2}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi},$$

(6.25)

$$\begin{split} Y_3^0(\theta,\varphi) &= \sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5\cos^3\theta - 3\cos\theta), \\ Y_3^{\pm 1}(\theta,\varphi) &= \mp \sqrt{\frac{21}{64\pi}} \sin\theta (5\cos^2\theta - 1) e^{\pm i\varphi}, \\ Y_3^{\pm 2}(\theta,\varphi) &= \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2\theta \cos\theta e^{\pm 2i\varphi}, \\ Y_3^{\pm 3}(\theta,\varphi) &= \mp \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3\theta e^{\pm 3i\varphi}. \end{split}$$

Leurs contours polaires en fonction de θ sont représentés sur la figure 6.2 pour $\varphi = 0$ et $\varphi = \pi$. Les signes des différents lobes des harmoniques sphériques sont indiqués. Il faut imaginer une rotation de ces fonctions autour de leur axe de symétrie vertical, modulée par $\exp(im\varphi)$. Remarquons en particulier que Y_0^0 est une constante, égale à l'inverse de la racine carrée de l'aire de la sphère unité.



FIGURE 6.2 – Harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta, \varphi)$ dans le plan xz ($\varphi = 0$ ou $\varphi = \pi$), en fonction de θ . L'axe z est vertical et orienté vers le haut, l'axe x est horizontal et orienté vers la droite.

6.4 Séparation des variables

Revenons à l'équation de Schrödinger (6.6) avec un potentiel central V(r) et exprimons-la en coordonnées sphériques. Dans ce système de coordonnées, le laplacien s'écrit

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2}$$
(6.26)

$$= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2}$$
(6.27)

où L^2 est donné par (6.17). La formule (6.27) peut être obtenue par comparaison entre la formule habituelle du laplacien en coordonnées sphériques et la formule (6.17). Le premier terme de (6.26) comporte successivement une multiplication par r, une double dérivation et une division par r.

La relation (6.27) montre que toute la dépendance en θ et φ de l'équation de Schrödinger avec un potentiel central est concentrée dans un seul terme, dans L^2 . La séparation des variables devient donc extrêmement simple dès que les fonctions propres de l'opérateur L^2 sont connues. Dans l'équation de Schrödinger (6.6),

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2}\right) + V(r)\right]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}),\tag{6.28}$$

nous introduisons donc les solutions séparables

$$\psi(\vec{r}) = Y_l^m(\theta, \varphi) R_l(r). \tag{6.29}$$

L'action de L^2 sur ses fonctions propres [éq. (6.19)] et une division par $Y_l^m(\theta, \varphi)$ conduisent à l'équation radiale

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r - \frac{l(l+1)}{r^2}\right) + V(r)\right]R_l(r) = ER_l(r).$$
(6.30)

Nous observons que le nombre quantique magnétique a disparu de cette équation. Par valeur de l, il existe donc une équation radiale et, pour certaines valeurs de l'énergie E, une solution $R_l(r)$ appelée fonction d'onde radiale. L'opérateur différentiel qui apparaît dans (6.30) correspond à l'énergie cinétique radiale tandis que $\hbar^2 l(l+1)/2mr^2$ est appelé énergie cinétique centrifuge.

Les fonctions d'onde (6.29) sont paires ou impaires selon la valeur de l (voir l'annexe 6E). Leur *parité* vaut $(-1)^l$. Lorsque \vec{r} est remplacé par $-\vec{r}$, les états s, d, \ldots ne changent pas de signe et les états p, f, \ldots changent de signe.

La résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à la recherche des valeurs propres et des fonctions propres de toutes les équations radiales (6.30). Cette recherche ne peut être réalisée analytiquement que dans un petit nombre de cas. Avant d'aborder l'exemple le plus important au §6.5, il est utile de poser

$$u_l(r) = rR_l(r), (6.31)$$

ce qui conduit aux équations

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right) + V(r)\right]u_l(r) = Eu_l(r)$$
(6.32)

qui ont une forme un peu plus simple. La fonction $R_l(r)$ est continue partout d'après (6.6) et (6.2), et est donc bornée

$$R_l(r)| < \infty \qquad \forall r. \tag{6.33}$$

Les fonctions u_l sont également bornées

$$|u_l(r)| < \infty \qquad \forall r \tag{6.34}$$

et doivent d'après (6.31) et (6.33) vérifier la condition

$$u_l(0) = 0. (6.35)$$

Le problème constitué de l'équation (6.32) et des conditions aux limites (6.34) et (6.35) est auto-adjoint et ses valeurs propres sont réelles comme le postulat III l'impose.

L'énergie cinétique centrifuge peut être regroupée avec le potentiel. L'équation devient alors

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_{\text{eff}}^l(r)\right) u_l(r) = E u_l(r), \qquad (6.36)$$

où apparaît le potentiel effectif

$$V_{\rm eff}^l(r) = \frac{\hbar^2}{2m} \, \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r). \tag{6.37}$$

L'équation (6.36) offre une grande ressemblance avec l'équation (5.1) du cas à une dimension. Notons cependant que sa solution doit satisfaire la condition (6.35) qui n'existe pas dans le cas à une dimension. Le potentiel effectif permet de faire des raisonnements physiques simples quant à l'influence du terme centrifuge. Des potentiels effectifs sont représentés sur la figure 6.3 pour quelques valeurs de l. Le terme centrifuge introduit une "répulsion" au voisinage de l'origine, c'est-à-dire une zone où la probabilité de présence de la particule est très faible.

La normalisation (6.3) de $\psi(\vec{r})$ et la propriété (6.24) des harmoniques sphériques imposent la normalisation des fonctions radiales

$$\int_0^\infty [R_l(r)]^2 r^2 dr = 1$$
(6.38)

ou de façon équivalente

$$\int_0^\infty [u_l(r)]^2 dr = 1.$$
 (6.39)

Notons que, comme le potentiel est réel, les fonctions $R_l(r)$ et $u_l(r)$ peuvent toujours être choisies réelles, ce que nous avons supposé dans (6.38) et (6.39).

Différentes propriétés générales des fonctions radiales sont vues à l'annexe 6F. La plus importante est que le nombre de fois que la fonction radiale d'un état lié s'annule augmente avec l'énergie. Cette propriété est universelle et ne dépend pas des détails de la forme du potentiel s'il vérifie les hypothèses décrites précédemment. Le nombre de zéros ou *noeuds* d'une fonction propre est donc une caractéristique fondamentale de cette fonction. On lui associe un nombre quantique n_r appelé *nombre de noeuds*



FIGURE 6.3 – Potentiels effectifs coulombiens pour l = 0, 1 et 2 [éqs. (6.37) et (6.43), avec Z = 1] en Ryd [éq. (6.48)] en fonction de r en unités a_0 [éq. (6.47)].

radiaux. Nous écrivons donc les fonctions radiales sous la notation u_{n_rl} ou R_{n_rl} et les fonctions d'onde complètes sous la notation ψ_{n_rlm} .

Les équations (6.6) et (6.29) deviennent respectivement

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r)\right)\psi_{n_r lm}(\vec{r}) = E_{n_r l}\,\psi_{n_r lm}(\vec{r}) \tag{6.40}$$

 et

$$\psi_{n_r lm}(\vec{r}) = Y_l^m(\theta, \varphi) R_{n_r l}(r) = Y_l^m(\theta, \varphi) r^{-1} u_{n_r l}(r).$$
(6.41)

Les valeurs propres éventuelles pour une valeur donnée de l vérifient la relation d'ordre

$$E_{0l} < E_{1l} < E_{2l} < \dots \tag{6.42}$$

On peut montrer que l'état fondamental correspond à l = 0; son énergie est notée E_{00} ou E_{0s} en utilisant la notation (6.21).

Les fonctions d'onde (6.41) sont des fonctions propres communes aux opérateurs H, L^2 et L_z , qui commutent tous entre eux (voir le §4.2). Les valeurs propres correspondantes sont E_{n_rl} , $\hbar^2 l(l+1)$ et $\hbar m$ [éqs. (6.19) et (6.20)]. Les nombres quantiques qui, comme n_r , l et m, caractérisent des valeurs propres d'opérateurs qui commutent avec l'hamiltonien sont appelés bons nombres quantiques. Une fonction d'onde définie par (6.41) est souvent appelée une orbitale car elle remplace en mécanique quantique la notion classique d'orbite.
6.5 Potentiel coulombien attractif

Un électron de charge -e et de masse m_e est attiré par une charge fixe Ze. En choisissant l'origine des coordonnées à l'emplacement de cette charge, le potentiel coulombien s'écrit

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r},\tag{6.43}$$

où ϵ_0 est la constante diélectrique du vide. L'étude de ce potentiel fournit une description approchée d'un atome d'hydrogène comme nous le verrons au chapitre 7. Des corrections supplémentaires, petites mais d'une grande importance physique, seront discutées au chapitre 8.

L'équation de Schrödinger s'écrit

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}).$$
(6.44)

Choisissons des unités bien adaptées au problème physique considéré. Les deux grandeurs $\hbar^2/2m_e a_0^2$ et $e^2/8\pi\epsilon_0 a_0$, inspirées par l'analyse dimensionnelle des termes d'énergie cinétique et d'énergie potentielle de (6.44), ont les dimensions d'une énergie si a_0 a les dimensions d'une longueur. En imposant que ces énergies soient égales, on obtient le rayon de Bohr

$$a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \tag{6.45}$$

comme unité de longueur et le Rydberg

$$\text{Ryd} = \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}$$
(6.46)

comme unité d'énergie. Les valeurs de ces unités sont

$$a_0 \approx 0.053 \text{ nm} = 0.53 \text{ Å}$$
 (6.47)

 $(1 \text{ Å} = 1 \text{ Angström} = 10^{-10} \text{ m}) \text{ et}$

$$\text{Ryd} \approx 13.6 \text{ eV}, \tag{6.48}$$

où nous utilisons l'électronvolt comme unité d'énergie. Ces choix nous permettent les changements de variable

$$\vec{r} \rightarrow \vec{r} a_0 \tag{6.49}$$

$$E \rightarrow E \text{ Ryd},$$
 (6.50)

où les nouvelles grandeurs r et E sont sans dimensions. La dérivée seconde $\partial^2/\partial x^2$ devient $a_0^{-2}\partial^2/\partial x^2$ et le laplacien Δ devient donc $a_0^{-2}\Delta$. L'équation (6.44) se transforme en

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 a_0 r}\right)\psi(\vec{r}) = E\operatorname{Ryd}\psi(\vec{r}).$$

En divisant par Ryd, on obtient avec (6.46)

$$\left(-\Delta - \frac{2Z}{r}\right)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}).$$
(6.51)

La séparation de variables (6.29) conduit avec (6.31) à l'équation radiale

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2Z}{r}\right)u_l(r) = Eu_l(r)$$
(6.52)

dont nous allons rechercher les solutions de carré sommable.

Comme le potentiel (6.43) tend vers zéro à grande distance, les solutions acceptables physiquement n'existent que pour des énergies négatives. Introduisons donc la constante réelle et positive

$$\epsilon = \sqrt{-E} \tag{6.53}$$

et posons¹

$$u_l(r) = e^{-\epsilon r} F_l(r). \tag{6.55}$$

Nous obtenons l'équation

$$F_l'' - 2\epsilon F_l' - \frac{l(l+1)}{r^2} F_l + \frac{2Z}{r} F_l = 0.$$
(6.56)

Les solutions acceptables physiquement doivent se comporter près de l'origine comme r^{l+1} (voir l'annexe 6F). Nous pouvons donc utiliser la série [éq. (6A.6)]

$$F_l = \sum_{j=0}^{\infty} c_j r^{j+l+1} \equiv \sum_{j=1}^{\infty} c_{j-1} r^{j+l}.$$
 (6.57)

En l'introduisant l'une ou l'autre de ces expressions dans chaque terme de (6.56), on obtient la relation

$$\sum_{j=1}^{\infty} \left[(j+l+1)(j+l)c_j - 2\epsilon(j+l)c_{j-1} - l(l+1)c_j + 2Zc_{j-1} \right] r^{j+l-1}$$
$$= \sum_{j=1}^{\infty} \left\{ j(j+2l+1)c_j - 2\left[\epsilon(j+l) - Z\right]c_{j-1} \right\} r^{j+l-1} = 0$$

d'où le terme j = 0 s'est simplifié. L'indépendance linéaire des fonctions r^{j+l-1} conduit aux équations de récurrence

$$j(j+2l+1)c_j = 2\left[\epsilon(j+l) - Z\right]c_{j-1}.$$
(6.58)

1. D'après (6F.4), le comportement asymptotique de u_l sera de la forme

$$u_l(r) \mathop{\sim}_{r \to \infty} \exp(-\hbar^{-1} \sqrt{2m_e |E|} r).$$
(6.54)

En utilisant (6.49), (6.50) et (6.46), on obtient la formulation sans dimensions

$$u_l(r) \mathop{\sim}\limits_{r \to \infty} e^{-\epsilon r}$$

Comme au §5.3, le comportement de la série (6.57) pour de grandes valeurs de r est donné par les grandes valeurs de j. Il est proche de celui d'une série dont les coefficients \tilde{c}_j vérifient les équations de récurrence

$$j\,\widetilde{c}_j = 2\epsilon\,\widetilde{c}_{j-1} \tag{6.59}$$

dont la solution est

$$\tilde{c}_j = \frac{(2\epsilon)^j}{j!} \ \tilde{c}_0. \tag{6.60}$$

La série $\sum_{j} c_{j} r^{j+l+1}$ a le même comportement asymptotique que la série

$$\sum_{j=0}^{\infty} \tilde{c}_j r^{j+l+1} = \tilde{c}_0 r^{l+1} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(2\epsilon r)^j}{j!} = \tilde{c}_0 r^{l+1} e^{2\epsilon r}.$$

Elle croît comme l'exponentielle $\exp(2\epsilon r)$. Le comportement asymptotique de u_l est donc en général

$$u_l(r) \mathop{\sim}_{r \to \infty} e^{-\epsilon r} e^{2\epsilon r} = e^{+\epsilon r}, \tag{6.61}$$

ce qui n'est pas acceptable. Cependant, si un coefficient c_j est nul, tous les coefficients suivants le sont aussi et l'expression (6.55) est de carré sommable. Ce cas se produit lorsque le coefficient de c_{n_r} $(j - 1 = n_r)$ dans le membre de droite de (6.58) s'annule, c'est-à-dire si

$$\epsilon_n = \frac{Z}{n_r + l + 1} = \frac{Z}{n}.\tag{6.62}$$

Dans (6.62) apparaît le nombre quantique principal

$$n = n_r + l + 1. (6.63)$$

Quand (6.62) est vérifié, les coefficients $c_{n_r+1}, c_{n_r+2}, \ldots$ sont tous nuls et la fonction u_l est égale à r^{l+1} multiplié par un polynôme de degré n_r et par une exponentielle décroissante.

En combinant (6.50), (6.53) et (6.62), on obtient les énergies quantifiées

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \text{ Ryd.}$$
(6.64)

L'équation (6.64) a joué un rôle considérable dans l'histoire de la physique (voir le §2.1). Nous y reviendrons encore aux chapitres 7, 8 et 12. Le spectre des valeurs propres (6.64) est représenté sur la figure 6.4 pour Z = 1. On y observe que des niveaux peuvent posséder la même énergie en dépit de valeurs de l différentes. Ces propriétés sont évidentes sur (6.64) puisque l'énergie ne dépend que de la somme de n_r et de l par l'intermédiaire de leur somme $n_r + l$ apparaissant dans n. Cette propriété est une particularité du potentiel coulombien attractif et n'est en général pas vérifiée pour d'autres potentiels centraux. Elle dépend de l'existence du nombre quantique principal n qui, en dépit de son nom, est moins général que le nombre de noeuds radiaux n_r .



FIGURE 6.4 – Spectre discret de l'atome d'hydrogène.

Un autre potentiel exceptionnel se prêtant à une solution analytique, celui de l'oscillateur harmonique isotrope à trois dimensions, conduit aussi à l'apparition d'un nombre quantique principal mais avec une définition différente de (6.63).

Pour une valeur donnée de n, il existe un certain nombre de fonctions d'onde différentes qui possèdent la même énergie. Elles correspondent aux valeurs $n_r = 0$ jusqu'à $n_r = n - 1$. Pour chaque valeur de n_r , l est fixé et vaut $n - n_r - 1$. Le moment cinétique orbital l varie donc aussi entre 0 et n - 1. Le nombre quantique m peut prendre les valeurs -l, -l + 1, ..., l - 1, l, soit 2l + 1 valeurs. Le nombre d'états liés qui possèdent la même énergie (n fixé) est appelé dégénérescence du niveau d'énergie (§4.2). La dégénérescence est donnée par

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2\frac{1}{2}n(n-1) + n = n^2.$$
(6.65)

Le niveau fondamental n = 1 d'énergie $-Z^2$ est donc dégénéré une fois (c'est-à-dire non dégénéré). Le niveau d'énergie $-Z^2/4$ est dégénéré 4 fois, et ainsi de suite.

Pour les valeurs (6.62) de ϵ_n , les équations de récurrence (6.58) deviennent

$$j(j+2l+1)c_j = -\frac{2Z}{n}[n_r - (j-1)]c_{j-1}$$
(6.66)

et leur solution est en choisissant $c_0 = 1$,

$$c_j = \left(-\frac{2Z}{n}\right)^j \frac{n_r!}{j!(n_r-j)!} \frac{(2l+1)!}{(2l+1+j)!} \qquad j \le n_r, \tag{6.67}$$

et $c_j = 0$ pour $j > n_r$. En utilisant (6.55), (6.57), (6.62) et (6.67), on obtient les fonctions d'onde (6.41)

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = Y_l^m(\theta, \varphi) R_{nl}(r) \tag{6.68}$$



FIGURE 6.5 – Fonctions d'onde radiales de l'atome d'hydrogène.

dépendant des fonctions d'onde radiales

$$R_{nl}(r) = \frac{2Z^{3/2}}{n^2 a_0^{3/2}} \frac{1}{(2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{n_r!}} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l {}_1F_1(-n_r, 2l+2, \frac{2Zr}{na_0})e^{-Zr/na_0}.$$
 (6.69)

Dans (6.69), le facteur de normalisation a été choisi de façon à ce que les fonctions soient normées selon (6.38). Dans les équations (6.68) et (6.69), nous dérogeons exceptionnellement à la notation générale faisant intervenir le nombre n_r de noeuds radiaux pour utiliser le nombre quantique principal n. Bien que la notation générale soit ici aussi parfaitement correcte, une coutume appliquée depuis les débuts de la mécanique quantique conduit à utiliser n plutôt que n_r dans le cas du potentiel coulombien (et dans ce cas seulement). Avec la notation (6.21), les états de l'hydrogène sont donc appelés le plus souvent

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 4f, \dots$$
(6.70)

où le nombre entier est n et non pas $n_r = n - l - 1$.

Dans (6.69) apparaît la fonction hypergéométrique confluente définie par la série entière

$${}_{1}F_{1}(a,c,z) = 1 + \frac{a}{c}\frac{z}{1!} + \frac{a(a+1)}{c(c+1)}\frac{z^{2}}{2!} + \frac{a(a+1)(a+2)}{c(c+1)(c+2)}\frac{z^{3}}{3!} + \cdots$$
(6.71)

Lorsque le premier paramètre a est un entier négatif $-n_r$, on voit que l'expression (6.71) se réduit à un polynôme de degré n_r . On peut démontrer que ce polynôme ne possède que des zéros réels. Le nombre n_r est bien le nombre de noeuds radiaux défini au paragraphe précédent. Différentes fonctions radiales sont données par

$$R_{10}(r) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0},$$

$$R_{20}(r) = 2\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-Zr/2a_0},$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0},$$

$$R_{30}(r) = 2\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{2Zr}{3a_0} + \frac{2Z^2r^2}{27a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0},$$

$$R_{31}(r) = \frac{4\sqrt{2}}{3} \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} \left(1 - \frac{Zr}{6a_0}\right) e^{-Zr/3a_0},$$

$$R_{32}(r) = \frac{4}{3\sqrt{10}} \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{3a_0}\right)^2 e^{-Zr/3a_0}.$$
(6.72)

Elles sont représentées sur la figure 6.5. On observe qu'elles possèdent toutes les propriétés discutées à l'annexe 6F. En particulier, pour chaque valeur de l, il existe une infinité d'états liés possibles puisque lorsque l'énergie tend vers zéro (par valeurs négatives) la zone où les zéros peuvent se trouver grandit indéfiniment.

Des densités de probabilité radiales sont représentées sur la figure 6.6. On observe que, pour tous les états avec $n_r > 0$, il existe des domaines où la probabilité de trouver l'électron est très faible. Seules les fonctions d'onde radiales des états s ne s'annulent pas en r = 0. Lorsque l augmente, la probabilité de trouver l'électron au voisinage de l'origine diminue fortement à cause de l'effet de la barrière centrifuge.



FIGURE 6.6 – Densités de probabilité de présence radiale de l'atome d'hydrogène.

Annexe 6A: Points singuliers

Une équation différentielle linéaire et homogène du second ordre peut être écrite sous la forme canonique

$$y'' + P(x)y' + Q(x)y = 0.$$
 (6A.1)

où la variable x appartient à un intervalle [a, b].

Un point x_0 de [a, b] est dit *ordinaire* si les fonctions P(x) et Q(x) sont analytiques en ce point. Ces fonctions possèdent un développement de Taylor en ce point. La solution de l'équation différentielle peut être développée en série de Taylor sur un intervalle ouvert contenant x_0 ,

$$y(x) = \sum_{j=0}^{\infty} c_j (x - x_0)^j.$$
 (6A.2)

Les coefficients de cette série peuvent être déterminés en l'introduisant dans l'équation (6A.1) et en utilisant l'indépendance linéaire des fonctions $(x-x_0)^j$ pour déterminer les coefficients c_j . Par cette méthode, il est possible de trouver deux solutions linéairement indépendantes, par exemple en choisissant d'une part $c_0 = 1$ et $c_1 = 0$ et d'autre part $c_0 = 0$ et $c_1 = 1$.

Si le point x_0 n'est pas un point ordinaire, on dit que c'est un *point singulier*. Lorsque les fonctions

$$p(x) = (x - x_0)P(x)$$
 et $q(x) = (x - x_0)^2Q(x)$ (6A.3)

sont analytiques, le point est *singulier régulier*. Dans ce cas, le *théorème de Frobénius* montre qu'il existe toujours une solution sous forme d'une série

$$y(x) = (x - x_0)^s \sum_{j=0}^{\infty} c_j (x - x_0)^j.$$
 (6A.4)

où l'exposant s n'est pas nécessairement entier, ni même réel. Cette série converge sur un certain intervalle ouvert. L'exposant s est une racine de l'équation

$$s(s-1) + p(x_0)s + q(x_0) = 0$$
(6A.5)

obtenue en introduisant $(x-x_0)^s$ dans (6A.1) et en négligeant les puissances supérieures à $(x-x_0)^{s-2}$. Les coefficients de la série (6A.4) peuvent être déterminés en écrivant la série (6A.4) sous la forme

$$y(x) = \sum_{j=0}^{\infty} c_j (x - x_0)^{s+j},$$
(6A.6)

en l'introduisant dans l'équation (6A.1) et en utilisant l'indépendance linéaire des fonctions $(x - x_0)^{s+j}$ pour déterminer les coefficients c_j .

Dans le cas d'un point singulier régulier, une solution peut toujours être obtenue avec une des racines de (6A.5). Il est toujours possible de construire une deuxième solution linéairement indépendante de (6A.4) mais sa forme peut être plus compliquée. En mécanique quantique, nous recherchons des solutions de la forme (6A.4) avec $\operatorname{Re} s \geq 0$ ou même $\operatorname{Re} s \geq 1$.

Lorsque les fonctions p(x) et q(x) ne sont pas analytiques, le point singulier est *irrégulier*. Dans ce cas, des solutions sous forme de série n'existent pas nécessairement mais nous ne rencontrerons pas ce cas avec l'équation de Schrödinger.

Annexe 6B: Moment cinétique orbital en coordonnées sphériques

L'opérateur $\vec{\nabla}$ s'écrit en coordonnées sphériques

$$\frac{\partial}{\partial x} = \sin\theta\cos\varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\cos\theta\cos\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin\varphi}{r\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \varphi},
\frac{\partial}{\partial y} = \sin\theta\sin\varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\cos\theta\sin\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos\varphi}{r\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \varphi},
\frac{\partial}{\partial z} = \cos\theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r}\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta}.$$
(6B.1)

De ces expressions et des définitions (6.13) du moment cinétique orbital, nous déduisons

$$L_x = -i\hbar \left(-\sin\varphi \,\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\cos\varphi}{\tan\theta} \,\frac{\partial}{\partial\varphi} \right),\tag{6B.2}$$

$$L_y = -i\hbar \left(\cos\varphi \,\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\sin\varphi}{\tan\theta} \,\frac{\partial}{\partial\varphi}\right),\tag{6B.3}$$

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$
(6B.4)

La coordonnée radiale r a disparu de ces expressions.

Les expressions (6.16) et (6B.2) à (6B.4) permettent de calculer l'opérateur L^2 sous la forme

$$L^{2} = -\hbar^{2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^{2} \theta} \frac{\partial^{2}}{\partial \varphi^{2}} \right]$$
(6B.5)

$$= -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right).$$
 (6B.6)

Enfin, il est utile d'introduire les opérateurs

$$L_{+} = L_{x} + iL_{y}, L_{-} = L_{x} - iL_{y},$$
(6B.7)

dont la forme explicite est, d'après (6B.2) et (6B.3),

$$L_{\pm} = \hbar e^{\pm i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \pm i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right).$$
 (6B.8)

Annexe 6C: Quantification du moment cinétique orbital

Les opérateurs L^2 et L_z commutent. Appelons $Y(\theta, \varphi)$ leurs fonctions propres communes et $\hbar^2 \lambda$ et $\hbar \mu$ leurs valeurs propres respectives,

$$L^{2}Y(\theta,\varphi) = \hbar^{2}\lambda Y(\theta,\varphi), \qquad (6C.1)$$

$$L_z Y(\theta, \varphi) = \hbar \mu Y(\theta, \varphi). \tag{6C.2}$$

Les facteurs \hbar^2 et \hbar sont introduits car ils ont les mêmes dimensions que L^2 et L_z . Les facteurs inconnus λ et μ des valeurs propres sont donc des nombres réels (§4.2), sans dimensions. Nous allons résoudre les équations (6C.1) et (6C.2) par séparation des variables. Dans ce but, nous écrivons

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \,\Phi(\varphi), \tag{6C.3}$$

où Θ et Φ sont suffisamment dérivables sur $[0, \pi]$ et $[0, 2\pi]$ respectivement.

Les fonctions propres $\Phi(\varphi)$ sont données par l'équation (6C.2) qui devient, avec (6.15) et après simplification par $\Theta(\theta)$, l'équation différentielle du premier ordre

$$\frac{d\Phi}{d\varphi} = i\mu\,\Phi\tag{6C.4}$$

dont les solutions sont

$$\Phi(\varphi) = C e^{i\mu\varphi},\tag{6C.5}$$

où C est une constante arbitraire. Pour que la fonction Φ soit dérivable en tout point, elle doit être continue en $\varphi = 0$, ce qui implique

$$\Phi(2\pi) = \Phi(0) \tag{6C.6}$$

ou

$$e^{2i\mu\pi} = 1.$$
 (6C.7)

Les seules valeurs propres μ possibles sont donc les valeurs entières. La condition (6C.6) conduit à la *quantification* des valeurs propres. Nous les noterons m à partir de maintenant,

$$m \in \mathbb{Z}.\tag{6C.8}$$

Les fonctions Φ_m acceptables vérifient donc

$$L_z \Phi_m(\varphi) = \hbar m \, \Phi_m(\varphi) \tag{6C.9}$$

et sont données par

$$\Phi_m(\varphi) = (2\pi)^{-1/2} e^{im\varphi}.$$
 (6C.10)

La constante C a été choisie de façon à avoir

$$\int_0^{2\pi} |\Phi_m(\varphi)|^2 \, d\varphi = 1. \tag{6C.11}$$

Plus généralement, les fonctions $\Phi_m(\varphi)$ sont orthonormées,

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m^*(\varphi) \Phi_{m'}(\varphi) \, d\varphi = \delta_{mm'}, \tag{6C.12}$$

comme on peut facilement le vérifier par calcul direct.

En introduisant (6.17), (6C.3) et (6C.10) dans (6C.1), on obtient avec (6C.9) l'équation

$$\left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d}{d\theta}\right) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} + \lambda\right] \Theta(\theta) = 0.$$
 (6C.13)

Pour rechercher les valeurs propres λ et les fonctions propres continues Θ , nous posons

$$u = \cos\theta \tag{6C.14}$$

et $F(u) = \Theta(\theta)$. L'équation devient

$$\left[\frac{d}{du}(1-u^2)\frac{d}{du} - \frac{m^2}{1-u^2} + \lambda\right]F(u) = 0$$
 (6C.15)

où $u \in [-1, 1]$. Cette équation est appellée équation associée de Legendre. Comme nous allons le montrer, elle ne possède des solutions continues sur [-1, 1] que lorsque la valeur propre λ est le produit de deux entiers positifs successifs,

$$\lambda = l(l+1),\tag{6C.16}$$

où l est un entier positif. Les solutions correspondantes sont alors des polynômes multipliés par $(1-u^2)^{|m|/2}$.

Remarquons d'abord que l'équation (6C.15) possède deux points singuliers réguliers (annexe 6A) en u = 1 et u = -1. Un développement près de u = 1 dont le premier terme est $(1 - u)^s$ conduit à l'équation indicielle [éq. (6A.5)]

$$s^2 - \frac{m^2}{4} = 0. (6C.17)$$

Les exposants caractéristiques sont donc

$$s = \pm \frac{|m|}{2}.\tag{6C.18}$$

Le théorème de Frobenius (annexe 6A) nous apprend qu'il y a toujours une solution dont la puissance la plus basse est $(1 - u)^{|m|/2}$. La forme d'une deuxième solution linéairement indépendante de la première dépend de m. Pour |m| > 0, sa puissance la plus basse est $(1 - u)^{-|m|/2}$; pour m = 0, elle contient un terme logarithmique. Seule la première de ces solutions est bornée en u = 1 et donc continue en tout point de l'intervalle. Un développement autour de u = -1 dont le premier terme est $(1 + u)^s$ conduit aussi à l'équation indicielle (6C.17) et à une solution continue dont la puissance la plus basse est $(1 + u)^{|m|/2}$.

La connaissance des comportements acceptables près des points singuliers inspire le changement de fonction

$$F(u) = (1 - u^2)^{|m|/2} G(u).$$
(6C.19)

Remarquons que ce changement ne dépend pas de la discussion ci-dessus; il peut toujours être effectué. Cependant cette discussion nous laisse espérer qu'il existe une fonction G(u) qui tend vers des constantes non nulles lorsque u tend vers 1 et vers -1. En introduisant (6C.19) dans (6C.15) on obtient l'équation différentielle

$$(1 - u^2) G'' - 2(|m| + 1)u G' - (m^2 + |m| - \lambda) G = 0.$$
 (6C.20)

Nous allons résoudre cette équation par un développement en série autour du point ordinaire u = 0. Posons

$$G(u) = \sum_{j=0}^{\infty} g_j u^j \equiv \sum_{j=-2}^{\infty} g_{j+2} u^{j+2}$$
(6C.21)

et introduisons l'une ou l'autre de ces expressions dans les différents termes de (6C.20). On obtient les équations de récurrence

$$(j+1)(j+2)g_{j+2} = [j(j-1) + (2|m|+2)j + m^2 + |m| - \lambda]g_j$$

= $[(j+|m|)(j+|m|+1) - \lambda]g_j$ (6C.22)

D'après le théorème de Fuchs, la série entière (6C.21) converge pour |u| < 1. Voyons si elle converge pour |u| = 1. La relation (6C.22) nous fournit la limite

$$\frac{g_{j+2}}{g_j} \mathop{\to}\limits_{j \to \infty} 1 \tag{6C.23}$$

et les séries déduites de (6C.22) ne convergent donc pas en |u| = 1. Cependant, il peut arriver que tous les coefficients s'annulent à partir d'une certaine valeur de j. Ce n'est que dans ce cas que l'on obtient les solutions continues recherchées. La série (6C.21) ne peut se réduire à un polynôme que si

$$\lambda = l(l+1). \tag{6C.24}$$

Dans ce cas, le coefficient de $g_{l-|m|}$ s'annule dans (6C.22). Les coefficients $g_{l-|m|+2}$, $g_{l-|m|+4}$, ... sont alors tous nuls. Pour obtenir une solution polynômiale continue sur [-1, 1], il suffit donc de choisir $g_1 = 0$ si l - |m| est pair, ce qui entraîne que tous les coefficients d'indice impair sont nuls, ou de choisir $g_0 = 0$ si l - |m| est impair, ce qui entraîne que tous les coefficients d'indice pair sont nuls.

Les polynômes ainsi obtenus sont soit pairs, soit impairs, et de degré l - |m|. Les solutions de l'équation (6C.15) sont obtenues avec (6C.19) en multipliant les polynômes obtenus à partir de (6C.22) et (6C.24) par $(1 - u^2)^{|m|/2}$. Leurs propriétés sont détaillées à l'annexe suivante.

Annexe 6D: Polynômes de Legendre et fonctions associées

L'équation de Legendre s'écrit

$$\left[\frac{d}{du}(1-u^2)\frac{d}{du} + l(l+1)\right]P_l(u) = 0.$$
(6D.1)

[voir l'équation (6C.15) dans le cas m = 0]. Ses solutions bornées sont les polynômes de Legendre donnés par la formule de Rodrigues,

$$P_l(u) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{du^l} (u^2 - 1)^l, \qquad (6D.2)$$

comme on peut le vérifier par calcul direct. Ces polynômes sont orthogonaux et vérifient la relation

$$\int_{-1}^{+1} P_l(u) P_{l'}(u) \, du = \frac{2}{2l+1} \,\delta_{ll'}.$$
(6D.3)

Ils ne sont donc pas normés. Leur normalisation dans (6D.2) est fixée par la condition

$$P_l(1) = 1.$$
 (6D.4)

Comme le montre (6D.2), ces polynômes sont soit pairs, soit impairs, selon que l est pair ou impair,

$$P_l(-u) = (-1)^l P_l(u).$$
(6D.5)

Les polynômes de Legendre les plus simples sont

$$P_{0}(u) = 1,$$

$$P_{1}(u) = u,$$

$$P_{2}(u) = \frac{1}{2}(3u^{2} - 1),$$

$$P_{3}(u) = \frac{1}{2}(5u^{3} - 3u),$$

$$P_{4}(u) = \frac{1}{8}(35u^{4} - 30u^{2} + 3).$$
(6D.6)

Passons au cas où m est quelconque. D'après (6C.19), (6C.21) et (6C.22), il existe pour $\lambda = l(l+1)$ des solutions de (6C.15), appelées fonctions de Legendre associées, définies par

$$P_l^{|m|}(u) = (1 - u^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{du^{|m|}} P_l(u),$$
(6D.7)

avec la condition

$$|m| \le l. \tag{6D.8}$$

On peut démontrer la relation (6D.7) en dérivant |m| fois l'équation (6D.1) et en utilisant le changement de fonction (6C.19). Ces fonctions vérifient les relations d'orthogonalité

$$\int_{-1}^{+1} P_l^{|m|}(u) P_{l'}^{|m|}(u) \, du = \frac{2}{2l+1} \, \frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!} \, \delta_{ll'} \tag{6D.9}$$

qui contiennent (6D.3) comme cas particulier. D'après (6D.7), on a

$$P_l^0(u) = P_l(u) (6D.10)$$

et, avec (6D.5),

$$P_l^{|m|}(-u) = (-)^{l+|m|} P_l^{|m|}(u).$$
(6D.11)

Les fonctions de Legendre les plus simples sont données par (6D.10) ou par

$$P_1^1(u) = (1 - u^2)^{1/2},$$

$$P_2^1(u) = 3(1 - u^2)^{1/2}u,$$

$$P_2^2(u) = 3(1 - u^2),$$

$$P_3^1(u) = \frac{3}{2}(1 - u^2)^{1/2}(5u^2 - 1),$$

$$P_3^2(u) = 15(1 - u^2)u,$$

$$P_3^3(u) = 15(1 - u^2)^{3/2}.$$

(6D.12)

Annexe 6E: Parité des fonctions d'onde

Les fonctions propres d'un potentiel central quelconque possèdent une symétrie importante : elles sont soit *paires*, soit *impaires*.

Pour vérifier cette propriété, étudions la transformation $\vec{r} \to -\vec{r}$ sur les fonctions $\psi_{n_r lm}(\vec{r})$. En coordonnées sphériques, il faut effectuer la transformation (voir la figure 6E.1)

$$\begin{array}{l} r \ \rightarrow \ r, \\ \theta \ \rightarrow \ \pi - \theta \ \text{ou} \ \cos \theta \rightarrow -\cos \theta, \\ \varphi \ \rightarrow \ \varphi + \pi. \end{array}$$
 (6E.1)

D'après (6D.11), on a



FIGURE 6E.1 – Transformation $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ en coordonnées sphériques.

$$P_l^{|m|}(-\cos\theta) = (-1)^{l+|m|} P_l^{|m|}(\cos\theta)$$
(6E.2)

 et

$$e^{im(\varphi+\pi)} = (-1)^m e^{im\varphi}.$$
(6E.3)

La transformation (6E.1) appliquée à la définition (6.23) des harmoniques sphériques donne donc

$$Y_l^m(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^l Y_l^m(\theta, \varphi).$$
(6E.4)

Comme la fonction radiale est invariante pour la transformation (6E.1), la fonction d'onde $\psi_{n_r lm}$ devient

$$\psi_{n_r lm}(-\vec{r}) = (-1)^l \,\psi_{n_r lm}(\vec{r}). \tag{6E.5}$$

Sa parité est $(-1)^l$. Les états s, d, g, \ldots sont pairs tandis que les états p, f, h, \ldots sont impairs. La nature paire ou impaire de la fonction d'onde ne dépend pas de m.

Le nombre quantique de parité joue un rôle important dans de nombreux processus physiques. Nous en verrons un exemple au chapitre 12.

Annexe 6F: Propriétés générales des fonctions d'onde radiales

Au §6.1, nous avons supposé que le potentiel V(r) n'avait pas de singularité ailleurs qu'à l'origine et à l'infini. Dans ce cas, on peut montrer (voir l'annexe 6A et Mécanique Quantique I) que les solutions acceptables physiquement ont, près de l'origine, le comportement

$$u_l(r) \mathop{\sim}_{r \to 0} r^{l+1} \tag{6F.1}$$

ou

$$R_l(r) \mathop{\sim}_{r \to 0} r^l. \tag{6F.2}$$

Ce comportement est vérifié par toutes les fonctions d'onde radiales rencontrées dans des problèmes physiques réalistes. En particulier, le fait que $R_0(r)$ ne tend pas vers 0 dans le cas l = 0 (et seulement pour cette valeur de l) a des conséquences observables dans un certain nombre de processus physiques (voir le §7.4). C'est le seul cas où la densité de probabilité de présence à l'origine $|\psi(0)|^2$ n'est pas nulle.

En nous basant sur les résultats de l'annexe 5B, nous pouvons écrire les comportements asymptotiques des fonctions radiales de carré sommable. Pour un potentiel confinant, l'équation (5B.2) donne

$$u_l(r) \mathop{\sim}_{r \to \infty} \exp\left[-\hbar^{-1} \int \sqrt{2mV(r)} \ dr\right].$$
 (6F.3)

Pour un potentiel non confinant, (5B.5) conduit pour les énergies E < 0 à

$$u_l(r) \mathop{\sim}_{r \to \infty} \exp(-\hbar^{-1} \sqrt{2m|E|} r).$$
(6F.4)

Les propriétés (6F.1) et (6F.3) ou (6F.4) sont des caractéristiques fondamentales de toutes les fonctions d'onde radiales.

D'autres propriétés fondamentales peuvent être déduites de l'étude du comportement des solutions de l'équation (6.36) écrite sous la forme

$$\frac{u_l''}{u_l} = \frac{2m}{\hbar^2} \ (V_{\text{eff}}^l(r) - E).$$
(6F.5)

La courbure de la fonction radiale en un point est ainsi proportionnelle à la valeur de la fonction $V_{\text{eff}}^l(r) - E$ en ce point. Nous allons utiliser cette relation pour discuter qualitativement la forme de $u_l(r)$.

Nous choisissons le signe de $u_l(r)$ de façon à ce que cette fonction soit positive pour r petit. Ce choix est toujours possible puisque le signe d'une fonction d'onde est arbitraire. Supposons d'abord que

$$E < \min V_{\text{eff}}^l(r), \tag{6F.6}$$

ce qui n'est possible que si V_{eff}^l est borné inférieurement. Dans ce cas, u_l'' a le même signe que u_l . La courbure de u_l est positive et cette fonction croît indéfiniment comme

on le voit sur la partie (a) de la figure 6F.1. Il ne peut donc y avoir d'état lié sous le minimum du potentiel effectif. Un tel état correspondrait d'ailleurs à une énergie cinétique négative, ce qui est impossible comme nous venons de le vérifier.

Considérons ensuite une énergie supérieure au minimum du potentiel, pour lequel nous supposons pour fixer les idées une forme simple comme celle présentée sur la figure 6F.1. Appelons $r_1(E)$ et $r_2(E)$ les points de rebroussement, où $V_{\text{eff}}^l(r) - E$ s'annule pour



FIGURE 6F.1 – Equation radiale pour un potentiel V(r) : résolution à des énergies E croissantes. Des solutions u_l acceptables physiquement apparaissent dans les cas (c) et (f).

le potentiel choisi. Ces points dépendent non seulement de l'énergie E mais aussi de la valeur de l. Le signe du membre de droite de (6F.5) est donc positif pour $r < r_1(E)$ et pour $r > r_2(E)$. Il est négatif pour $r_1(E) < r < r_2(E)$. Au point $r = r_1(E)$, la courbure de la fonction croissante $u_l(r)$ change et cette fonction peut éventuellement passer par un maximum, comme dans le cas (b) présenté sur la figure, et puis décroître. La courbure de $u_l(r)$ s'inverse à nouveau au point $r = r_2(E)$. Si la fonction $u_l(r)$ ne change pas de signe au delà de r_2 , elle finit par tendre vers $+\infty$. Si l'énergie est assez élevée, u_l peut changer de signe, le signe de sa courbure change une troisième fois au point où u_l s'annule et u_l tend vers $-\infty$ [cas (d)]. Cependant, entre ces deux situations, pour une valeur bien précise E_{0l} de l'énergie, u_l tend asymptotiquement vers zéro selon la forme (6F.4) [cas (c)]. Cette énergie est une valeur propre et correspond à une fonction propre qui ne s'annule pas entre 0 et l'infini.

Si nous continuons à augmenter l'énergie, les points r_1 et r_2 s'écartent et il devient

possible que la fonction d'onde change de signe entre r_1 et r_2 . Quand u_l change de signe, u_l'' change aussi de signe et la courbure s'inverse. Elle s'inverse à nouveau en r_2 [cas (d)]. La fonction u_l tend vers $-\infty$. Lorsque l'énergie continue à augmenter, un minimum apparaît entre r_1 et r_2 mais, après le changement de courbure en r_2 , la fonction finit par tendre vers $-\infty$ [cas (e)]. A une certaine énergie E_{1l} , la fonction u_l tend asymptotiquement vers zéro par valeurs négatives [cas (f)] : elle "s'annule à l'infini". Cette énergie E_{1l} , la deuxième valeur propre, correspond à l'énergie du premier état excité pour la valeur de l considérée. La fonction u_l s'annule une fois entre les points $r_1(E_{1l})$ et $r_2(E_{1l})$. Puis, à une énergie un peu plus grande que E_{1l} , elle s'annule une deuxième fois à distance finie et tend à nouveau vers $+\infty$.

Lorsque l'énergie continue à augmenter, d'autres valeurs propres peuvent apparaître avec des zéros supplémentaires, et donc des changements de signe, entre les points r_1 et r_2 . Chaque nouvelle valeur propre correspond à une fonction propre u_l qui s'annule une fois de plus. L'apparition de solutions qui tendent asymptotiquement vers zéro peut cesser après un nombre fini de valeurs propres ou continuer indéfiniment. Comme tous les zéros de u_l doivent être situés entre $r_1(E)$ et $r_2(E)$ et que la courbure de la fonction u_l est limitée par l'équation (6F.5), le nombre de zéros ne peut augmenter indéfiniment que si $r_2(E)$ tend vers l'infini (toujours dans le cas d'un potentiel continu monotone au delà d'une certaine distance). Cette situation est possible soit avec un potentiel confinant, soit avec un potentiel non confinant qui tend suffisamment lentement vers zéro par valeurs négatives. C'est le cas par exemple du potentiel coulombien attractif présenté au §6.5.

Nous venons de voir que des valeurs propres croissantes successives possèdent des fonctions d'onde avec un nombre croissant de zéros. Cette propriété est universelle et ne dépend pas des détails de la forme du potentiel s'il vérifie les hypothèses décrites précédemment. Le nombre de zéros ou *noeuds* d'une fonction propre est donc une caractéristique fondamentale de cette fonction. On lui associe un nombre quantique n_r appelé *nombre de noeuds radiaux*.

Chapitre 7

Systèmes de particules

7.1 Équation de Schrödinger

Un système de N particules peut être décrit par une généralisation naturelle du cas à une particule. A chaque particule est associée une coordonnée qui définit sa position dans l'espace. La coordonnée de la jème particule est notée $\vec{r_j}$ (j = 1, ..., N). Cette particule possède une masse m_j , une charge q_j et d'autres propriétés comme un spin que nous rencontrerons au chapitre 8.

D'après le postulat I, les propriétés du système de particules sont décrites par une fonction d'onde (voir l'annexe 7A)

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

définie dans un espace physique à 3N dimensions et qui dépend d'un paramètre t, le temps. Cette fonction d'onde est déterminée par l'équation de Schrödinger (4.34),

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

où H est l'opérateur hamiltonien. La seule différence avec le cas à une particule est la présence d'un plus grand nombre de coordonnées. Quand H ne dépend pas du temps, la forme stationnaire (4.35) de cette équation est

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

où E_T est l'énergie totale du système. La résolution approchée de l'équation (7.3) dans des cas réalistes est à la base de la physique atomique (chapitre 9), de la physique moléculaire (chapitre 10) et de la physique nucléaire (chapitre 11).

Selon la règle de correspondance (§4.6), l'opérateur hamiltonien a une forme qui est connue d'après la mécanique classique,

$$H = T + V, \tag{7.4}$$

où T est l'énergie cinétique totale et V est l'énergie potentielle totale. L'énergie cinétique totale est la somme des énergies cinétiques individuelles des particules,

$$T = \sum_{j=1}^{N} \frac{p_j^2}{2m_j}$$
(7.5)

ou, puisque $\vec{p}_j = -i\hbar \vec{\nabla}_j$ [éq. (4.36)],

$$T = -\sum_{j=1}^{N} \frac{\hbar^2}{2m_j} \,\Delta_j.$$
(7.6)

L'indice j accolé au gradient ou au laplacien signifie que l'opérateur différentiel porte sur la variable \vec{r}_j . En mécanique classique, l'impulsion \vec{p}_j de la particule j est une fonction vectorielle du temps. En mécanique quantique, elle devient un opérateur proportionnel au gradient vis-à-vis de la coordonnée \vec{r}_j correspondante. La formule (7.6) nous montre que l'énergie cinétique est une combinaison linéaire d'opérateurs laplaciens par rapport aux différentes coordonnées \vec{r}_j .

L'opérateur d'énergie potentielle est aussi déduit de la mécanique classique. Nous supposons ici que le système étudié est *isolé*, c'est-à-dire qu'il n'est pas soumis à l'action de champs extérieurs ni à l'influence d'autres particules. Cette situation est idéalisée : le système est considéré comme étant seul dans l'espace. Cette approximation est valable pour décrire des expériences où la distance moyenne entre les systèmes étudiés est grande devant les dimensions de ces systèmes. Appelons V_{ij} le potentiel d'interaction entre les particules *i* et *j*. Ce potentiel dépend principalement de la distance entre les particules et de leurs propriétés physiques. Sa forme dépend de la nature de l'interaction ou des interactions qui agissent entre ces particules. Nous le notons sous la forme

$$V_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = V_{ji}(|\vec{r}_j - \vec{r}_i|)$$
(7.7)

qui n'est cependant pas la forme la plus générale possible. En effet, le potentiel peut aussi dépendre du spin des particules, ce qui peut le compliquer sensiblement. L'énergie potentielle totale s'écrit

$$V = \sum_{i>j=1}^{N} V_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \equiv \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{i=j+1}^{N} V_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|).$$
(7.8)

L'inégalité i > j assure qu'il n'y a pas de double comptage de l'interaction entre chaque paire de particules. L'équation de Schrödinger s'obtient en introduisant (7.4), (7.6) et (7.8) dans (7.2).

A titre d'exemple, considérons les cas particuliers N = 2 et N = 3. L'équation de Schrödinger d'un système de deux particules s'écrit

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_2 + V_{21}(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|)\right]\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,t).$$
 (7.9)

La fonction d'onde dépend donc de deux coordonnées spatiales et est définie dans un espace à 6 dimensions. L'équation de Schrödinger d'un système de trois particules est

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3,t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_2 - \frac{\hbar^2}{2m_3}\Delta_3 + V_{21}(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) + V_{31}(|\vec{r}_3 - \vec{r}_1|) + V_{32}(|\vec{r}_3 - \vec{r}_2|)\right]\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3,t).$$
(7.10)

Ici la fonction d'onde est définie dans un espace à 9 dimensions.

7.2 Système de deux particules

Il est possible de réaliser un équivalent quantique de la séparation du mouvement du centre de masse. Plutôt que de considérer cette séparation dans un cas général, nous l'étudions dans le cas particulier d'un système de deux particules.

Partons de la forme stationnaire de l'équation (7.9),

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_2 + V(|\vec{r_1} - \vec{r_2}|)\right]\Psi(\vec{r_1}, \vec{r_2}) = E_T \Psi(\vec{r_1}, \vec{r_2}).$$
(7.11)

Nous utilisons la notation E_T pour souligner le fait que cette énergie est l'énergie totale du système, qui comprend l'énergie due au mouvement d'ensemble de ce système. Effectuons un changement de variables dans cette équation. Définissons la coordonnée du centre de masse

$$\vec{R} = \frac{m_1 \vec{r_1} + m_2 \vec{r_2}}{m_1 + m_2} \tag{7.12}$$

et la coordonnée relative

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2. \tag{7.13}$$

Nous allons écrire l'équation de Schrödinger (7.11) avec ces nouvelles coordonnées (voir l'annexe 7B pour le détail des calculs).

Introduisons la masse totale

$$M = m_1 + m_2 \tag{7.14}$$

et la masse réduite

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}.$$
(7.15)

L'équation (7.11) devient

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \,\Delta_{\vec{R}} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \,\Delta_{\vec{r}} + V(r)\right] \Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E_T \,\Psi(\vec{R}, \vec{r}). \tag{7.16}$$

Dans les nouvelles variables, la fonction d'onde se factorise sous la forme (annexe 7B)

$$\Psi(\vec{R},\vec{r}) = \exp(i\vec{K}\cdot\vec{R})\,\varphi(\vec{r}). \tag{7.17}$$

Le mouvement du centre de masse est décrit par une onde plane caractérisée par le vecteur d'onde \vec{K} . Comme en physique classique, le centre de masse effectue un mouvement rectiligne uniforme de vitesse $\hbar \vec{K}/M$. La fonction d'onde du mouvement relatif $\varphi(\vec{r})$ est solution de l'équation de Schrödinger du mouvement relatif

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\,\Delta_{\vec{r}} + V(r)\right]\varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r}).\tag{7.18}$$

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

$$E = E_T - \frac{\hbar^2 K^2}{2M}.$$
 (7.19)

Pour étudier un système de deux particules, il suffit de calculer leur masse réduite et d'écrire directement l'équation de Schrödinger (7.18) du mouvement relatif. Cette équation est facile à obtenir. Bien entendu, rien ne dit qu'elle est facile à résoudre! L'équation plus simple du mouvement du centre de masse [éq. (7B.8)] présente peu d'intérêt. Sa solution générale est connue et rien ne nous empêche de choisir une solution pour laquelle \vec{K} est nul ce qui conduit à

$$E = E_T. (7.20)$$

L'énergie du mouvement relatif est la grandeur physique importante qu'il faut calculer, ainsi que la fonction d'onde $\varphi(\vec{r})$ correspondante. Nous allons voir au paragraphe suivant un exemple très important.

7.3 L'atome d'hydrogène

Considérons un système constitué d'un électron de masse m_e et de charge -e et d'un proton de masse m_p et de charge e. Nous pourrions écrire pour ce système une équation de Schrödinger de la forme (7.11) mais il est plus simple de sauter cette étape et d'écrire directement d'après (7.18),

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r}).$$
(7.21)

Cette équation ressemble très fort à (6.44) pour Z = 1 avec cependant une différence. La masse de la "particule" est ici

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e \left(1 - \frac{m_e}{m_p} \right), \tag{7.22}$$

c'est-à-dire légèrement plus petite que la masse d'un électron puisque

$$\frac{m_e}{m_p} \approx \frac{1}{1836}.\tag{7.23}$$

Comme nous possédons les solutions de l'équation (6.44), nous pouvons en déduire celles de l'équation (7.21) par un raisonnement simple.

Par analogie avec (6.45) et (6.46), nous pouvons définir les unités effectives

$$a_{\mu} = 4\pi\epsilon_0 \ \frac{\hbar^2}{\mu e^2} = \frac{m_e}{\mu} \ a_0 \tag{7.24}$$

et

$$\operatorname{Ryd}_{\mu} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_{\mu}} = \frac{\mu}{m_e} \operatorname{Ryd.}$$
(7.25)

Avec ces unités qui diffèrent légèrement de celles définies au §6.5, l'équation (7.21) prend exactement la forme (6.51) que nous avons étudiée en détails. Par conséquent, le spectre d'énergies d'un atome d'hydrogène est donné par la formule

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \operatorname{Ryd}_{\mu} \approx -\frac{1}{n^2} \left(1 - \frac{m_e}{m_p} \right) \operatorname{Ryd}.$$
(7.26)

La dernière expression (7.26) est une très bonne approximation. Au chapitre 8, nous verrons une description plus précise de l'atome d'hydrogène qui conduira à d'autres corrections d'une nature physique différente.

7.4 Systèmes hydrogénoïdes

L'équation (7.21) est encore valable pour d'autres systèmes dits hydrogénoïdes. Un système hydrogénoïde est un système composé de deux particules de charges opposées qui n'interagissent que par l'interaction coulombienne. En pratique, ces systèmes comportent une particule de charge -e et une autre de charge Ze ($Z \ge 1$).

L'équation de Schrödinger de ces systèmes peut être tranformée par changement de variables en l'équation (6.51). Les niveaux d'énergie sont donc donnés par

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \operatorname{Ryd}_{\mu}, \tag{7.27}$$

où Ryd_{μ} est donné par (7.25) et μ est la masse réduite (7.15) des deux particules.

L'ion He⁺ que nous rencontrerons au §9.2.2 est un exemple de système hydrogénoïde avec Z = 2. Beaucoup d'autres systèmes hydrogénoïdes existent dans la nature (voir par exemple le §7.5). Un des plus remarquables est le *positronium* constitué d'un électron et de son antiparticule le positron (§1.3). Ces deux particules ont exactement la même masse et leur masse réduite (7.15) vaut donc

$$\mu = \frac{1}{2}m_e. \tag{7.28}$$

L'unité d'énergie (7.25) de ce système est $\frac{1}{2}$ Ryd mais, à part cela, son spectre est identique à celui d'un atome d'hydrogène. Comme une particule et son antiparticule tendent à s'annihiler, le positronium n'a qu'une durée de vie très courte. Dans son état fondamental, sa durée de vie moyenne est de 1.25×10^{-10} s. En s'annihilant, la particule et son antiparticule se transforment en une paire de photons. Pour pouvoir s'annihiler, l'électron et le positron doivent être très proches l'un de l'autre. La probabilité d'annihilation du positronium est beaucoup plus grande dans les états *s* que dans les états *l* > 0, comme on peut s'en rendre compte sur la figure 6.6.

7.5 Etats de Rydberg

Les formules (7.26) et (7.27) peuvent être comparées à des résultats expérimentaux sur divers systèmes atomiques : l'atome d'hydrogène et les ions à un seul électron. Aux petites corrections près que nous étudierons au chapitre 8, elles sont en bon accord avec les données expérimentales. Elles peuvent aussi être testées sur d'autres systèmes hydrogénoïdes comme le positronium.

En particulier les formules (7.26) et (7.27) restent valables pour de très grandes valeurs de n. Les états très excités de l'atome d'hydrogène portent le nom d'*états* de Rydberg. Ces états peuvent être réalisés en excitant progressivement des atomes d'hydrogène avec des lasers. Il est intéressant de calculer le rayon des états ainsi obtenus. Le rayon moyen d'un état de l'hydrogène est donné par (4.52) et (6.68),

$$\langle r \rangle_{nl} = \int \psi_{nlm}^*(\vec{r}) \ r \ \psi_{nlm}(\vec{r}) \ d\vec{r} = \int_0^\infty [R_{nl}(r)]^2 \ r^3 dr,$$
 (7.29)

puisque l'intégrale angulaire vaut 1 d'après (6.24). L'intégrale radiale (7.29) peut être déterminée exactement par un calcul que nous n'explicitons pas ici. Le résultat est

$$\langle r \rangle_{nl} = \frac{1}{2} [3n^2 - l(l+1)]a_{\mu}.$$
 (7.30)

Le rayon moyen de l'état fondamental est donc égal à $3a_{\mu}/2$. Les états pour lesquels n est grand et l = n - 1 ont une grande dimension

$$\langle r \rangle_{nn-1} \approx n^2 a_0 \tag{7.31}$$

et une longue durée de vie (§12.6). Des états de Rydberg avec l = n - 1 ont été réalisés pour des valeurs très élevées de n, comme par exemple

$$n \approx 500. \tag{7.32}$$

D'après la formule (7.31), le rayon moyen de ces états est environ 200 000 fois plus grand que celui de l'état fondamental. Ce rayon est donc de l'ordre de grandeur de 0.01 mm ce qui est énorme pour un atome.

Des états de Rydberg peuvent être réalisés approximativement avec d'autres atomes que l'hydrogène ou même avec des molécules. En effet, si un seul électron d'un atome neutre par exemple est très fortement excité, le rayon moyen de son orbitale est très grand devant ceux des autres électrons. A cette grande distance, l'effet du noyau de charge Ze et des Z - 1 autres électrons se confond pour donner une charge moyenne +e répartie sur une région de l'espace petite devant les dimensions de l'orbitale de l'électron excité. Le noyau et les autres électrons semblent se comporter comme une seule particule de charge +e dont la masse est la somme de leurs masses. Ce système est donc approximativement un système hydrogénoïde. Les énergies des états de Rydberg de ce système vérifient aussi la relation (7.27) avec une très bonne approximation. Les petites différences avec le spectre calculé pour un vrai système hydrogénoïde peuvent être mesurées avec précision et fournissent des informations sur la fonction d'onde des autres électrons.

7.6 Systèmes de particules identiques

Depuis le début de ce chapitre, nous avons implicitement supposé que toutes les particules étaient différentes. Cette hypothèse n'est pas réalisée dans beaucoup d'applications physiques puisque la matière qui nous entoure est essentiellement composée de trois particules de base : les électrons, les protons et les neutrons (§1.3). Les propriétés physiques de la matière indiquent clairement que tous les électrons sont identiques entre eux (§1.1). Les propriétés des atomes ne dépendent pas du choix des électrons qui les composent. De même, tous les protons sont identiques entre eux et tous les neutrons aussi. Aucune expérience ne permet de distinguer les propriétés d'un proton de celles d'un autre proton ou les propriétés d'un neutron de celles d'un autre neutron.

Les systèmes à plus de deux ou trois corps sont inévitablement composés de certaines particules identiques. Le fait que ces particules soient identiques a des conséquences importantes et parfois étonnantes en physique quantique. En physique classique, l'identité des particules a moins d'importance car nous pouvons les différencier par leurs positions. Si un électron est initialement au point A et un autre au point B, il suffit de suivre attentivement leurs trajectoires pour savoir à tout instant ultérieur quel électron était en A à l'instant initial. En physique quantique et donc en réalité, l'aspect probabiliste de la fonction d'onde (postulat I) nous empêche de continuer à localiser l'électron qui était en A avec grande précision au cours du temps. Si les deux électrons sont assez proches l'un de l'autre, nous ne pouvons plus les identifier car ils ont tous les deux une probabilité de présence non nulle en les mêmes points de l'espace.

Pour étudier les conséquences de l'identité des particules, nous allons commencer par le cas simple de deux particules identiques numérotées 1 et 2. L'hamiltonien de ces deux particules identiques peut s'écrire

$$H(1,2) = T(1) + T(2) + V(1,2).$$
(7.33)

Les opérateurs T(1) et T(2) sont des opérateurs d'énergie cinétique de forme identique puisque les particules ont identiquement la même masse. La seule différence entre eux est qu'ils dépendent l'un des coordonnées de la particule 1 et l'autre des coordonnées de la particule 2. Le potentiel d'interaction V(1,2) est symétrique

$$V(1,2) = V(2,1). (7.34)$$

Il peut sembler plus simple de représenter les coordonnées des particules 1 et 2 par $\vec{r_1}$ et $\vec{r_2}$ comme précédemment. Si nous ne le faisons pas, c'est parce que la notion de coordonnée peut être ici plus générale. Les coordonnées de chaque particule incluent non seulement leur position mais aussi d'autres propriétés plus abstraites comme leur spin (voir le §8.3). La notation que nous utilisons ici se veut tout-à-fait générale.

L'hamiltonien H(1,2) possède la propriété

$$H(2,1) = H(1,2). (7.35)$$

Il est *symétrique* pour l'échange des particules identiques. Considérons une fonction propre de cet opérateur.

$$H(1,2)\Psi(1,2) = E\Psi(1,2).$$
(7.36)

Les valeurs propres de l'opérateur (7.33) ne sont en général pas dégénérées ¹. Permutons les particules 1 et 2 dans (7.36),

$$H(2,1)\Psi(2,1) = E\Psi(2,1).$$
(7.37)

Si nous tenons compte de (7.35), nous obtenons

$$H(1,2)\Psi(2,1) = E\Psi(2,1).$$
(7.38)

Les deux fonctions $\Psi(2,1)$ et $\Psi(1,2)$ sont fonctions propres du même opérateur avec la même valeur propre. Comme l'énergie n'est pas dégénérée, $\Psi(2,1)$ doit être proportionnel à $\Psi(1,2)$,

$$\Psi(2,1) = C\Psi(1,2). \tag{7.39}$$

En permutant 1 et 2 dans (7.39), on a aussi

$$\Psi(1,2) = C\Psi(2,1) \tag{7.40}$$

^{1.} En fait, elles présentent souvent une dégénérescence vis-à-vis du nombre quantique magnétique, comme les valeurs propres d'un hamiltonien avec un potentiel central (§6.4), mais la *paire de valeurs propres* de l'opérateur hamiltonien et de l'opérateur composante z du moment cinétique (§8.4) n'est pas, elle, dégénérée et nous nous retrouvons dans la même situation que dans le raisonnement ci-dessus.

et donc, en remplaçant $\Psi(1,2)$ dans (7.39),

$$\Psi(2,1) = C^2 \Psi(2,1). \tag{7.41}$$

On a donc obligatoirement $C = \pm 1$ ou

$$\Psi(2,1) = \pm \Psi(1,2), \tag{7.42}$$

ce qui veut dire que Ψ est soit symétrique, soit antisymétrique. Une fonction ψ_S est symétrique si

$$\Psi_S(2,1) = \Psi_S(1,2),\tag{7.43}$$

tandis que Ψ_A est antisymétrique si

$$\Psi_A(2,1) = -\Psi_A(1,2). \tag{7.44}$$

Les solutions *exactes* de (7.36) sont *automatiquement* symétriques ou antisymétriques.

Lorsque le système comporte plus de deux particules identiques, l'hamiltonien est complètement symétrique

$$H(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N) = H(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N),$$
(7.45)

quels que soient i et j $(1 \le i < j \le N)$. On peut démontrer que ses fonctions propres définies par

$$H(1, 2, \dots, N)\Psi(1, 2, \dots, N) = E\Psi(1, 2, \dots, N)$$
(7.46)

sont soit *complètement symétriques*, soit *complètement antisymétriques*. Des fonctions symétriques vérifient

$$\Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N) = +\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N)$$
(7.47)

quels que soient i et j. Des fonctions antisymétriques vérifient

$$\Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N) = -\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N)$$
(7.48)

quels que soient i et j.

7.7 Postulat d'antisymétrisation de Pauli

D'après les résultats du §7.6, nous observons que les fonctions d'onde d'un système de particules identiques se classent en deux catégories : elles sont soit complètement symétriques, soit complètement antisymétriques. Cependant, ces deux cas ne sont pas rencontrés en même temps dans la nature pour un type donné de particules. Cette observation a conduit Wolfgang Pauli à formuler le *postulat d'antisymétrisation* qui précise une des lois fondamentales de la nature au niveau microscopique.

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

Les particules qui vérifient ce postulat sont appelées des *fermions* en l'honneur de Enrico Fermi. Elles ont en commun d'avoir un spin non entier (les trois particules mentionnées ci-dessus ont en fait toutes un spin 1/2 comme nous le verrons aux §8.3 et 11.2). Le postulat doit être compris de la façon suivante.

(1) Bien que l'équation de Schrödinger possède aussi des solutions symétriques qui sont parfaitement valables d'un point de vue mathématique, l'observation de la nature nous conduit à écarter ces solutions, c'est-à-dire à les considérer comme *non physiques*.

(2) Les fonctions d'onde antisymétriques vérifient la définition (7.48). Dans cette définition, les coordonnées généralisées des deux particules i et j ont été échangées, c'està-dire leur position, l'orientation de leur spin et d'autres caractéristiques de leur état qu'elles pourraient posséder.

Comme toutes les propriétés physiques de ces particules sont identiques (masse, charge, spin, moment magnétique, ...), on doit retrouver la même situation physique lorsque leurs coordonnées sont échangées.

Si nous prenons le carré du module de (7.48), nous obtenons

$$|\psi(1,\dots,j,\dots,i,\dots,N)|^2 = |\psi(1,\dots,i,\dots,j,\dots,N)|^2$$
(7.49)

quels que soient i et j. La densité de probabilité (annexe 7A) est donc parfaitement symétrique comme on pouvait l'espérer d'une grandeur décrivant des particules identiques. Plus généralement, toutes les propriétés mesurables d'un système de particules identiques sont complètement symétriques vis-à-vis de toutes ces particules. En effet, la fonction d'onde Ψ apparaît toujours sous la forme $\Psi^* \dots \Psi$ dans les expressions des propriétés mesurables et le fait que Ψ change de signe quand les coordonnées des particules sont échangées n'a pas de conséquence observable puisque Ψ^* change de signe en même temps.

Enfin, pour être complet, signalons qu'il existe un autre type de particules, appelées bosons en l'honneur de Satvendranath Bose. Les états physiques des systèmes de bosons identiques sont décrits par des fonctions d'onde symétriques. Les bosons ont un spin entier. Il existe deux types de bosons : les bosons de matière, qui sont des particules constituées d'un nombre pair de fermions, et les bosons qui véhiculent les interactions, ou bosons de jauge, dont l'exemple le plus simple est le photon (\$1.3 et \$2.3). Une caractéristique des bosons de jauge, contrairement aux bosons de matière, est que leur nombre n'est pas nécessairement conservé : un ou plusieurs photons peuvent par exemple apparaître dans certains processus physiques (voir le chapitre 12), leurs énergies et leurs impulsions étant prélevées sur les énergies et impulsions initiales du système soumis à ce processus (§12.2). La description de ces phénomènes n'est pas possible dans le cadre de la mécanique quantique non relativiste. Par contre, le nombre de fermions est toujours conservé. Une de ces particules ne peut apparaître que si l'antiparticule correspondante est créée simultanément à partir d'énergie. De même, un fermion ne peut disparaître qu'en s'annihilant avec son antiparticule, comme dans l'exemple du positronium au §7.4. Ces processus de création ou d'annihilation de paires particule/antiparticule sortent aussi du cadre de la mécanique quantique non relativiste.

Nous retrouverons les notions de boson et de fermion en physique statistique (au chapitre 15) où elles jouent un rôle important.

Annexe 7A: Interprétation de la fonction d'onde

Pour simplifier l'écriture du postulat I, nous avons considéré une fonction d'onde à une seule particule. Etendons maintenant l'interprétation de la fonction d'onde à un système de particules.

Nous supposons la fonction d'onde normée,

$$\int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \dots \int d\vec{r}_N \ |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)|^2 = 1.$$
(7A.1)

Remarquons que la normalisation se fait en intégrant sur les coordonnées de toutes les particules.

La fonction

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)|^2$$
(7A.2)

est la densité de probabilité de présence simultanée à l'instant t de la particule 1 au point $\vec{r_1}$, de la particule 2 au point $\vec{r_2}$, etc ... (postulat I). Elle correspond donc à une mesure simultanée des positions de toutes les particules, ce qui n'est pas facile à réaliser. On peut aussi s'intéresser à la densité de probabilité de présence d'une des particules en un point \vec{r} sans se préoccuper de la position des autres. Par exemple, cette densité de probabilité est donnée pour la particule 1 par la fonction positive

$$\rho_1(\vec{r},t) = \int d\vec{r}_2 \dots \int d\vec{r}_N \ \rho(\vec{r},\vec{r}_2,\dots,\vec{r}_N,t).$$
(7A.3)

On peut établir des expressions analogues pour les autres particules. D'après la normalisation (7A.1), on a

$$\int d\vec{r} \ \rho_1(\vec{r},t) = 1, \tag{7A.4}$$

ce qui indique qu'il s'agit bien d'une densité de probabilité. La densité de probabilité de trouver une particule quelconque au point \vec{r} est donnée par la moyenne

$$\rho^{(1)}(\vec{r},t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} \rho_j(\vec{r},t)$$
(7A.5)

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

De la même façon, il est possible de s'intéresser à deux des particules sans se préoccuper des autres, et ainsi de suite. La fonction d'onde (7.1) contient toute l'information possible sur le système de particules et permet d'en déduire toutes les propriétés mesurables dans le contexte probabiliste des postulats. En général, il s'agit d'une fonction compliquée qui n'est pas factorisable en fonctions plus simples.

Annexe 7B: Séparation du mouvement du centre de masse

Dans cette annexe, nous effectuons le changement de variables $(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rightarrow (\vec{R}, \vec{r})$ [éqs. (7.12) et (7.13)] dans l'équation de Schrödinger de deux particules [éq. (7.11)],

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_2 + V(|\vec{r_1} - \vec{r_2}|)\right]\Psi(\vec{r_1}, \vec{r_2}) = E_T \Psi(\vec{r_1}, \vec{r_2}),$$
(7B.1)

pour prouver les équations (7.16) et (7.17) et surtout pour établir l'importante équation de Schrödinger (7.18) du mouvement relatif de ces particules.

Appelons (X, Y, Z) les composantes de \vec{R} et (x, y, z) les composantes de \vec{r} . Nous allons d'abord effectuer le changement de variables pour les composantes x_1 et x_2 de $\vec{r_1}$ et $\vec{r_2}$. La dérivation d'une fonction composée nous apprend que

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial X}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial x}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x},$$
$$\frac{\partial}{\partial x_2} = \frac{\partial X}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial x}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x}.$$

Utilisons les définitions (7.12), (7.13) et (7.14) des coordonnées \vec{R} , \vec{r} et de la masse totale M pour calculer les dérivées premières

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{m_1}{M} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x},$$

$$\frac{\partial}{\partial x_2} = \frac{m_2}{M} \frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x}.$$
 (7B.2)

On en déduit

$$\frac{1}{m_1}\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} = \frac{m_1}{M^2}\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{2}{M}\frac{\partial^2}{\partial X\partial x} + \frac{1}{m_1}\frac{\partial^2}{\partial x^2},$$
$$\frac{1}{m_2}\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} = \frac{m_2}{M^2}\frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{2}{M}\frac{\partial^2}{\partial X\partial x} + \frac{1}{m_2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}.$$
(7B.3)

La partie en x_1 et x_2 des opérateurs d'énergie cinétique dans (7.11) s'écrit

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1}\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m_2}\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} = -\frac{\hbar^2}{2M}\frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$
(7B.4)

en utilisant la masse réduite (7.15). Remarquons la disparition dans (7B.4) des dérivées mixtes par rapport à X et x.

En appliquant la même transformation aux coordonnées y_1 , y_2 et z_1 , z_2 et en utilisant (7.13), l'équation (7B.1) devient

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \,\Delta_{\vec{R}} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \,\Delta_{\vec{r}} + V(r)\right] \Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E_T \,\Psi(\vec{R}, \vec{r}). \tag{7B.5}$$

L'opérateur entre crochets est séparé en deux opérateurs qui dépendent l'un de \vec{R} , l'autre de \vec{r} . Il est donc possible de rechercher des solutions de (7B.5) par séparation des variables (annexe 3D) en posant

$$\Psi(\vec{R},\vec{r}) = \chi(\vec{R})\,\varphi(\vec{r}).\tag{7B.6}$$

L'équation peut s'écrire sous la forme

$$\frac{1}{\chi(\vec{R})} \left[-\frac{\hbar^2}{2M} \,\Delta_{\vec{R}} \right] \chi(\vec{R}) + \frac{1}{\varphi(\vec{r})} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \,\Delta_{\vec{r}} + V(r) \right] \varphi(\vec{r}) = E_T. \tag{7B.7}$$

Chaque terme de cette équation est constant.

La fonction $\chi(\vec{R})$ vérifie l'équation

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\vec{R}} \chi(\vec{R}) = E_{\rm CM} \chi(\vec{R}), \qquad (7B.8)$$

où $E_{\rm CM}$ est l'énergie du mouvement du centre de masse. L'équation (7B.8) peut être résolue facilement. Une solution particulière est

$$\chi(\vec{R}) = \exp(i\vec{K}\cdot\vec{R}),\tag{7B.9}$$

où \vec{K} est le vecteur d'onde du système. Ce vecteur d'onde est relié à l'énergie du mouvement du centre de masse par

$$E_{\rm CM} = \frac{\hbar^2 K^2}{2M}.$$
 (7B.10)

Il existe une infinité de solutions (7B.9) dégénérées qui diffèrent par la direction de \vec{K} . Un avantage du choix (7B.9) est que cette fonction est une fonction propre de l'opérateur d'*impulsion totale*

$$\vec{P} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 == -i\hbar\vec{\nabla}_{\vec{R}},$$
(7B.11)

qui commute avec l'hamiltonien de l'équation (7B.1). Les fonctions propres de cet opérateur sont données par (7B.9) avec la valeur propre $\hbar \vec{K}$.

La fonction $\varphi(\vec{r})$ est solution de l'équation

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\,\Delta_{\vec{r}} + V(r)\right]\varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r}),\tag{7B.12}$$

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

$$E = E_T - E_{\rm CM}.\tag{7B.13}$$

Comme l'interaction entre les particules apparaît dans (7B.12) (et n'apparaît que là !), toute la difficulté du problème mais aussi tout son intérêt physique se trouvent concentrés dans cette équation. Il faut noter que cette équation a exactement la même forme que l'équation (6.6) qui faisait l'objet d'une étude générale au chapitre 6. En particulier, le potentiel V(r) dans (7B.12) est bien un potentiel central puisqu'il ne dépend que de $r = |\vec{r_1} - \vec{r_2}|$. Rien dans l'équation (7B.12) n'indique qu'elle provient d'un système de deux particules si ce n'est que la masse est la masse réduite μ du système.

Chapitre 8

Le spin

8.1 L'effet Zeeman anormal

L'étude des atomes (chapitre 9), des molécules (chapitre 10) et des noyaux (chapitre 11) nécessite l'introduction d'une nouvelle notion : le *spin*. Avant de définir le spin, nous allons présenter de façon schématique dans ce paragraphe et dans le suivant deux expériences importantes qui ne recevaient pas d'explication valable avant 1925.

Ces expériences sont toutes deux basées sur la notion de moment magnétique associé au mouvement de l'électron

$$\vec{M}_L = -\frac{e}{2m_e}\vec{L},\tag{8.1}$$

où \vec{L} est le moment cinétique orbital de l'électron défini par (6.11),

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \tag{8.2}$$

(voir l'équation (8A.8) où nous avons remplacé q et m par la charge -e et la masse m_e de l'électron). Lorsque le système où se trouve cette particule est plongé dans un champ magnétique, il apparaît une énergie potentielle d'interaction

$$W = -\vec{M}_L \cdot \vec{B},\tag{8.3}$$

où \vec{B} est le champ d'induction. La formule (8.3) est justifiée à l'annexe 8A mais elle peut aussi être démontrée de façon générale à partir de l'hamiltonien classique d'une particule plongée dans un champ magnétique. Elle est valable dans un contexte quantique en vertu de la règle de correspondance (§4.6).

Si un atome d'hydrogène est plongé dans un champ magnétique homogène, son hamiltonien dans (6.44) ou (7.21) est modifié par l'addition du terme (8.3)

$$H \to \widetilde{H} = H + \frac{e}{2m_e} BL_z. \tag{8.4}$$

Nous avons choisi l'axe z dans la direction du champ d'induction $\vec{B} = B\vec{1}_z$. Les fonctions propres (6.68) de l'atome d'hydrogène restent fonctions propres exactes du nouvel hamiltonien grâce à (6.20) et les énergies deviennent

$$E_n \to \tilde{E}_{nm} = -\frac{1}{n^2} \operatorname{Ryd} + \mu_B Bm$$
 (8.5)



FIGURE 8.1 – Effets Zeeman normal (à gauche) et anormal (à droite).

où m est le nombre quantique magnétique et μ_B est le magnéton de Bohr,

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \approx 9.27 \times 10^{-24} \text{ J/T} \approx 5.79 \times 10^{-5} \text{ eV/T}.$$
(8.6)

L'énergie dépend à présent du nombre quantique magnétique m ce qui n'est pas étonnant puisque la symétrie sphérique du potentiel est transformée en une symétrie cylindrique à cause du terme supplémentaire dans (8.4). Une conséquence qualitative de (8.5) est donc qu'un niveau d'énergie E_n se subdivise en plusieurs niveaux d'énergies différentes \tilde{E}_{nm} ,

$$1 \text{ niveau} \to 2l+1 \text{ niveaux}$$
 (8.7)

comme sur la partie gauche de la figure 8.1. L'équation (8.7) prédit l'apparition d'un nombre *impair* de niveaux à la place du niveau original en l'absence de champ. Cette propriété n'est pas toujours vérifiée par l'expérience. En particulier, l'état fondamental de l'atome d'hydrogène se subdivise en deux niveaux¹. L'apparition de nombres pairs de sous-niveaux lorsque certains atomes sont plongés dans des champs magnétiques homogènes est inexplicable par (8.7) à moins d'imaginer que le nombre impair 2l + 1puisse être remplacé par un nombre pair 2j + 1 comme sur la partie droite de la figure 8.1 où j est alors demi-entier (c'est-à-dire un nombre impair divisé par deux).

8.2 L'expérience de Stern et Gerlach

Une autre expérience, peut-être encore plus importante, fait intervenir des atomes neutres passant dans un champ magnétique *inhomogène*. Cette expérience réalisée en 1922 par Otto Stern et Walter Gerlach avait pour but de mesurer les moments magnétiques de ces atomes en utilisant l'effet de l'interaction (8.3). Le choix d'atomes neutres

^{1.} L'explication présentée ici est schématique car on n'observe pas directement les niveaux d'énergie mais les photons émis lors de transitions entre deux niveaux (chapitre 12). Néanmoins, la difficulté mentionnée ici demeure mais sous une forme un peu différente.



FIGURE 8.2 – Schéma de l'expérience de Stern et Gerlach.

est destiné à éviter que la force de Lorentz ne dévie les systèmes envoyés dans le champ magnétique. Le seul effet du champ sur ces atomes sera donc le couplage (8.3) avec leur moment magnétique. Le champ d'induction doit être inhomogène pour que le potentiel (8.3) corresponde à une force non nulle,

$$\vec{F} = \vec{\nabla}(\vec{M}_L \cdot \vec{B}),\tag{8.8}$$

capable de dévier verticalement les atomes possédant un moment magnétique. Un schéma de l'expérience est présenté sur la figure 8.2. Un faisceau d'atomes (d'argent dans la première expérience) venant de gauche passe dans le champ d'induction de l'aimant où les atomes sont déviés proportionnellement à leur moment magnétique. La déviation classique dépend aussi de l'angle entre le moment magnétique de l'atome, qui est orienté au hasard, et le champ d'induction. Stern et Gerlach comptaient mesurer le moment magnétique des atomes en déterminant l'extension maximum des impacts des atomes sur le détecteur (à droite sur la figure).

Le résultat de l'expérience est surprenant à deux titres : d'abord les impacts sur le détecteur sont répartis en plus d'une tache et ensuite ces taches sont au nombre de deux pour des atomes d'argent (autour des points A et B). La première constatation indique la *quantification* du moment magnétique (et donc du moment cinétique auquel il est proportionnel). Ce résultat très important a contribué au développement de la mécanique quantique. Une partie de l'origine des postulats provient d'expériences où deux dispositifs de Stern-Gerlach sont combinés. La deuxième constatation nous indique que le moment cinétique de l'atome d'argent possède un nombre pair d'orientations (représentées schématiquement par des flèches sur la figure 8.2) et ne peut donc être un moment cinétique orbital.

Ce problème et celui du paragraphe précédent sont résolus en associant à l'électron un nouveau type de moment cinétique appelé *spin*.

8.3 Le spin

La notion de spin a été introduite en 1926 par Samuel Goudsmit et George Uhlenbeck pour expliquer différents faits expérimentaux qui ne cadraient pas avec les théories disponibles à ce moment (§8.1 et 8.2). Ils ont proposé d'associer à l'électron un moment cinétique non entier appelé *spin*, égal à 1/2, c'est-à-dire à un demi quantum de moment cinétique $\hbar/2$. Ce moment cinétique est une propriété intrinsèque de la particule, comme sa masse et sa charge. Il doit être pris en compte en plus du moment cinétique orbital dû au mouvement de l'électron.

Le mot "spin", qui veut dire "tourner" en anglais, indique une interprétation physique naïve de ce moment cinétique. Il était censé correspondre aux deux sens de rotation que pourrait avoir une sphère tournant sur elle-même autour d'un axe fixe. Cette vision naïve est incorrecte pour plusieurs raisons. D'abord, pourquoi un axe de rotation particulier serait-il privilégié? De plus, le rayon de l'électron est tellement petit qu'il n'a jamais pu être mesuré et qu'il est peut-être nul. La vitesse de rotation à la surface de cette sphère qui serait nécessaire pour expliquer la valeur du moment cinétique intrinsèque est incompatible avec la relativité qui impose l'existence d'une vitesse limite, la vitesse de la lumière dans le vide (annexe 1.2).

Le spin est une propriété intrinsèque de la particule et est donc d'une nature physique différente du moment cinétique orbital qui est dû au mouvement de la particule. Tout en étant physiquement différents, ces deux moments cinétiques ont un même type de propriétés. Depuis l'introduction du spin, on a associé un nombre quantique de spin à toutes les particules. Ce nombre peut prendre d'autres valeurs que 1/2 ce qui met aussi l'interprétation naïve en difficulté. On connaît en effet des particules de spin 0, 1/2, 1, 3/2, etc... La notion de spin est délicate à interpréter mais nous allons voir que les conséquences auxquelles elle conduit jouent un rôle central dans toute la physique microscopique.

Nous allons étudier les propriétés du spin en utilisant une méthode due à Pauli. Pour cela, revenons au moment cinétique orbital pour établir une de ses propriétés fondamentales. Si on calcule les commutateurs des composantes de \vec{L} données en coordonnées cartésiennes par l'équation (6.12), on obtient en utilisant les commutateurs (4.39) les relations

$$\begin{aligned}
[L_x, L_y] &= i\hbar L_z, \\
[L_y, L_z] &= i\hbar L_x, \\
[L_z, L_x] &= i\hbar L_y.
\end{aligned}$$
(8.9)

Les opérateurs L^2 et L_z commutent [éq. (6.18)]. Comme l'axe z n'a rien de particulier, on doit aussi avoir

$$[L^2, L_x] = [L^2, L_y] = [L^2, L_z] = 0, (8.10)$$

comme on peut le démontrer à partir de (8.9). Ces relations élégantes sont assez remarquables pour que l'on puisse se poser la question suivante : existe-t-il d'autres opérateurs qui vérifient les mêmes relations de commutation et, si oui, quelles sont leurs propriétés ?

Introduisons un moment cinétique de spin

$$\vec{S} = (S_x, S_y, S_z) \tag{8.11}$$

dont les composantes sont hermitiques et vérifient des relations analogues à (8.9),

$$\begin{split} [S_x, S_y] &= i\hbar S_z, \\ [S_y, S_z] &= i\hbar S_x, \\ [S_z, S_x] &= i\hbar S_y. \end{split}$$
(8.12)

En suivant Pauli, on peut vérifier par calcul direct que les relations (8.12) sont vérifiées par les trois *matrices*

$$S_k = \frac{1}{2}\hbar\sigma_k \qquad (k = x, y, z) \tag{8.13}$$

avec

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix},$$

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$
(8.14)

Les matrices hermitiques $\sigma_x,\,\sigma_y$ et σ_z sont appelées matrices de Pauli. Avec la matrice unité

$$\mathcal{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0\\ 0 & 1 \end{pmatrix},\tag{8.15}$$

elles constituent une base de l'espace vectoriel des matrices 2×2 hermitiques. On vérifie facilement les propriétés

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = \mathcal{I} \tag{8.16}$$

 et

$$\sigma_x \sigma_y = -\sigma_y \sigma_x = i\sigma_z,$$

$$\sigma_y \sigma_z = -\sigma_z \sigma_y = i\sigma_x,$$

$$\sigma_z \sigma_x = -\sigma_x \sigma_z = i\sigma_y.$$
(8.17)

En combinant (8.17) avec (8.13), on obtient (8.12). Par exemple,

$$[S_x, S_y] = \frac{1}{4}\hbar^2(\sigma_x\sigma_y - \sigma_y\sigma_x) = \frac{1}{4}\hbar^2(i\sigma_z + i\sigma_z) = i\hbar S_z$$

Par analogie avec (6.16), définissons

$$S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2. aga{8.18}$$

D'après (8.13) et (8.16), on a

$$S^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \mathcal{I}.\tag{8.19}$$
Les matrices S^2 et S_z commutent et elles ont donc des vecteurs propres communs. Ces vecteurs propres normés sont donnés par

$$\chi_{+1/2} = \begin{pmatrix} 1\\0 \end{pmatrix}, \quad \chi_{-1/2} = \begin{pmatrix} 0\\1 \end{pmatrix}.$$
(8.20)

On peut donc écrire

$$S^2 \chi_{m_s} = \hbar^2 s(s+1) \chi_{m_s}, \tag{8.21}$$

$$S_z \chi_{m_s} = \hbar m_s \chi_{m_s}, \tag{8.22}$$

avec

$$s = \frac{1}{2} \tag{8.23}$$

 et

$$m_s = \pm \frac{1}{2}.$$
 (8.24)

L'opérateur S^2 possède une seule valeur propre $3\hbar^2/4$, doublement dégénérée, qui correspond à un nombre quantique s = 1/2. Il existe 2s+1 = 2 états différents correspondant à cette valeur propre. Les deux vecteurs propres sont orthogonaux et ils vérifient les relations d'orthonormalité

$$\langle \chi_{m_s} | \chi_{m'_s} \rangle = \chi^{\dagger}_{m_s} \chi_{m'_s} = \delta_{m_s m'_s}. \tag{8.25}$$

Le produit scalaire est ici donné par le produit matriciel du vecteur adjoint $\chi_{m_s}^{\dagger}$, qui est égal au conjugué complexe du vecteur transposé de χ_{m_s} , avec le vecteur $\chi_{m'_s}$.

Les expériences décrites plus haut nous conduisent à supposer que, en tout point de l'espace, l'électron peut exister dans deux états différents $\chi_{+1/2}$ et $\chi_{-1/2}$. De plus, il possède un moment magnétique supplémentaire, appelé moment magnétique intrinsèque, égal à

$$\vec{M}_S = -g_e \,\frac{e}{2m_e} \,\vec{S}.\tag{8.26}$$

Le coefficient g_e est un paramètre sans dimension qui peut être ajusté à l'expérience. A un pour mille près, on trouve la valeur

$$g_e \approx 2. \tag{8.27}$$

C'est un grand succès de l'équation de Dirac, une extension relativiste de l'équation de Schrödinger pour l'électron, de conduire au résultat $g_e = 2$ en excellent accord avec (8.27).

Le moment magnétique total de l'électron est défini par la somme de (8.1) et (8.26)

$$\vec{M} = \vec{M}_L + \vec{M}_S = -\mu_B \hbar^{-1} (\vec{L} + g_e \vec{S}), \qquad (8.28)$$

en utilisant la définition (8.6). L'énergie potentielle (8.3) d'interaction de l'électron avec le champ d'induction \vec{B} doit être remplacée par

$$W = -\vec{M} \cdot \vec{B}. \tag{8.29}$$

Cette nouvelle forme permet d'expliquer les contradictions qui existaient entre les expériences et l'ancienne définition (8.3).

8.4 Propriétés générales d'un moment cinétique

Résumons les propriétés des deux types de moment cinétique que nous avons rencontrés, le moment cinétique orbital \vec{L} et le spin \vec{S} , sous une notation unique. Un moment cinétique

$$\vec{J} = (J_x, J_y, J_z) \tag{8.30}$$

est un *opérateur vectoriel* comportant trois composantes hermitiques qui vérifient les *relations de commutation*

$$\begin{aligned} [J_x, J_y] &= i\hbar J_z, \\ [J_y, J_z] &= i\hbar J_x, \\ [J_z, J_x] &= i\hbar J_y. \end{aligned}$$

$$(8.31)$$

Le carré du moment cinétique est défini par

$$J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2. aga{8.32}$$

Si on *définit* un moment cinétique par les relations (8.31), on peut démontrer qu'il doit posséder un certain nombre de propriétés.

Les opérateurs J^2 et J_z possèdent des fonctions propres communes ψ_{jm} telles que

$$J^{2}\psi_{jm} = \hbar^{2}j(j+1)\psi_{jm}$$
(8.33)

et

$$J_z \psi_{jm} = \hbar m \, \psi_{jm}. \tag{8.34}$$

Les nombres quantiques j et m vérifient les propriétés suivantes. 1. j est positif, entier ou demi-entier,

$$j \in \{0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, \ldots\}.$$
 (8.35)

2. *m* peut prendre 2j + 1 valeurs,

$$-j \le m \le j. \tag{8.36}$$

3. j + m est entier,

$$j + m \in \mathbb{N}.\tag{8.37}$$

Nous admettrons ici que (8.31) entraîne les propriétés (8.33) à (8.37) (voir le cours de Mécanique Quantique I). Nous pouvons vérifier que les deux moments cinétiques que nous connaissons, \vec{L} et \vec{S} , ont ces propriétés. Cette vérification nous apprend qu'un nombre quantique de moment cinétique j peut prendre une valeur unique (s = 1/2) ou plusieurs et même une infinité de valeurs (l = 0, 1, 2, ...) dans la liste (8.35). En fait, ces valeurs doivent être soit *toutes entières*, soit *toutes demi-entières*.

Avant de poursuivre, il convient d'insister sur un problème de vocabulaire. Nous avons rencontré d'une part l'opérateur de moment cinétique \vec{J} et d'autre part le nombre quantique de moment cinétique j (qui est souvent noté J comme l'opérateur). Ces deux objets qui sont reliés par (8.33) mais qui sont de natures très différentes sont souvent appelés tous deux moment cinétique tout court. Cette appellation plus compacte peut être une source de confusion et nous encourageons le lecteur à apprendre à bien distinguer l'opérateur du nombre quantique. L'un se note comme un vecteur (opérateur vectoriel) et l'autre comme un scalaire (nombre quantique). Le nombre quantique m est appelé projection du moment cinétique ou projection tout court. Ces deux appellations sont également un peu ambigües.

8.5 Composition de deux moments cinétiques

Les formules ci-dessus prendront toute leur utilité quand nous aurons démontré qu'il existe de nombreuses sortes de moments cinétiques, en plus de \vec{L} et \vec{S} . En effet, on a la propriété suivante :

La somme de deux moments cinétiques est un moment cinétique.

Soit deux moments cinétiques $\vec{J_1}$ et $\vec{J_2}$ indépendants (c'est-à-dire tels que toutes les composantes de l'un commutent avec toutes les composantes de l'autre) qui vérifient chacun la définition (8.31). Leur somme

$$\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2 \tag{8.38}$$

vérifie aussi la propriété (8.31). Par exemple,

$$[J_x, J_y] = [J_{1x} + J_{2x}, J_{1y} + J_{2y}] = [J_{1x}, J_{1y}] + [J_{1x}, J_{2y}] + [J_{2x}, J_{1y}] + [J_{2x}, J_{2y}] = i\hbar J_{1z} + 0 + 0 + i\hbar J_{2z} = i\hbar J_z.$$

$$(8.39)$$

Par permutation circulaire des indices, on obtient les trois propriétés (8.31).

Le résultat que nous avons obtenu a des conséquences importantes : la somme de deux moments cinétiques indépendants (et par extension toute somme de moments cinétiques indépendants) possède automatiquement les propriétés (8.33) à (8.37). De plus, on peut s'attendre à ce qu'il existe une relation entre le nombre quantique j correspondant à la valeur propre $\hbar^2 j(j+1)$ de l'opérateur J^2 et les nombres quantiques j_1 et j_2 correspondant aux valeurs propres de J_1^2 et J_2^2 . On peut démontrer que ces trois nombres vérifient les relations

$$\begin{aligned} |j_1 - j_2| &\le j \le j_1 + j_2, \\ j_1 + j_2 + j \quad \text{entier.} \end{aligned}$$
(8.40)

Les relations (8.40) sont appelées *relations triangulaires* car la première ligne ressemble aux relations satisfaites par les côtés d'un triangle (y compris les triangles "plats" dont un des angles ou un des côtés est nul). Cependant, cette analogie géométrique ne doit pas être poussée trop loin puisque les côtés des "triangles quantiques" doivent appartenir à la liste (8.35) et vérifier la condition à la deuxième ligne de (8.40). En pratique, on a donc une des possibilités suivantes

$$\begin{array}{c}
j_1 \text{ et } j_2 \text{ entiers} \\
j_1 \text{ et } j_2 \text{ demi-entiers} \end{array} \end{matrix} \Longrightarrow j \text{ entier,} \\
j_1 \text{ entier et } j_2 \text{ demi-entier} \\
j_1 \text{ demi-entier et } j_2 \text{ entier} \end{array} \end{matrix} \Longrightarrow j \text{ demi-entier.}$$
(8.41)

La première relation (8.40) est équivalente à

$$|j - j_2| \le j_1 \le j + j_2 \tag{8.42}$$

ou à

$$|j - j_1| \le j_2 \le j + j_1. \tag{8.43}$$

Illustrons ces propriétés sur un exemple important.

8.6 Moment cinétique total

Le moment cinétique total d'un électron est défini par

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}.\tag{8.44}$$

D'après (8.40), le nombre quantique j correspondant à la valeur propre $\hbar^2 j(j+1)$ de J^2 ne prend que les valeurs demi-entières

$$|l - \frac{1}{2}| \le j \le l + \frac{1}{2} \tag{8.45}$$

ou

$$j = |l \pm \frac{1}{2}|. \tag{8.46}$$

Ces valeurs sont explicitées dans le tableau 8.1.

Selon les formules générales (8.36) et (8.37), les valeurs de m sont également demi-

TABLE $8.1 -$	Moment	cinétique	total	d	un	électron.
---------------	--------	-----------	-------	---	----	-----------

l	s	j	notation
0	1/2	1/2	s1/2
1	1/2	1/2	p1/2
		3/2	p3/2
2	1/2	3/2	d3/2
		5/2	d5/2
3	1/2	5/2	f5/2
		7/2	f7/2
:	:	:	÷

entières et vérifient

$$m = -j, \ -j + 1, \ -j + 2, \ \dots, \ j - 2, \ j - 1, \ j.$$
 (8.47)

Par exemple, pour j = 3/2, les valeurs de m sont

$$m = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2.$$
 (8.48)

Elles sont bien au nombre de 2j + 1 = 4.

Le moment cinétique qui a la plus grande importance physique est le *moment* cinétique total, c'est-à-dire la somme des moments cinétiques de toutes les particules d'un système,

$$\vec{J} = \sum_{i=1}^{N} \vec{J}_i = \sum_{i=1}^{N} \vec{L}_i + \sum_{i=1}^{N} \vec{S}_i.$$
(8.49)

Attention : il s'agit bien ici des *opérateurs* de moment cinétique qui s'additionnent selon (8.38) alors que les nombres quantiques ont des *lois de composition* plus compliquées données par les relations triangulaires (8.40). Le moment cinétique total joue un rôle privilégié par rapport à l'hamiltonien du système (voir le cours de Mécanique Quantique II). Il commute avec cet hamiltonien et le nombre quantique J associé à ce moment cinétique total est un bon nombre quantique pour un système isolé de particules. La composition des moments cinétiques, c'est-à-dire la recherche des nombres quantiques possibles du moment cinétique total, est donc une étape importante de l'étude de tout système quantique.

8.7 La structure fine de l'atome d'hydrogène

L'existence du spin nous oblige à reconsidérer l'étude de l'atome d'hydrogène. En effet, le spin de l'électron conduit à des propriétés observables, c'est-à-dire une subdivision du spectre de cet atome. L'ensemble de ces propriétés est appelé la *structure fine* du spectre de l'hydrogène. A cette structure fine est associée, comme nous allons le voir, une constante fondamentale de l'univers qui a la particularité d'être sans dimensions. Analysons les modifications de notre représentation des fonctions d'onde dues à l'introduction du spin de l'électron.

Un électron (avec spin) est plongé dans le potentiel coulombien dû à un proton [éq. (6.43) avec Z = 1]. Nous négligeons pour le moment le spin de ce proton. L'équation de Schrödinger (7.3) est toujours valable (postulat VI) mais nous devons néanmoins modifier l'hamiltonien et les fonctions d'onde apparaissant dans (7.21) pour tenir compte du spin. Dans cette description plus réaliste, les fonctions d'onde deviennent

$$\psi_{nlm_lm_s}(\vec{r}) = Y_l^{m_l}(\theta,\varphi)R_{nl}(r)\chi_{m_s}$$
(8.50)

ou, explicitement avec (8.20),

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

$$\psi_{nlm_l,-1/2}(\vec{r}) = \begin{pmatrix} 0 \\ Y_l^{m_l}(\theta,\varphi)R_{nl}(r) \end{pmatrix}.$$
(8.51)

Chaque fonction d'onde est devenue un vecteur-colonne à deux composantes que l'on appelle un *spineur*. Si nous notons H_0 l'hamiltonien qui apparaît dans l'équation de Schrödinger (7.21), nous pouvons associer aux fonctions d'onde (8.50) et (8.51), un hamiltonien matriciel

$$\mathcal{H}_0 = \begin{pmatrix} H_0 & 0\\ 0 & H_0 \end{pmatrix} = H_0 \mathcal{I}.$$
(8.52)

Pour le moment, l'introduction de \mathcal{H}_0 semble artificielle mais nous allons voir qu'elle est nécessaire.

En fait, l'hamiltonien \mathcal{H}_0 n'est qu'une description approchée de l'atome d'hydrogène car plusieurs effets petits mais réels dus au spin en sont absents. Ces effets sont d'origine relativiste. La vites se quadratique moyenne d'un électron dans un état de nombre quantique principal n est donnée par

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle_n} = \alpha c/n, \tag{8.53}$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide et α est la constante de structure fine

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137}.$$
(8.54)

Cette constante sans dimensions est une caractéristique fondamentale de l'univers. Elle mesure l'intensité de la constante d'interaction coulombienne $e^2/4\pi\epsilon_0$ qui a les dimensions d'une énergie multipliée par une longueur, par rapport à l'unité quantique $\hbar c$ qui a les mêmes dimensions d'une énergie multipliée par une longueur. La valeur 1/137 de cette constante indique donc que l'interaction coulombienne est relativement faible dans l'univers quantique (§1.4). Une autre indication de cette petitesse est fournie par le rapport entre le Rydberg [éq. (6.46)] et l'énergie de masse de l'électron

$$\frac{\text{Ryd}}{m_e c^2} = \frac{1}{2} \,\alpha^2 \approx 0.27 \times 10^{-4}.$$
(8.55)

Comme la vitesse moyenne de l'électron est plus petite que la vitesse de la lumière par un facteur d'ordre α , nous pouvons nous attendre à ce que les corrections relativistes, en v^2/c^2 [voir l'équation (1.13)], soient plus petites que le Rydberg d'un facteur de l'ordre de grandeur de α^2 .

Les corrections relativistes conduisent à modifier l'hamiltonien \mathcal{H}_0 en

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V}_{\rm LS} + \dots, \tag{8.56}$$

où nous n'avons écrit explicitement qu'une partie de ces corrections. Il apparaît dans (8.56) un "potentiel" dépendant du spin,

$$\mathcal{V}_{\rm LS} = V_{\rm LS}(r) \ \vec{L} \cdot \vec{S},\tag{8.57}$$

d'ordre de grandeur α^2 Ryd. Le terme \mathcal{V}_{LS} est appelé *couplage spin-orbite* et conduit en dépit de sa petitesse à une modification profonde des fonctions d'onde. En utilisant (8.13) et (8.14), l'opérateur responsable du couplage spin-orbite s'écrit

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z$$

$$= \frac{1}{2} \hbar \left[\begin{pmatrix} 0 & L_x \\ L_x & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & -iL_y \\ iL_y & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} L_z & 0 \\ 0 & -L_z \end{pmatrix} \right]$$

$$= \frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} L_z & L_x - iL_y \\ L_x + iL_y & -L_z \end{pmatrix}, \qquad (8.58)$$

où nous avons introduit les définitions (8.14) des matrices de Pauli. Cet opérateur n'est pas diagonal comme \mathcal{H}_0 .

Les spineurs (8.50) ou (8.51) ne sont pas des fonctions propres de \mathcal{H} , sauf pour les états s. Pour les états $l \neq 0$ par contre, les fonctions propres de (8.56) prennent une forme plus compliquée. On peut montrer (voir l'annexe 8B) que ce sont aussi



FIGURE 8.3 – Structure fine de la couche n = 2 de l'atome d'hydrogène.

des fonctions propres des opérateurs J^2 et J_z du moment cinétique total de l'électron [éq. (8.44)]. Ces spineurs sont caractérisés par le nombre quantique j défini par (8.46) et par sa projection m définie par (8.47). Ils sont notés $\psi_{nljm}(\vec{r})$.

Les niveaux d'énergie de l'hamiltonien \mathcal{H} (y compris les termes sous-entendus dans (8.56)) peuvent être calculés par un *calcul de perturbations* dans lequel la petitesse des termes supplémentaires permet de faire des approximations (voir l'annexe 8C). Le résultat de ce calcul, que nous ne ferons pas ici, est exact jusqu'à l'ordre α^2 . Les énergies des états nlj sont données par

$$E_{nlj} = \left[-\frac{1}{n^2} - \frac{\alpha^2}{n^4} \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right] \text{ Ryd}_{\mu}.$$
 (8.59)

Le premier terme de (8.59) n'est autre que (7.26). Le deuxième est la correction de structure fine, d'ordre α^2 .

On peut remarquer que la correction de structure fine dépend de j mais pas de l. Des états distincts de même j comme les états 2s1/2 et 2p1/2 devraient avoir la même énergie. Cette propriété reste vraie quand l'atome d'hydrogène est étudié sans approximation, avec l'équation relativiste de Dirac. Cependant, elle n'est pas vérifiée expérimentalement comme le montre la figure 8.3 pour la couche n = 2. L'écart entre les niveaux 2p3/2 et 2p1/2 est très proche de celui prédit par (8.59),

$$E_{2p3/2} - E_{2p1/2} \approx \frac{\alpha^2}{16} \text{ Ryd} \approx 4.53 \times 10^{-5} \text{ eV},$$
 (8.60)

mais l'état 2s1/2 n'a pas la même énergie que l'état 2p1/2. La faible différence entre leurs énergies est connue sous le nom de *déplacement de Lamb* car elle a été mesurée pour la première fois par W.E. Lamb et un collaborateur en 1947.

Le déplacement de Lamb est dû à un effet difficile à comprendre intuitivement appelé *polarisation du vide*. Il correspond à une interaction entre un état d'un système de particules chargées et les photons qui transmettent le champ électromagnétique entre ces particules (§1.3). Le champ entre l'électron et le proton émet et réabsorbe continuellement des photons dits *virtuels* qui ne sont pas observables en tant que particules mais qui se manifestent par cette modification de l'énergie. Cet effet peut être calculé dans une généralisation de la mécanique quantique relativiste appelée *théorie des champs* ou plus précisément ici *électrodynamique quantique*. L'énergie calculée pour le déplacement de Lamb est approximativement

$$E_{2s1/2} - E_{2p1/2} \approx 4.37 \times 10^{-6} \text{ eV},$$
 (8.61)

en accord avec le résultat expérimental. Il est très remarquable que théorie et expérience obtiennent le même résultat pour le déplacement de Lamb avec dix chiffres significatifs.

8.8 La structure hyperfine de l'atome d'hydrogène

Au §7.3, nous avons obtenu un résultat étonnamment simple pour les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène. Ce résultat n'est correct qu'en première approximation comme nous venons de le voir. Diverses corrections dues à des effets relativistes [éq. (8.59)] ou au fait que l'électron et le photon ne sont pas réellement seuls dans le "vide" [éq. (8.61)] viennent compliquer fortement la structure du spectre de l'hydrogène. Et ce n'est pas fini!

L'autre composant d'un atome d'hydrogène, le proton, possède aussi un spin 1/2(voir le chapitre 11) et ce spin conduit aussi à des propriétés observables, à une subdivision supplémentaire du spectre, appelée *structure hyperfine*. Le proton possède donc aussi un moment magnétique intrinsèque analogue à (8.26) mais de signe opposé avec un facteur gyromagnétique $g_p \approx 5.6$. Ce facteur n'est pas égal à 2 car le proton n'est pas une particule élémentaire décrite par l'équation de Dirac. Il est composé de quarks (chapitre 1). Le moment magnétique intrinsèque du proton

$$\vec{M}_S = g_p \frac{e}{2m_p} \vec{S}_p.$$
 (8.62)

est beaucoup plus faible que celui de l'électron à cause de la masse plus grande du proton (1836 fois plus grande). Le moment magnétique du proton est donc environ $g_e m_p/g_p m_e \approx 650$ fois plus faible que celui de l'électron [comparer les éqs. (8.26) et (8.62)].

Les moments magnétiques du proton et de l'électron interagissent selon les lois de l'électromagnétisme classique. D'après la règle de correspondance, l'hamiltonien \mathcal{H} doit encore être modifié par un *potentiel hyperfin* que nous ne donnons pas ici mais dont nous décrivons les effets. La présence du terme hyperfin conduit à l'introduction d'un moment cinétique supplémentaire. L'opérateur \vec{F} est la somme du moment cinétique total \vec{J} de l'électron et du spin \vec{I} du proton,

$$\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}.\tag{8.63}$$

Comme le nombre quantique de spin I du proton vaut 1/2, les relations triangulaires (8.40) fournissent un résultat analogue à (8.46), c'est-à-dire

$$|j - I| \le F \le |j + I| \tag{8.64}$$

ce qui devient, puisque I = 1/2,

$$F = |j \pm \frac{1}{2}|. \tag{8.65}$$

$$\frac{F=1}{F=0} \quad \ddagger \quad \approx 6 \times 10^{-6} \text{ eV}$$

FIGURE 8.4 – Structure hyperfine de l'état fondamental 1s1/2 de l'atome d'hydrogène : états F = 0 et F = 1. L'échelle est la même que sur la figure 8.3.

Nous n'allons pas tenter de faire ici l'étude détaillée de cet effet mais nous allons décrire les résultats pour l'état fondamental de l'atome d'hydrogène.

Pour n = 1, on a $n_r = l = 0$ d'après (6.63) et j = 1/2 d'après (8.46). Même en tenant compte de la structure fine, l'état fondamental 1s1/2 reste simple. Par contre, l'équation (8.64) nous donne F = 0 et F = 1 ce qui indique que la structure hyperfine de cet état conduit à une subdivision en deux niveaux d'énergie (voir la figure 8.4). L'écart entre les niveaux F = 0 et F = 1 est donné par

$$E_{1s1/2}(F=1) - E_{1s1/2}(F=0) \approx \frac{8}{3} g_p \frac{m_e}{m_p} \alpha^2 \text{ Ryd} \approx 5.86 \times 10^{-6} \text{ eV}.$$
 (8.66)

Cette différence d'énergie correspond à des photons de longueur d'onde [éqs. (2.13) et (12.8)],

$$\lambda \approx 21.1 \text{ cm.}$$
 (8.67)

Cette longueur d'onde située dans le domaine radio est fondamentale en radioastronomie car elle correspond à la seule transition dans le spectre de l'élément le plus abondant de l'univers² qui soit observable à basse température à cause de la faible différence d'énergies (8.66). La longueur d'onde (8.67) est considérée comme une caractéristique remarquable de l'univers et est à ce titre utilisée dans les recherches d'intelligence extraterrestre. Des extraterrestres ayant accès à la technologie devraient connaître cette grandeur (et la mécanique quantique ?). La longueur d'onde (8.67) a aussi été utilisée comme unité de longueur dans les messages placés sur les sondes spatiales Pioneer et Voyager qui ont quitté ou quitteront le système solaire.

^{2.} L'hydrogène représente 75% de la masse de l'univers, en grande partie sous forme atomique.

Annexe 8A: Le moment magnétique

La notion de moment magnétique apparaît en physique classique quand on étudie l'influence d'un champ d'induction B sur une spire plane parcourue par un courant I. On appelle *moment magnétique* la grandeur

$$M = IA \tag{8A.1}$$

où A est l'aire délimitée par la spire. Il est utile de définir le moment magnétique comme un vecteur \vec{M} orthogonal au plan de la spire et orienté de telle façon que le courant circule dans le sens positif.

Dans un champ d'induction \vec{B} homogène, la spire est soumise à un couple

$$\vec{C} = \vec{M} \times \vec{B} \tag{8A.2}$$

dont la grandeur est $MB \sin \phi$ où ϕ est l'angle entre les deux vecteurs. En calculant le travail nécessaire pour faire tourner la spire, on peut définir l'énergie potentielle

$$W = \int MB \sin \phi \, d\phi = -MB \cos \phi \tag{8A.3}$$

ou encore

$$W = -\vec{M} \cdot \vec{B}.\tag{8A.4}$$

Cette énergie est minimum quand le moment magnétique est orienté dans la direction du champ et maximum quand il est orienté dans la direction opposée.

Appliquons maintenant ces expressions à une particule de masse m et de charge q qui décrit une trajectoire circulaire de rayon r à la vitesse constante v. Comme la particule met un temps $2\pi r/v$ pour parcourir une trajectoire de longueur $2\pi r$, le courant électrique dû au mouvement périodique de cette particule est

$$I = \frac{qv}{2\pi r}.\tag{8A.5}$$

D'après la formule (8A.1), son moment magnétique est donc

$$M = \frac{qv}{2\pi r} \pi r^2 = \frac{1}{2}qrv. \tag{8A.6}$$

Le vecteur moment magnétique peut s'écrire

$$\vec{M} = \frac{1}{2}q\,\vec{r}\times\vec{v} = \frac{q}{2m}\,\vec{r}\times\vec{p} \tag{8A.7}$$

ou

$$\vec{M} = \frac{q}{2m} \vec{L} \tag{8A.8}$$

en utilisant la définition (6.11) du moment cinétique orbital.

L'énergie potentielle à laquelle le champ d'induction soumet la particule est donnée par (8A.4). Cette expression reste une bonne approximation quand le champ varie peu sur la taille d'un atome. Elle est valable en physique quantique d'après la règle de correspondance.

Annexe 8B: Fonctions propres de la structure fine

Pour les états $l \neq 0$, les spineurs (8.50) ou (8.51) ne sont pas des fonctions propres de l'hamiltonien \mathcal{H} qui tient compte de la structure fine de l'atome d'hydrogène. Les fonctions propres de (8.56) prennent une forme plus compliquée que nous décrivons ici schématiquement (voir le cours de Mécanique Quantique I pour une étude générale).

Les fonctions propres de l'opérateur $\vec{L} \cdot \vec{S}$ sont des combinaisons linéaires des spineurs (8.51). Ce sont donc aussi des fonctions propres de L^2 à cause de (6.19) et de S^2 à cause de (8.19). Par conséquent, les spineurs que nous recherchons sont aussi des fonctions propres de l'opérateur

$$J^{2} = (\vec{L} + \vec{S})^{2} = L^{2} + S^{2} + 2\vec{L} \cdot \vec{S}.$$
(8B.1)

De même, ils sont fonctions propres de $J_z = L_z + S_z$ qui commute avec J^2 et $\vec{L} \cdot \vec{S}$ (mais pas de L_z et de S_z séparément). Il est donc pratique d'utiliser les nombres quantiques j et m associés à J^2 et J_z pour caractériser les états propres de \mathcal{H} . Ces nombres quantiques ont été définis par (8.46) et (8.47).

Explicitons les spineurs correspondant par exemple aux états p1/2 et p3/2 (voir le tableau 8.1). Pour les états p, les fonctions propres sont pour j = 1/2,

$$\psi_{np1/2,1/2} = \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{1}{3}} Y_1^0 R_{np} \\ \sqrt{\frac{2}{3}} Y_1^1 R_{np} \end{pmatrix}, \quad \psi_{np1/2,-1/2} = \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{2}{3}} Y_1^{-1} R_{np} \\ \sqrt{\frac{1}{3}} Y_1^0 R_{np} \end{pmatrix}, \quad (8B.2)$$

et pour j = 3/2,

$$\psi_{np3/2,3/2} = \begin{pmatrix} Y_1^1 R_{np} \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad \psi_{np3/2,-3/2} = \begin{pmatrix} 0 \\ Y_1^{-1} R_{np} \end{pmatrix},$$

$$\psi_{np3/2,1/2} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{2}{3}} Y_1^0 R_{np} \\ \sqrt{\frac{1}{3}} Y_1^{-1} R_{np} \end{pmatrix}, \qquad (8B.3)$$

$$\psi_{np3/2,-1/2} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{1}{3}} Y_1^{-1} R_{np} \\ \sqrt{\frac{2}{3}} Y_1^0 R_{np} \end{pmatrix}.$$

Le lecteur peut vérifier que les spineurs (8B.2) et (8B.3) sont bien fonctions propres de (8.56) (à condition d'adapter les fonctions radiales R_{np}) en utilisant les relations

$$(L_x + iL_y) Y_l^m(\theta, \varphi) = \sqrt{(l-m)(l+m+1)} Y_l^{m+1}(\theta, \varphi),$$
 (8B.4)

$$(L_x - iL_y) Y_l^m(\theta, \varphi) = \sqrt{(l+m)(l-m+1)} Y_l^{m-1}(\theta, \varphi),$$
 (8B.5)

que l'on peut démontrer par calcul direct. En fait, la modification des fonctions R_{np} est très faible et est souvent négligée. On peut considérer en première approximation que ces fonctions sont toujours données par (6.69) ou, pour n = 2 et 3, par (6.72).

Tous les spineurs propres de \mathcal{H} peuvent être écrits sous la forme

$$\psi_{nljm}(\vec{r}) = \begin{pmatrix} c_+ Y_l^{m-1/2}(\theta,\varphi) R_{nl}(r) \\ c_- Y_l^{m+1/2}(\theta,\varphi) R_{nl}(r) \end{pmatrix},$$
(8B.6)

où c_+ et c_- sont des constantes appelées *coefficients de Clebsch-Gordan* (voir Mécanique Quantique I) que nous n'explicitons pas ici et qui dépendent de l, j et m mais pas du nombre quantique principal n.

Une caractéristique importante du terme de couplage spin-orbite est de mélanger les deux spineurs $\chi_{1/2}$ et $\chi_{-1/2}$. Utilisons le postulat IV pour analyser une mesure de la projection S_z du spin. D'après le postulat III, le résultat d'une mesure ne peut être qu'une des valeurs propres $\frac{1}{2}\hbar$ ou $-\frac{1}{2}\hbar$ de S_z [éq. (8.22)]. La probabilité de chacun de ces résultats est donnée par l'expression (4.25) intégrée sur tout l'espace puisque la position de la particule ne nous intéresse pas. Pour l'état np1/2, +1/2 défini par (8B.2) par exemple, on obtient

$$\mathcal{P}(+\frac{1}{2}\hbar) = \int |\langle \chi_{+1/2} | \psi_{np1/2,+1/2}(\vec{r}) \rangle|^2 d\vec{r} = (-\sqrt{1/3})^2 = 1/3,$$

$$\mathcal{P}(-\frac{1}{2}\hbar) = \int |\langle \chi_{-1/2} | \psi_{np1/2,+1/2}(\vec{r}) \rangle|^2 d\vec{r} = (\sqrt{2/3})^2 = 2/3,$$

en utilisant le fait que $Y_l^m(\theta, \varphi)$ et $R_{nl}(r)$ sont normés. Une mesure de S_z sur l'état np1/2, +1/2 donne donc un résultat $+\frac{1}{2}\hbar$ avec une probabilité 1/3 et un résultat $-\frac{1}{2}\hbar$ avec une probabilité 2/3. L'état de spin est "couplé" à l'état spatial. Les seules exceptions sont les états $j = l + \frac{1}{2}$ avec m = j et m = -j dans lesquels une seule composante du spin intervient [voir la première ligne de (8B.3)].

Annexe 8C: Méthode des perturbations

Dans certains problèmes physiques, l'hamiltonien H peut être écrit sous la forme

$$H = H_0 + W, \tag{8C.1}$$

où le terme W est beaucoup plus petit que H_0 . Comme il n'est pas facile de définir précisément la "petitesse" d'un opérateur, nous utiliserons cette notion de façon purement intuitive.

Lorsque les valeurs propres et les fonctions propres de H_0 sont connues, il est possible de déterminer des approximations des valeurs propres et fonctions propres de H. Nous nous limiterons ici au calcul d'une valeur propre au *premier ordre de la méthode des perturbations*. Supposons donc que l'on connaisse E_0 et ψ_0 telles que

$$H_0\psi_0 = E_0\psi_0,\tag{8C.2}$$

où ψ_0 est normé. Recherchons des approximations de E et ψ telles que

$$H\psi = (H_0 + W)\psi = E\psi.$$
(8C.3)

Posons

$$E = E_0 + \Delta E \tag{8C.4}$$

 et

$$\psi = \psi_0 + \Delta \psi, \tag{8C.5}$$

et supposons que ΔE soit "petit" devant E_0 et que $\Delta \psi$ soit "petit" devant ψ_0 . Sans perte de généralité, nous pouvons choisir

$$\langle \psi_0 | \Delta \psi \rangle = 0. \tag{8C.6}$$

Cela revient à regrouper dans le premier terme de (8C.5) toute la partie de ψ qui n'est pas orthogonale à ψ_0 .

La fonction approchée (8C.5) n'est pas nécessairement normée,

$$\begin{aligned} \langle \psi | \psi \rangle &= \langle \psi_0 + \Delta \psi | \psi_0 + \Delta \psi \rangle \\ &= \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle + \langle \Delta \psi | \Delta \psi \rangle, \end{aligned}$$
 (8C.7)

à cause de (8C.6). Le premier terme de (8C.7) vaut 1 et le second est du second ordre en la petite correction $\Delta \psi$. En négligeant ce dernier, on obtient

$$\langle \psi | \psi \rangle \approx 1.$$
 (8C.8)

De même, on peut écrire

$$\begin{aligned} \langle \psi | H | \psi \rangle &= \langle \psi_0 + \Delta \psi | H_0 + W | \psi_0 + \Delta \psi \rangle \\ &\approx \langle \psi_0 | H_0 | \psi_0 \rangle + \langle \Delta \psi | H_0 | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | H_0 | \Delta \psi \rangle + \langle \psi_0 | W | \psi_0 \rangle \end{aligned}$$
(8C.9)

en négligeant tous les termes d'ordre supérieur à 1 comme $\langle \Delta \psi | W | \psi_0 \rangle$ ou $\langle \Delta \psi | H_0 | \Delta \psi \rangle$. En utilisant (8C.2) et $\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle = 1$, on a

$$\langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle = E_0 \tag{8C.10}$$

et, avec (8C.6),

$$\langle \Delta \psi | H_0 | \psi_0 \rangle = E_0 \langle \Delta \psi | \psi_0 \rangle = 0.$$
(8C.11)

Comme H_0 est hermitique, (4.9) et (8C.11) entraînent

$$\langle \psi_0 | H_0 | \Delta \psi \rangle = \langle \Delta \psi | H_0 | \psi_0 \rangle^* = 0.$$
(8C.12)

Avec ces relations, (8C.9) devient

$$\langle \psi | H | \psi \rangle \approx E_0 + \langle \psi_0 | W | \psi_0 \rangle.$$
 (8C.13)

Par conséquent, comme (8C.4) fournit

$$\Delta E = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} - E_0, \qquad (8C.14)$$

on obtient avec (8C.13) et (8C.8),

$$\Delta E \approx \langle \psi_0 | W | \psi_0 \rangle. \tag{8C.15}$$

Cette expression est la correction au premier ordre de l'énergie due à la perturbation W. Il est aussi possible mais un peu plus difficile de calculer $\Delta \psi$.

Chapitre 9

Les atomes

9.1 La physique atomique

Un atome est un système constitué d'un noyau de charge positive Ze et d'électrons de charge négative -e. La masse m_e des électrons.est beaucoup plus petite que la masse M du noyau. Le rayon du noyau ($\approx 10^{-15}$ m, §11.1) est beaucoup plus petit que l'angström qui donne l'ordre de grandeur de la taille des atomes (voir la figure 9.1).



FIGURE 9.1 – Rayons R des atomes neutres en fonction de Z.

Lorsque le nombre N d'électrons est différent de Z, l'atome est appelé un *ion*. La charge de l'ion est (Z - N)e. L'ion est chargé positivement si Z > N et négativement si Z < N. Pour les ions positifs, N peut être beaucoup plus petit que Z. Par contre, pour des ions négatifs, N ne peut en général être égal qu'à Z + 1. Dans la suite, nous nous limiterons à l'étude des atomes neutres (N = Z).

La physique atomique étudie les propriétés des atomes isolés ou soumis à des champs extérieurs et de leurs collisions. Comme le noyau est très petit dans l'atome, la structure interne du noyau est en général négligée en physique atomique. En d'autres termes, le noyau est traité comme une particule élémentaire de masse M et de charge Ze. Ce n'est que lors de l'étude de la structure hyperfine des atomes que l'on peut avoir besoin de connaître certaines informations plus précises sur la structure du noyau.

La physique atomique étudie les atomes isolés mais aussi ces mêmes atomes soumis à des champs extérieurs. Une méthode efficace pour étudier les propriétés des atomes consiste à les plonger dans des champs électriques et/ou magnétiques. Ce genre d'expérience était déjà pratiqué bien avant les débuts de la mécanique quantique (voir les §8.1 et 8.2). Les propriétés de l'atome observées dans un *champ électrique* portent le nom d'*effet Stark*. Dans le cas d'un *champ magnétique*, on parle d'*effet Zeeman*. Ces effets sont respectivement décrits dans les annexes 9A et 9B dans le cas d'un atome d'hydrogène avec quelques commentaires sur le cas d'atomes plus complexes.

9.2 L'atome d'hélium

9.2.1 Equation de Schrödinger

L'atome d'hélium est le plus simple des atomes à plusieurs électrons. Il mérite d'être étudié en premier car il va faire apparaître les conséquences physiques du principe de Pauli mais aussi ses difficultés.

En négligeant les effets fins et hyperfins, l'équation de Schrödinger de ce système de trois particules 1 s'écrit

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_N - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{Z}{|\vec{r}_N - \vec{r}_1|} - \frac{Z}{|\vec{r}_N - \vec{r}_2|} + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) \right] \Psi(\vec{r}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \Psi(\vec{r}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

$$(9.1)$$

où \vec{r}_N est la coordonnée du noyau et \vec{r}_1 et \vec{r}_2 sont les coordonnées des deux électrons. Les notations Δ_N , Δ_1 et Δ_2 représentent respectivement les laplaciens par rapport à \vec{r}_N , \vec{r}_1 et \vec{r}_2 . Pour l'hélium, la charge Ze du noyau correspond à Z = 2, mais il est intéressant de conserver une notation générale.

Avec une bonne approximation, l'élimination du mouvement du centre de masse revient à faire tendre M vers l'infini. Le noyau devient un point fixe de coordonnée $\vec{r}_N = \vec{0}$. Il se comporte donc comme une charge positive fixe qui attire les électrons. L'atome est alors décrit par l'hamiltonien

$$H = H_1 + H_2 + V_{12} \tag{9.2}$$

avec les définitions

$$H_j = \frac{p_j^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_j}$$
(9.3)

^{1.} Le noyau atomique de l'hélium 4 (isotope de masse 4, voir le \$11.3) est constitué de deux protons et deux neutrons mais nous le considérons comme une particule unique de masse M et de charge 2e. Cette particule est traitée comme ponctuelle, avec une très bonne approximation.

(j = 1, 2) et

$$V_{12} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r_1} - \vec{r_2}|}.$$
(9.4)

Dans ces expressions, $\vec{r_j}$ et $\vec{p_j}$ sont respectivement la coordonnée de l'électron j par rapport au noyau et l'impulsion correspondante,

$$\vec{p}_j = -i\hbar\vec{\nabla}_j \tag{9.5}$$

pour j = 1, 2. Les deux hamiltoniens H_j sont des hamiltoniens hydrogénoïdes comme celui étudié au §6.5. Le terme V_{12} décrit la répulsion coulombienne entre les deux électrons. C'est le traitement de ce terme qui rend l'étude des atomes à plusieurs électrons si compliquée.

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

Afin de comprendre qualitativement la structure du spectre de l'hélium et les effets du principe de Pauli et des spins des électrons, nous allons commencer par étudier un problème peu réaliste mais beaucoup plus simple. Considérons l'hamiltonien

$$\dot{H} = H_1 + H_2. \tag{9.6}$$

Chacun de ses termes ne dépend que d'une seule coordonnée et nous pouvons donc déterminer exactement ses valeurs propres et ses fonctions propres. Comme nous ne considérons pas encore le spin, les fonctions propres de \widetilde{H} sont de la forme

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2), \qquad (9.7)$$

où ψ_{nlm} est défini par (6.68). En effet,

$$\widetilde{H}\widetilde{\Psi}(\vec{r}_{1},\vec{r}_{2}) = (H_{1}+H_{2})\psi_{n_{1}l_{1}m_{1}}(\vec{r}_{1})\psi_{n_{2}l_{2}m_{2}}(\vec{r}_{2})
= [H_{1}\psi_{n_{1}l_{1}m_{1}}(\vec{r}_{1})]\psi_{n_{2}l_{2}m_{2}}(\vec{r}_{2}) + \psi_{n_{1}l_{1}m_{1}}(\vec{r}_{1})[H_{2}\psi_{n_{2}l_{2}m_{2}}(\vec{r}_{2})]
= (E_{n_{1}}+E_{n_{2}})\psi_{n_{1}l_{1}m_{1}}(\vec{r}_{1})\psi_{n_{2}l_{2}m_{2}}(\vec{r}_{2}).$$
(9.8)

Les valeurs propres de \widetilde{H} sont donc, avec (6.64),

$$\widetilde{E} = -Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ Ryd.}$$
(9.9)

Le spectre correspondant est représenté sur la figure 9.2. D'un point de vue physique, il conduit à plusieurs questions. Ces états sont-ils stables? Quelle est l'influence du principe de Pauli? Le spin joue-t-il un rôle?

La notion de *stabilité* peut comporter plusieurs aspects différents. Ici, nous la définissons de la façon suivante (un autre aspect apparaît au §11.3). Un état d'un système est *stable en particules* s'il n'existe pas de dissociation en sous-systèmes dont l'énergie totale est plus basse. Les dissociations possibles sont ici l'ionisation double

$$He^{++} + e^{-} + e^{-} \tag{9.10}$$





 $S = 0 \qquad \qquad S = 1$

$$-4 - 4$$
 (1,1)

FIGURE 9.2 – Spectre théorique d'un atome d'hélium (Z = 2) sans répulsion coulombienne entre les deux électrons. Les seuils de dissociation sont représentés par des tirets. Certains états S = 1 des niveaux en pointillés sont interdits par le principe d'antisymétrisation si $l_1 = l_2$ et $m_1 = m_2$.

et l'ionisation simple

$$He^+ + e^-.$$
 (9.11)

Dans la dissociation (9.10), les trois particules finissent par être séparées par une distance suffisamment grande pour qu'elles n'interagissent plus. Leur énergie totale est la somme de leurs énergies cinétiques et est donc positive. Tous les états $\tilde{\Psi}$ d'énergie négative \tilde{E} donnée par (9.9) sont stables vis-à-vis de la dissociation (9.10). Il en va autrement pour la dissociation (9.11) dont l'énergie la plus basse ou énergie de seuil vaut (avec ici Z = 2)

$$E_{\text{seuil}} = -Z^2 \text{ Ryd} \tag{9.12}$$

et correspond à un ion He⁺ dans son état fondamental [éq. (6.64)]. Les états de \widetilde{H} ne

seront stables que si

$$\tilde{E} < E_{\text{seuil}}$$
 (9.13)

c'est-à-dire si

$$\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} > 1. \tag{9.14}$$

Les seuls états stables ont donc les nombres quantiques

$$(n_1, n_2) = (1, n_2)$$
 ou $(n_1, 1).$ (9.15)

Un des électrons doit être dans l'état fondamental. Les états $(n_1, n_2) = (2, 2)$ par exemple ont une énergie $-\frac{1}{2}Z^2$ supérieure à E_{seuil} et se dissocient spontanément. Les états qui se dissocient spontanément sont appelés *autoionisants*. Rappelons que nous étudions une approximation grossière de l'hélium, décrite par \widetilde{H} . Cependant, la condition de stabilité (9.13) est générale et sa conséquence (9.15) reste vraie dans une description réaliste de l'atome d'hélium.

9.2.3 Rôle du spin

L'hamiltonien (9.2) ne dépend pas explicitement du spin mais il décrit des particules qui possèdent un spin. Il en est de même pour \widetilde{H} . Curieusement, les niveaux observés dépendent du spin en dépit du fait que l'hamiltonien n'en dépend pas. Cette propriété paradoxale est due au principe d'antisymétrisation de Pauli qui porte sur *toutes* les propriétés des électrons, y compris leur spin. Selon (8.38), on peut définir l'opérateur de spin total d'un système de deux particules de spin 1/2 par la relation

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2. \tag{9.16}$$

D'après les relations triangulaires (8.40), le nombre quantique de spin total S des deux électrons peut donc valoir

$$S = 0$$
 ou $S = 1.$ (9.17)

Les états propres correspondants sont donnés à l'annexe 9C par les expressions (9C.1) et (9C.2). Ils satisfont les équations

$$S^{2} \chi_{SM_{S}}(1,2) = \hbar^{2} S(S+1) \chi_{SM_{S}}(1,2), \qquad (9.18)$$

$$S_z \chi_{SM_S}(1,2) = \hbar M_S \chi_{SM_S}(1,2).$$
(9.19)

La propriété dont nous avons besoin ici est le comportement de χ_{SM_S} lorsque les particules sont échangées [éq. (9C.4)],

$$\chi_{SM_S}(2,1) = (-1)^{S+1} \chi_{SM_S}(1,2). \tag{9.20}$$

Les fonctions propres χ_{SM_S} sont antisymétrique si S = 0 et symétriques si S = 1. Cette relation va être très importante pour construire des fonctions d'onde qui respectent le principe d'antisymétrisation.

En tenant compte du spin, la fonction d'onde totale du système s'écrit

$$\tilde{\Phi}_{SM_S}(1,2) = \tilde{\Psi}_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_{SM_S}(1,2), \qquad (9.21)$$

le principe d'antisymétrisation exige qu'elle soit antisymétrique [éq. (7.48)], ce qui n'est possible que si sa partie spatiale $\tilde{\Psi}_S$ possède aussi certaines propriétés de symétrie. La forme (9.7) ne convient en général pas car elle n'est ni symétrique (sauf pour $n_1 =$ n_2 , $l_1 = l_2$, $m_1 = m_2$), ni antisymétrique. Deux cas sont possibles. Pour un spin 0, d'après (9.20), χ_{00} est antisymétrique et $\tilde{\Psi}_0$ doit être symétrique. Pour un spin 1, χ_{1M_S} est symétrique et $\tilde{\Psi}_1$ doit être antisymétrique. Deux sortes d'états physiques peuvent exister dans le spectre de l'hamiltonien simplifié (9.6) d'un atome d'hélium. Les états singlets correspondant à S = 0 (appelés ainsi car M_S ne peut prendre qu'une seule valeur) s'écrivent

$$\Phi_{00}(1,2) \propto \left[\psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1)\psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2) + \psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_1)\psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_2)\right]\chi_{00}(1,2).$$
(9.22)

Les états triplets correspondant à S = 1 (appelés ainsi car M_S peut prendre les trois valeurs -1, 0, +1) s'écrivent

$$\Phi_{1M_S}(1,2) \propto \left[\psi_{n_1l_1m_1}(\vec{r_1})\psi_{n_2l_2m_2}(\vec{r_2}) - \psi_{n_2l_2m_2}(\vec{r_1})\psi_{n_1l_1m_1}(\vec{r_2})\right]\chi_{1M_S}(1,2).$$
(9.23)

Les deux termes apparaissant dans (9.22) et dans (9.23) correspondent à la même énergie \tilde{E} . On peut vérifier que les fonctions d'onde données par (9.22) et (9.23) sont des fonctions propres de \tilde{H} . Elles sont dégénérées car elles correspondent à la même énergie \tilde{E} (cette propriété disparaît avec l'hamiltonien réaliste (9.2)). Les spectres correspondants sont représentés sur la figure 9.2. Il apparaît une différence majeure entre les spectres singlet et triplet : il n'existe pas pour S = 1 de niveau d'énergie \tilde{E} avec $n_1 = n_2, l_1 = l_2, m_1 = m_2$ car dans ce cas (9.23) s'annule identiquement. C'est en particulier le cas pour l'état fondamental ($n_1 = n_2 = 1$) qui n'existe que pour le spin S = 0.

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

Nous pouvons à présent revenir au véritable atome d'hélium et à l'hamiltonien (9.2) qui comporte un terme de répulsion entre les électrons. Les énergies correspondant à cet hamiltonien ne sont plus données par (9.9) mais la condition de stabilité reste

$$E < E_{\text{seuil}}$$
 (9.24)

et la discussion du principe de Pauli reste valable dans ses grandes lignes.

Le spectre de l'atome d'hélium est présenté sur la figure 9.3. Comme la répulsion entre électrons est toujours positive, les énergies réalistes sont toutes plus élevées que les énergies approchées (9.9). Quand ils existent, les états de spin 1 sont plus liés que les états de spin 0 correspondants (voir l'annexe 9C pour un calcul approché de cet effet). Nous pouvons aussi comprendre intuitivement ce résultat. Le potentiel répulsif dans (9C.6) vaut $+\infty$ pour $\vec{r_1} = \vec{r_2}$ et l'énergie moyenne de répulsion est plus faible quand la densité de probabilité de présence des électrons au même endroit est nulle. C'est le cas pour une partie spatiale impaire comme dans (9.23) puisque la fonction d'onde tend vers zéro quand les électrons tendent vers le même point. Tous les états

E (Ryd)								^{2S+1}L
_10	^{1}S	^{1}P	^{1}D	${}^{1}F$	^{3}S	^{3}P	^{3}D	^{3}F
-4.0	$\frac{1s4s}{1s3s}$	$\frac{1s4p}{1s3p}$	$\frac{1s4d}{1s3d}$	1s4f	$\frac{1s4s}{1s3s}$	$\frac{1s4p}{1s3p}$	$\frac{1s4d}{1s3d}$	1s4f
-4.2	1s2s	1s2p				1s2p		
					1s2s			
-4.4								
\geq	>	S =	= 0			<i>S</i> =	= 1	
-5.6		sing (paraho	glet élium)			trip (orthol	olet nélium)	
-5.8	$1s^2$							

FIGURE 9.3 – Spectre lié de l'atome d'hélium.

liés correspondent à des fonctions d'onde approchées de nombres quantiques $(1, n_2)$ [éq. (9.15)], avec $n_1 = 1$, $l_1 = m_1 = 0$.

Le spectre de l'atome d'hélium dépend du spin alors que l'hamiltonien n'en dépend pas. C'est une conséquence importante du principe d'antisymétrisation de Pauli. Ce même principe dicte la structure de tous les atomes plus compliqués. Les propriétés de l'hélium peuvent être calculées avec une très grande précision et l'accord entre théorie et expérience est remarquable. En fait, cet accord est bon également pour tous les ions à deux électrons. Il est actuellement possible d'ioniser tous les atomes en ne leur laissant que deux électrons. Les spectres peuvent être étudiés jusqu'à l'uranium (Z = 92) ionisé 90 fois, U⁹⁰⁺! Tous ces ions possèdent un spectre avec le même type de structure que sur les figures 9.2 et 9.3. Dans l'autre sens, il est possible d'ajouter un électron à l'atome d'hydrogène (Z = 1) pour former un ion H⁻ qui est faiblement lié avec une énergie d'environ

$$-1.05 \text{ Ryd} < -1 \text{ Ryd},$$
 (9.25)

ce qui correspond à une énergie de liaison de 0.05 Ryd ≈ 0.68 eV.

9.2.5 Notation spectroscopique des niveaux

Comme nous avons défini un spin total, nous pouvons définir un opérateur de moment cinétique orbital total des deux électrons,

$$\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2. \tag{9.26}$$

Pour les états liés, comme l_2 est nul, le nombre quantique L de moment cinétique orbital total est alors égal à l_1 d'après les relations triangulaires (8.40),

$$L = l_1. \tag{9.27}$$

Les niveaux liés de l'hélium sont traditionnellement représentés par une des notations

$$(1s nL)^{2S+1}L$$
 ou $n^{2S+1}L$ (9.28)

qui les définit de façon unique. L'indice supérieur 2S + 1 vaut 1 ou 3 et ${}^{2S+1}L$ se prononce "singlet L" ou "triplet L". Les valeurs du moment cinétique orbital L sont représentées par des lettres majuscules suivant la même convention que (6.21):

$$S(L=0), P(L=1), D(L=2), F(L=3), G(L=4), H(L=5), \dots$$
 (9.29)

Chaque niveau du spectre peut représenter plusieurs fonctions d'onde et donc plusieurs états physiques qui diffèrent par les valeurs des projections M_L et M_S .

Jusqu'à présent, nous avons négligé la structure fine. Quand on en tient compte, il n'y a pas de modification des états singlets, alors que les états triplets pour L > 0 se subdivisent en trois niveaux (ce qui explique l'origine des dénominations "singlet" et "triplet"). La notation complète des niveaux devient pour les états singlets

$$n^{1}L_{L}$$
 (9.30)

et pour les états triplets

$$n^{3}S_{1}$$
 ou $n^{3}L_{J}$ avec $J = L - 1, L, L + 1$ pour $L > 0$ (9.31)

en utilisant les relations triangulaires $|L - S| \le J \le L + S$.

9.3 La structure des atomes

9.3.1 Equation de Schrödinger d'un atome neutre

L'équation de Schrödinger pour un atome à Z électrons s'écrit après séparation du mouvement du centre de masse sous la forme

$$\left[\sum_{j=1}^{Z} \left(\frac{p_{j}^{2}}{2m_{e}} - \frac{Ze^{2}}{4\pi\epsilon_{0}r_{j}}\right) + \sum_{i>j=1}^{Z} \frac{e^{2}}{4\pi\epsilon_{0}|\vec{r_{i}} - \vec{r_{j}}|}\right] \Psi(\vec{r_{1}}, \vec{r_{2}}, \dots, \vec{r_{Z}}) = E \Psi(\vec{r_{1}}, \vec{r_{2}}, \dots, \vec{r_{Z}}).$$
(9.32)

Les difficultés rencontrées dans le cas à deux électrons indiquent combien le problème posé par une résolution approchée de (9.32) est difficile. La difficulté provient d'une part des termes de répulsion entre électrons et d'autre part du principe d'antisymétrisation de Pauli. Il n'est pas possible d'aborder ici les détails des méthodes utilisées pour rechercher des solutions approchées de (9.32). Nous allons nous contenter d'en donner le principe et d'en déduire la structure en couches des atomes qui conduit au tableau périodique des éléments.

9.3.2 Approximation du potentiel central moyen

Pour simplifier la résolution du problème, on utilise l'approximation du potentiel central moyen. L'hamiltonien H de (9.32) est remplacé par un hamiltonien approché \widetilde{H} de la forme

$$\widetilde{H} = \sum_{j=1}^{Z} \left[\frac{p_j^2}{2m_e} + V_j(\widetilde{\Psi}, \vec{r_j}) \right].$$
(9.33)

Dans cette expression, les termes de répulsion entre électrons ont disparu mais ils sont remplacés par des potentiels centraux moyens qui, pour chaque électron, simulent la présence des autres électrons. Cependant, ces potentiels centraux moyens dépendent eux-mêmes de la forme de la fonction d'onde approchée $\tilde{\Psi}$, ce qui nécessite une résolution par itération. Comme les potentiels moyens ne dépendent que d'une seule coordonnée à la fois, l'hamiltonien (9.33) possède des fonctions propres antisymétriques de forme assez simple.

9.3.3 Principe d'exclusion de Pauli

Les solutions de (9.33) peuvent être écrites sous forme de déterminants de Slater

$$\widetilde{\Psi} = \frac{1}{\sqrt{Z!}} \begin{vmatrix} \psi_{\alpha}(1) & \psi_{\alpha}(2) & \cdots & \psi_{\alpha}(Z) \\ \psi_{\beta}(1) & \psi_{\beta}(2) & \cdots & \psi_{\beta}(Z) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_{\omega}(1) & \psi_{\omega}(2) & \cdots & \psi_{\omega}(Z) \end{vmatrix}$$
(9.34)

où $\psi_{\lambda}(j)$ représente une fonction d'onde ou orbitale individuelle de la forme $\psi_{n_{\lambda}l_{\lambda}m_{l\lambda}m_{s\lambda}}$ [éq. (8.50)], qui dépend des coordonnées de la particule j. Le déterminant proposé par John Slater a plusieurs propriétés remarquables. Observons d'abord qu'à chaque ligne est associée une fonction (ψ_{α} dans la première ligne, ψ_{β} dans la deuxième ligne, ...). A chaque colonne est associée une particule par l'intermédiaire de ses coordonnées (particule 1 dans la première colonne, particule 2 dans la deuxième colonne, ...). La notation j résume la coordonnée spatiale $\vec{r_j}$ ainsi que la coordonnée de spin. Le facteur $1/\sqrt{Z!}$ assure que $\tilde{\Psi}$ est normé si les Z fonctions individuelles $\psi_{\alpha}, \psi_{\beta}, \ldots, \psi_{\omega}$ sont normées. Si les coordonnées de deux particules i et j sont échangées, cela revient à permuter deux colonnes de (9.34) et la fonction d'onde $\tilde{\Psi}$ change de signe. La propriété (7.48) qui caractérise des fonctions d'onde antisymétriques est donc vérifiée automatiquement.

Si deux fonctions d'onde individuelles ψ_{λ} et ψ_{μ} sont identiques, le déterminant de Slater est nul. Cette propriété est une conséquence du principe d'antisymétrisation de Pauli pour la forme particulière (9.34). Elle porte le nom de *principe d'exclusion de Pauli* : deux électrons ne peuvent se trouver dans la même orbitale individuelle. Le principe d'exclusion est une forme faible du principe d'antisymétrisation, qui n'est valable que pour des hamiltoniens simplifiés de la forme (9.33).

9.3.4 Effet d'écran et ordre des orbitales

Nous pouvons à présent discuter les propriétés physiques des orbitales $\psi_{\alpha}, \psi_{\beta}, \ldots$ Les potentiels V_j n'ont plus une forme en $-1/r_j$ et les fonctions radiales diffèrent de celles d'un atome hydrogénoïde. En particulier, la dégénéres cence des énergies vis-à-vis de l pour un n donné n'existe plus.

Les électrons dans l'état 1s sont les plus proches du noyau. Le rayon moyen de leur orbitale est $3a_0/2Z$ [éq. (7.30) avec a_μ remplacé par a_0/Z]. Dans les états 2s et 2p, la distance moyenne des électrons vis-à-vis du noyau est plus grande. Pour l'évaluer, nous devons tenir compte de ce que ces électrons subissent un *effet d'écran*. La charge ressentie par les électrons 2s et 2p est affaiblie par la charge des deux électrons 1s. Elle est proche de (Z - 2)e. Comme les électrons 2s ont une densité de probabilité de présence plus grande pour $r < 3a_0/2Z$ (voir la figure 9.4), ils ressentent une charge un peu plus grande que les électrons 2p et ont donc une énergie plus basse. L'orbitale



FIGURE 9.4 – Densités de probabilité hydrogénoïdes des états 2s et 2p.

2s est donc plus favorable énergétiquement que l'orbitale 2p dans un atome de lithium (Z = 3) et de beryllium (Z = 4). Il en est de même dans les atomes plus lourds.

L'ordre (6.70) des orbitales est modifié par rapport à l'ordre des énergies des orbitales de l'atome d'hydrogène. Les potentiels V_j ont une forme qui conduit à un nouvel ordre des orbitales dans des atomes à plusieurs électrons. Cet ordre est donné par la séquence

 $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, \dots$ (9.35)

On observe un certain nombre d'interversions : l'orbitale 4s a une énergie plus basse que 3d, 5s est avant de 4d, 6s est avant 4f et 5d, ... Une règle mnémotechnique (non physique) permet de retrouver l'ordre (9.35) avec le schéma 9.5.

On appelle sous-couche l'ensemble des orbitales correspondant à des valeurs de n et l données. Le nombre de places dans une sous-couche (ou dégénérescence) est donné par le nombre 2l+1 de valeurs du nombre quantique magnétique m_l multiplié par deux puisqu'il y a deux états de spin (deux valeurs de m_s). La dégénérescence

$$g_{nl} = 2(2l+1).$$

est fondamentale pour l'explication du tableau périodique des éléments. Les souscouches correspondant aux atomes dont tous les électrons sont fortement liés, les gaz



FIGURE 9.5 – Ordre de remplissage des orbitales atomiques : en commençant par le haut, suivre les lignes de flèches successives.

rares (Z = 2, 10, 18, 36, 54, 86, ...), sont appelées des *couches*. Les couches apparaissent clairement sur la figure 9.1.

Remplissons la sous-couche 2s: le lithium (Z = 3) a une structure $(1s)^2 2s$ et le beryllium (Z = 4) a une structure $(1s)^2(2s)^2$. A partir de Z = 5 jusqu'à Z =10, les électrons remplissent progressivement la sous-couche 2p et ont une structure $(1s)^2(2s)^2(2p)^{Z-4}$. Un atome de chlore par exemple (Z = 17) a une structure $(1s)^2(2s)^2$ $(2p)^6(3s)^2(3p)^5$. Les sous-couches remplies sont dites *complètes*. La dernière sous-couche est appelée la *sous-couche extérieure* et elle peut être *imcomplète*.

Les N_{ext} électrons de la sous-couche extérieure d'un atome neutre ressentent en moyenne une charge positive $N_{\text{ext}}e$ largement inférieure à Ze. De ce fait, le rayon de l'atome, c'est-à-dire le rayon moyen des orbitales extérieures ne varie pas énormément tout au long du tableau périodique comme le montre la figure 9.1. Les rayons les plus grands sont obtenus au début de chaque couche pour les atomes alcalins. Puis ils décroissent progressivement au fur et à mesure du remplissage de la couche.

9.3.5 Moment cinétique orbital total et spin total

On peut définir des opérateurs de moment cinétique orbital total $\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i$ et de spin total $\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$ des Z électrons de l'atome. Il leur correspond des nombres quantiques L et S. Pour déterminer L et S, on construit les états dont les valeurs de la projection $M_L = \sum_i m_{l_i}$ du moment cinétique orbital total et de la projection $M_S = \sum_i m_{s_i}$ du spin total de la sous-couche extérieure sont les plus grandes. Pour les plus grandes valeurs possibles de M_L et M_S , on a en effet d'après (8.36),

$$L = (M_L)_{\max}, \qquad S = (M_S)_{\max},$$
 (9.36)

puisque la plus grande valeur que peut prendre une projection est la valeur du moment cinétique correspondant. Les sous-couches complètes ne contribuent pas à L et S.

Considérons plus en détail le remplissage des différentes sous-couches. Le cas d'une sous-couche complète 1s a été vu au §9.2.3. Dans l'état fondamental, les électrons ont des spins opposés et un spin total S = 0. Le fait que la partie de spin de la fonction d'onde soit antisymétrique permet aux deux électrons d'être dans un même état spatial 1s. Dans chaque cas, on essaie de construire l'état d'énergie la plus basse. Pour obtenir



FIGURE 9.6 – Remplissage d'une sous-couche p.

une énergie basse, on essaie de placer les électrons dans des états dont la partie spatiale est antisymétrique de façon à minimiser l'effet de la répulsion coulombienne. Il faut donc utiliser un maximum d'orbitales différentes.

Dans la première moitié de la sous-couche 2p, les électrons peuvent occuper des orbitales différentes parmi 2p1, 2p0, 2p-1 et de ce fait ils peuvent tous avoir la même orientation du spin. La fonction d'onde de spin est symétrique et la fonction d'onde spatiale est antisymétrique ce qui minimise l'effet de la répulsion entre électrons puisque la densité de probabilité de trouver deux électrons au même point est nulle. Lorsque Z = 7 (atome d'azote), les trois états 2p1, 2p0 et 2p-1 sont occupés. Le moment cinétique orbital total L vaut alors 0. Le spin total de l'azote est S = 3/2. Dans la deuxième moitié de la sous-couche, le spin redescend jusqu'à S = 0 pour Z = 10. Le moment cinétique orbital L vaut alors à nouveau 0. Pour les atomes d'oxygène (Z = 8) et de fluor (Z = 9), on peut montrer que L vaut 1.

Le comportement observé pour la sous-couche 2p est valable pour toutes les souscouches np. On peut le généraliser aux autres sous-couches avec l > 1. Le comportement est qualitativement semblable : le spin augmente jusqu'au milieu de la sous-couche et puis redescend vers 0. La valeur L = 0 apparaît aux extrémités et au milieu de la souscouche. Entre ces valeurs, L augmente puis redescend symétriquement. La première valeur non nulle à chaque extrémité est L = l. L'explication des valeurs intermédiaires est plus compliquée. Ce comportement théorique est illustré par la figure 9.7. Sur cette figure apparaissent les différentes sous-couches dans l'ordre (9.35). La tendance présentée sur la figure 9.7 permet de prédire les valeurs de L et S de l'état fondamental des différents atomes. Cependant, la nature est plus compliquée que notre modèle simplifié du potentiel central moyen. L'ordre des sous-couches n'est pas toujours celui donné par (9.35). Certains remplissages irréguliers de 4d, de 4f, ... conduisent à des exceptions. Ces exceptions apparaissent sur la figure 9.7 quand les points noirs ne sont pas sur les droites théoriques.

Toute la discussion qui précède est basée sur l'approximation (9.33) et n'est donc qu'une description approximative de la réalité. Les fonctions d'onde réalistes *ne sont*



FIGURE 9.7 – Variation du spin total S et du moment cinétique orbital total L des atomes dans leur état fondamental en fonction du nombre atomique Z. Les lignes continues représentent la description théorique approchée discutée dans le texte et les points représentent les valeurs expérimentales.

pas des déterminants de Slater (9.34) et les configurations électroniques des atomes qui conduisent à la figure 9.7 ne sont que des approximations. Par contre, les valeurs de L et de S représentées par des points noirs correspondent à des observations expérimentales.

9.3.6 Structures fine et hyperfine

En dépit de sa complexité l'opérateur hamiltonien H donné par l'équation (9.32) n'est qu'une approximation. Une étude plus détaillée des atomes nécessite d'utiliser un hamiltonien comportant des termes de potentiel supplémentaires comme les corrections de structure fine

$$H_{\rm f} = H + \sum_{i=1}^{N} V_{LS}(r_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i + \dots$$
(9.37)

ou les corrections de structure hyperfine

$$H_{\rm f+h} = H_{\rm f} +$$
 corrections hyperfines. (9.38)

Les termes de structure fine dans $H_{\rm f}$ sont d'origine relativiste. Ils introduisent un couplage entre le mouvement orbital des électrons et leur spin. Dans les paragraphes précédents, l'hamiltonien ne dépendait pas du spin mais nous avions pourtant dû tenir compte du spin à cause du principe de Pauli qui porte sur tous les nombres quantiques des électrons, y compris ceux se rapportant au spin. La structure hyperfine prend en compte le fait que le noyau n'est pas ponctuel mais possède un rayon fini, une distribution de charge et un moment magnétique.

Selon que l'on utilise H, $H_{\rm f}$ ou $H_{\rm f+h}$, les nombres quantiques du problème deviennent plus nombreux et plus compliqués à définir. Il faut remarquer que c'est le problème physique étudié et la précision demandée qui imposent le choix approprié de nombres quantiques. Par exemple, pour comprendre le principe physique du fonctionnement d'un laser utilisant un gaz atomique, il est nécessaire de tenir compte de la structure fine et parfois de la structure hyperfine.

Comme l'opérateur $H_{\rm f}$ introduit un couplage entre le mouvement orbital et le spin, différents niveaux qui étaient dégénérés avec l'opérateur H ont des énergies différentes caractérisées par le nombre quantique J de moment cinétique total. L'opérateur \vec{J} de moment cinétique total [éq. (8.49)] peut s'écrire sous la forme

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}.\tag{9.39}$$

Les nombres quantiques J de moment cinétique total sont donnés par les relations triangulaires

$$|L - S| \le J \le L + S. \tag{9.40}$$

A cause des effets de couplage spin-orbite, des niveaux de mêmes L et S mais de J différents n'ont pas la même énergie. L'écart entre ces niveaux est cependant très faible devant l'écart entre des niveaux différant par les valeurs L et/ou S. Ces nombres quantiques sont notés de façon similaire à la notation (9.28), par

$$^{2S+1}L_J$$
 (9.41)

où L est représenté par une lettre majuscule de la suite (9.29).

L'opérateur H_{f+h} contient en plus un couplage entre les électrons et le noyau. Chaque niveau d'énergie obtenu avec l'hamiltonien de structure fine peut se subdiviser en plusieurs niveaux hyperfins. En appelant \vec{I} l'opérateur de moment cinétique total du noyau, on peut définir l'opérateur de moment cinétique total de l'atome

$$\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}.\tag{9.42}$$

Les nombres quantiques F de moment cinétique total de l'atome sont donnés par les relations triangulaires

$$|J - I| \le F \le J + I. \tag{9.43}$$

Chaque niveau "fin" peut se subdiviser en plusieurs niveaux "hyperfins".

Annexe 9A: Effet Stark

Lorsqu'un atome est plongé dans un *champ électrique*, son spectre est modifié. Cet effet fut découvert par Johannes Stark en 1913 et est appelé *effet Stark*.

La force agissant sur un électron dans un champ électrique $\vec{\mathcal{E}}$ est $\vec{F} = -e\vec{\mathcal{E}}$. Le potentiel d'interaction de l'électron avec ce champ électrique est donc donné par

$$W_{\mathcal{E}} = e \; \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{r}. \tag{9A.1}$$

Il est pratique de choisir l'axe z dans la direction du champ,

$$W_{\mathcal{E}} = e \,\mathcal{E}z. \tag{9A.2}$$

Ici aussi, même pour des champs électriques importants, cette expression reste petite devant le Rydberg à cause de la petitesse de z qui est de l'ordre de grandeur de a_0 . Si $z \approx a_0$, l'énergie $W_{\mathcal{E}}$ n'atteint l'ordre de grandeur de 1 eV que pour des champs énormes de l'ordre de 2×10^{10} V/m. Pour des champs réalisables en laboratoire, un traitement par un calcul de perturbations est approprié en général.

Pour simplifier la discussion, nous allons négliger complètement le spin. Cette approximation devrait être bonne quand le champ électrique est assez intense pour que $W_{\mathcal{E}}$ soit grand devant la correction de structure fine

$$\mathcal{E} \gg \frac{\alpha^2}{n^3} \frac{\text{Ryd}}{ea_0} \approx 1.4 \times 10^7 \, n^{-3} \, \text{V/m}$$
 (9A.3)

avec $z \approx a_0/n$. Un calcul de perturbations de l'énergie de l'état fondamental (-1 Ryd) donne la correction

$$\Delta E_{1s} = \langle \psi_{1s} | W_{\mathcal{E}} | \psi_{1s} \rangle \tag{9A.4}$$

$$= e \mathcal{E} \int |\psi_{1s}(\vec{r})|^2 z \, d\vec{r} \tag{9A.5}$$

$$= 0.$$
 (9A.6)

En effet, l'intégrale (9A.5) effectuée sur tout l'espace porte sur un produit de deux facteurs : $|\psi_{1s}|^2$ qui est pair et z qui est impair. L'intégrant est donc impair et l'intégrale sur tout domaine symétrique est nulle. Le résultat (9A.6) nous apprend que la première correction non nulle ne peut être obtenue que par un calcul de perturbations d'ordre supérieur au premier ordre. Nous pouvons nous attendre à une dépendance de l'énergie du système sous la forme

$$E(\mathcal{E}) = E(0) + \frac{1}{2}\mathcal{E}^2 E''(0) + O(\mathcal{E}^3), \qquad (9A.7)$$

puisque la correction linéaire en \mathcal{E} est nulle. La variation du niveau est quadratique en le champ électrique si ce dernier est suffisamment faible. Ce résultat était connu expérimentalement bien avant d'être expliqué par la mécanique quantique. Cette variation avec le champ est appelée *effet Stark normal*.

Le résultat (9A.7) est très général. L'argument que nous avons utilisé pour démontrer (9A.6) est très simple et s'applique à presque tous les niveaux atomiques. Si nous considérons un atome quelconque, on peut déduire de l'approximation (9.34) que sa fonction d'onde Ψ est soit paire, soit impaire. Nous pouvons réécrire (9A.4) à (9A.6) dans ce cas sous la forme

$$\Delta E = \langle \Psi | W_{\mathcal{E}} | \Psi \rangle \tag{9A.8}$$

$$= e \mathcal{E} \sum_{j=1}^{N} \int |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2 z_j \, d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \tag{9A.9}$$

$$= 0.$$
 (9A.10)

Chacun des termes de la somme dans (9A.9) comporte la composante z_j de la coordonnée $\vec{r_j}$ d'un électron. Comme c'est toujours une fonction impaire, la correction au premier ordre est nulle. Le développement (9A.7) reste donc valable mais E''(0) varie d'un atome à l'autre et peut être très difficile à calculer. C'est la généralité du résultat (9A.10) qui explique le caractère normal de l'effet Stark.

La règle (9A.7) possède des exceptions que l'on rencontre pour les états excités de l'atome d'hydrogène. En effet, les résultats (9A.6) et (9A.10) supposent que la fonction d'onde est paire ou impaire ce qui n'est pas nécessairement vrai s'il existe plusieurs niveaux qui possèdent exactement la même énergie, qui sont dégénérés. Cette situation qui peut se produire accidentellement dans le spectre d'un atome complexe se produit systématiquement pour les états excités de l'atome d'hydrogène si le champ est assez fort pour que l'on puisse négliger la structure fine. Dans ce cas, les fonctions d'onde des différents états dégénérés ne sont ni paires, ni impaires. Dans ces conditions, une intégrale de la forme (9A.5) n'a plus de raison d'être nulle. La variation avec \mathcal{E} des états excités de l'hydrogène est donc linéaire dans un certain domaine de valeurs du champ. Cette variation linéaire est appelée *effet Stark anormal*.

Annexe 9B: Effet Zeeman

Lorsqu'un atome est plongé dans un *champ magnétique*, la plupart des niveaux se démultiplient. Cet effet fut découvert expérimentalement par Pieter Zeeman en 1896.

L'énergie d'interaction du moment magnétique de l'électron avec le champ d'induction \vec{B} est donnée par (8.29) et (8.28),

$$W_B = \mu_B \hbar^{-1} (\vec{L} + g_e \vec{S}) \cdot \vec{B} \tag{9B.1}$$

avec $g_e = 2$. Cette expression est de l'ordre de grandeur de $\mu_B B$. L'équation (8.6) nous apprend que le terme Zeeman (9B.1) est faible même pour les champs les plus forts réalisés en laboratoire ($B \approx 10$ T). Nous allons d'abord supposer que cette correction d'ordre de grandeur $\mu_B B$ est petite devant la correction de structure fine (8.57). En comparant $\mu_B B$ au deuxième terme de (8.59), on voit que cette condition est réalisée si

$$B \ll \frac{\alpha^2}{n^4} \frac{\text{Ryd}}{\mu_B} \approx 12.5 \, n^{-4} \text{ T.}$$
 (9B.2)

Dans ce cas, il faut utiliser les fonctions d'onde (8B.6) pour calculer la perturbation du spectre introduite par (9B.1). Un calcul par la méthode des perturbations [éq. (8C.15)] donne

$$\Delta E_{ljm} = \langle \psi_{nljm} | W_B | \psi_{nljm} \rangle \tag{9B.3}$$

avec

$$W_B = \mu_B \hbar^{-1} B(L_z + 2S_z). \tag{9B.4}$$

Nous choisissons l'axe z dans la direction du champ d'induction $(\vec{B} = B\vec{1}_z)$. Lorsque ce calcul est fait de façon générale, on trouve la modification de l'énergie

$$\Delta E_{ljm} = mg_{lj}\mu_B B. \tag{9B.5}$$

Le facteur de Landé g_{lj} vaut

$$g_{lj} = 1 \pm \frac{1}{2l+1},\tag{9B.6}$$

où les signes \pm correspondent à la valeur de j choisie

$$j = |l \pm 1/2|$$
 (9B.7)

[éq. (8.46)]. La perturbation (9B.5) dépend de m qui peut prendre les 2j + 1 valeurs

$$-j \le m \le j \tag{9B.8}$$

[éq. (8.47)]. Comme j est demi-entier, chaque niveau se subdivise en un nombre pair de niveaux. Pour les raisons exposées au §8.1, cette subdivision porte le nom d'*effet* Zeeman anormal. Bien entendu, cet effet n'a rien d'anormal pour qui connaît la notion de spin. La formule (9B.5) reste valable pour un atome quelconque à condition de remplacer g_{lj} par la valeur appropriée. Supposons à présent que (9B.2) soit inversé et que le couplage avec le champ magnétique soit beaucoup plus fort que le couplage spin-orbite. Cette situation est réalisable pour n > 1. Dans ce cas, nous pouvons en première approximation négliger le couplage spin-orbite. Le calcul de perturbations devient alors assez simple lorsque le champ magnétique est dirigé suivant l'axe z. Les fonctions d'onde sont données avec une bonne approximation par les spineurs (8.51) où l'orientation du spin est découplée du moment cinétique orbital. La perturbation de l'énergie est donc

$$\Delta E_{m_l m_s} = \langle \psi_{n l m_l m_s} | W_B | \psi_{n l m_l m_s} \rangle \tag{9B.9}$$

ou

$$\Delta E_{m_l m_s} = (m_l + 2m_s)\mu_B B. \tag{9B.10}$$

Comme dans l'effet Zeeman, le niveau se subdivise en plusieurs sous-niveaux. Par contre $m_l + 2m_s$ est un nombre entier qui peut prendre 2l + 3 valeur distinctes (sauf pour les états s pour lesquels il ne prend que deux valeurs). La subdivision (9B.10) porte le nom d'effet Paschen-Back.

Pour des champs magnétiques intermédiaires entre les régimes Zeeman et Paschen-Back, il n'existe pas de formule aussi simple que (9B.5) ou (9B.10). Des calculs plus compliqués font apparaître des subdivisions plus irrégulières des niveaux qui passent progressivement de la situation décrite par (9B.5) à celle décrite par (9B.10).

Annexe 9C: Calcul de perturbations des énergies de l'atome d'hélium

Dans cette annexe, nous allons déterminer des corrections aux énergies (9.9) en utilisant la méthode des perturbations (annexe 8C). Pour étudier qualitativement les modifications du spectre de l'atome d'hélium par rapport à la figure 9.2, nous allons considérer le terme de répulsion coulombienne V_{12} [éq. (9.4)] comme une perturbation de l'hamiltonien simplifié \widetilde{H} [éq. (9.6)] et discuter l'effet des corrections au premier ordre de la méthode des perturbations. Cette approximation est peu précise mais fournit un résultat correct d'un point de vue qualitatif.

Commençons par préciser les fonctions propres de spin total définies par les relations (9.18) et (9.19). Ces fonctions propres normées $\chi_{SM_S}(1,2)$ sont données pour l'état S = 0 par

$$\chi_{00}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_{1/2}(1)\chi_{-1/2}(2) - \chi_{-1/2}(1)\chi_{1/2}(2) \right], \tag{9C.1}$$

et pour les trois états S = 1 par

$$\chi_{11}(1,2) = \chi_{1/2}(1)\chi_{1/2}(2),$$

$$\chi_{10}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{1/2}(1)\chi_{-1/2}(2) + \chi_{-1/2}(1)\chi_{1/2}(2)],$$
 (9C.2)

$$\chi_{1-1}(1,2) = \chi_{-1/2}(1)\chi_{-1/2}(2).$$

On peut le vérifier par calcul direct en utilisant (8.21) et (8.22). Remarquons que la représentation matricielle (8.20) est peu pratique. Comme il existe deux particules, il serait nécessaire de faire le produit direct de ces matrices ce qui conduirait à des matrices 4×4 pour S^2 et S_z et à des vecteurs-colonne à 4 composantes pour χ_{SM_S} . Les notations (9C.1) et (9C.2) sont bien plus compactes.

On peut vérifier avec (8.25) que les fonctions $\chi_{SM_S}(1,2)$ sont orthonormées,

$$\langle \chi_{SM_S} | \chi_{S'M'_S} \rangle = \delta_{SS'} \delta_{M_SM'_S}. \tag{9C.3}$$

De plus, on observe qu'elles vérifient la propriété de symétrie

$$\chi_{SM_S}(2,1) = (-1)^{S+1} \chi_{SM_S}(1,2).$$
(9C.4)

Elles sont antisymétrique si S = 0 et symétriques si S = 1.

Les fonctions propres $\tilde{\Phi}_{00}(1,2)$ et $\tilde{\Phi}_{1M_S}(1,2)$ de \widetilde{H} , définies par (9.22) et (9.23), s'écrivent sous la forme unifiée

$$\tilde{\Phi}_{SM_S}(1,2) = N_S \left[\psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r_1}) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r_2}) + (-1)^S \psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r_1}) \psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r_2}) \right] \chi_{SM_S}(1,2),$$
(9C.5)

où N_S est un facteur de normalisation qui vaut 1/2 si $n_1 = n_2$, $l_1 = l_2$, $m_1 = m_2$, et $1/\sqrt{2}$ dans tous les autres cas. Utilisons cette expression pour calculer l'énergie de la perturbation au premier ordre due à V_{12} ,

$$\Delta E_S = \langle \tilde{\Phi}_{SM_S} | V_{12} | \tilde{\Phi}_{SM_S} \rangle. \tag{9C.6}$$

D'après (9C.3), la partie de spin de cette expression vaut 1. Cependant, la partie spatiale continue a dépendre du spin total S par l'intermédiaire du facteur $(-1)^S$ qui différencie (9.22) et (9.23). Comme cette partie spatiale apparaît au carré dans l'intégrale de (9C.6) et que V_{12} est positif, la correction ΔE_S est positive [éq. (9C.11)].

En regroupant deux à deux les quatre termes qui proviennent de l'introduction de (9C.5) dans (9C.6), on obtient une expression de la forme

$$\Delta E_S = J + (-1)^S K, \tag{9C.7}$$

en utilisant la symétrie du potentiel. Les intégrales J et K sont données par

$$J = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} 2N_S^2 \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \, |\psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1)\psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2)|^2 \, \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \tag{9C.8}$$

et par

$$K = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} 2N_S^2 \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \,\psi^*_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1) \psi^*_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \times \psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_2) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_1). \tag{9C.9}$$

Ces intégrales sont positives

$$J > 0, \qquad K > 0,$$
 (9C.10)

ce qui est évident pour J puisque l'intégrant est positif. La démonstration est plus difficile pour K et ne sera pas faite ici. Remarquons cependant que l'intégrant de K est maximum pour $\vec{r_1} = \vec{r_2}$ et qu'il est alors manifestement positif.

La modification de l'énergie a donc les propriétés

$$\Delta E_S > 0 \tag{9C.11}$$

et

$$\Delta E_{S=1} < \Delta E_{S=0}. \tag{9C.12}$$

Les énergies réelles des niveaux sont plus hautes que les approximations (9.9) à cause de la répulsion coulombienne entre les électrons. Les états de spin S = 1 sont plus liés que les états de spin S = 0 correspondants. Cependant, l'état fondamental a un spin S = 0 car l'état S = 1 correspondant n'existe pas comme le montre l'approximation (9.23) pour $n_1 = n_2 = 1$. Les arguments développés ci-dessus sont confirmés par des calculs précis et par l'expérience.

Du fait que ΔE_S est positif, les niveaux ont tendance à remonter par rapport aux énergies (9.9). La répulsion coulombienne entre les électrons s'oppose à l'attraction par le noyau et augmente l'énergie du système (c'est-à-dire diminue son énergie de liaison). Le fait que K est positif implique que cette remontée est plus forte pour un niveau de spin 0 que pour le niveau de spin 1 correspondant. On obtient ainsi l'inégalité (9C.12).

Chapitre 10

Les molécules

10.1 La physique moléculaire

Une molécule est un système lié formé d'électrons et de plusieurs noyaux. Le nombre de noyaux varie de deux dans les molécules les plus simples à de très grandes valeurs dans certaines molécules organiques. Lorsque la charge totale d'une molécule n'est pas nulle, on l'appelle un *ion moléculaire*. Ces ions peuvent être chargés positivement ou négativement.

La branche de la physique portant sur l'étude des molécules est appelée la *physique moléculaire*. C'est la discipline qui fournit des bases quantiques rigoureuses à la chimie. Elle permet d'expliquer les notions de liaison chimique et de calculer les propriétés des molécules en résolvant l'équation de Schrödinger. En pratique, même approximativement, ceci n'est possible que pour des molécules relativement légères. Il est aussi possible d'étudier des réactions chimiques à partir de l'équation de Schrödinger.

Comme en physique atomique, la structure interne des noyaux peut en général être négligée en physique moléculaire. Chaque noyau est traité comme une particule élémentaire de charge positive et de masse grande devant la masse des électrons. Mais comme nous allons le voir au paragraphe suivant, le fait que les masses des noyaux sont grandes est à la base d'une approximation très utile.

10.2 Approximation de Born-Oppenheimer

La structure des atomes est relativement simple parce qu'ils sont constitués d'une particule lourde, le noyau, et de particules légères, les électrons. La séparation du mouvement du centre de masse revient avec une bonne approximation à considérer le noyau comme fixe. L'approximation du potentiel central moyen décrit le comportement des électrons autour de ce point fixe. La séparation du mouvement du centre de masse n'est pas très différente d'une approximation où la masse du noyau tend vers l'infini. Dans ce cas, le terme d'énergie cinétique du noyau tend vers zéro et disparaît. Le noyau n'est plus traité comme une particule quantique mais comme un point fixe de la même façon que lors de la séparation décrite ci-dessus.

Cette simplicité relative dans le cas des atomes disparaît dans le cas des molécules car elles sont constituées de plusieurs particules lourdes et de particules légères. Ces particules lourdes, les noyaux des différents atomes qui constituent la molécule, sont toutes bien distinctes du centre de masse du système et ont un mouvement par rapport à celui-ci. Cependant, le fait que les particules qui constituent une molécule ont des masses qui appartiennent à deux ordres de grandeur fort différents permet de faire une approximation très efficace.

Les forces qui lient une molécule sont les interactions coulombiennes entre ses constituants. Les charges de toutes les particules sont souvent du même ordre de grandeur et les énergies potentielles sont donc aussi du même ordre de grandeur. Comme les énergies potentielles et cinétiques s'équilibrent, on peut s'attendre à ce que les énergies cinétiques T des différents constituants d'une molécule ne soient pas trop différentes. Si nous considérons le rapport des vitesses des noyaux et des électrons, nous obtenons donc

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

Le mouvement des particules lourdes est lent devant celui des particules légères. Nous pouvons pousser cette situation à l'extrême en supposant qu'une molécule peut être vue, en première approximation, comme un système où les électrons évoluent autour de noyaux immobiles.

L'approximation décrite ci-dessus est appelée approximation de Born-Oppenheimer. Elle peut être obtenue en faisant tendre les masses des noyaux vers l'infini, ce qui revient à figer leur mouvement. Bien entendu, les noyaux ne sont pas immobiles en réalité. Une deuxième phase de l'approximation consiste alors à étudier le mouvement quantique de ces noyaux dans le potentiel moyen dû aux électrons. A la différence du cas atomique, ce potentiel moyen n'est pas central et peut comporter un certain nombre de minima. Ces minima correspondent aux positions d'équilibre autour desquelles les noyaux évoluent. En première approximation, le mouvement des noyaux est un mouvement de vibration au voisinage de ces minima.

Grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer, il est possible de séparer le mouvement rapide des électrons du mouvement vibratoire plus lent des noyaux. Nous verrons plus loin (§10.4) que les énergies de ces mouvements ont des ordres de grandeur différents, ce qui renforce encore l'inégalité (10.1). Il existe un troisième type de mouvement que l'approximation nous a fait perdre : la molécule peut tourner globalement autour de son centre de masse. Ce mouvement de rotation est également quantifié et l'ordre de grandeur de ses énergies est différent des deux autres (§10.5).

Nous allons d'abord illustrer le principe de cette approximation sur la plus simple des molécules.

10.3 L'ion moléculaire H_2^+

La molécule la plus simple ne comporte qu'un seul électron. Pour simplifier encore le problème, les deux noyaux sont des protons de masse m_p et de charge e. Ce système n'est pas neutre et est donc un *ion moléculaire*.

Les règles générales du chapitre 7 nous apprennent que l'équation de Schrödinger de ${\rm H}_2^+$ s'écrit

$$H\Psi(\vec{r}_{A}, \vec{r}_{B}, \vec{r}_{e}) = E\Psi(\vec{r}_{A}, \vec{r}_{B}, \vec{r}_{e})$$
(10.2)


FIGURE 10.1 – Coordonnées quantiques des protons A et B et de l'électron d'un ion moléculaire H_2^+ .

avec l'hamiltonien

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

où \vec{r}_A , \vec{r}_B et \vec{r}_e sont respectivement les coordonnées des protons A et B et de l'électron. Ces coordonnées sont représentées sur la figure 10.1. Les notations Δ_A , Δ_B et Δ_e représentent respectivement les laplaciens par rapport à \vec{r}_A , \vec{r}_B et \vec{r}_e . Comme tous les hamiltoniens, celui de l'équation (10.3) est une approximation. L'interaction est limitée à la répulsion coulombienne entre les protons et aux attractions coulombiennes entre les protons et l'électron. Des termes plus petits comme les couplages spin-orbite (§8.7) sont négligés ce qui fait que l'hamiltonien est indépendant des spins. Nous pouvons négliger complètement les spins lors du traitement approché de ce problème.

Pour obtenir l'approximation de Born-Oppenheimer, nous effectuons la limite

$$m_p \to \infty.$$
 (10.4)

L'équation de Schrödinger devient

$$H_{\rm BO}\Psi_{\rm BO}(\vec{r_e}) = E_{\rm BO}\Psi_{\rm BO}(\vec{r_e}) \tag{10.5}$$

avec l'hamiltonien

$$H_{\rm BO} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|\vec{r}_A - \vec{r}_B|} - \frac{1}{|\vec{r}_A - \vec{r}_e|} - \frac{1}{|\vec{r}_B - \vec{r}_e|} \right).$$
(10.6)

Il n'y a plus qu'un seul laplacien, qui porte sur la coordonnée \vec{r}_e de l'électron. Nous n'écrivons plus \vec{r}_A et \vec{r}_B dans la fonction d'onde car ce sont à présent des paramètres dans l'équation de Schrödinger. Pour simplifier cette expression, nous allons repérer les protons A et B par rapport à leur centre de symétrie O',

$$\vec{r}_B = -\vec{r}_A = \frac{1}{2}\vec{R},$$
 (10.7)



FIGURE 10.2 – Coordonnées de l'électron d'un ion moléculaire H_2^+ à l'approximation de Born-Oppenheimer. Les deux protons A et B sont fixes.

où \vec{R} est la coordonnée relative de B par rapport à A (voir la figure 10.2). Appelons \vec{r} la coordonnée de l'électron par rapport à O'. Comme les vecteurs \vec{r} et \vec{r}_e ne diffèrent que d'une constante, le laplacien Δ_e par rapport à \vec{r}_e se transforme en un laplacien Δ par rapport à \vec{r} . Nous pouvons donc écrire

$$H_{\rm BO} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|\vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R}|} + \frac{1}{|\vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R}|}\right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}.$$
 (10.8)

Le dernier terme de cette expression est constant.

Pour rechercher des solutions approchées de l'équation de Schrödinger

$$H_{\rm BO}\,\psi_{\rm BO}(\vec{r}) = E_{\rm BO}\,\psi_{\rm BO}(\vec{r}),\tag{10.9}$$

nous allons utiliser la *méthode variationnelle* (voir l'annexe 10A). Nous allons choisir une fonction d'essai $\phi(\vec{r})$ en nous basant sur des considérations physiques et calculer l'expression

$$W = \frac{\int d\vec{r} \,\phi^{\star}(\vec{r}) H_{\rm BO} \,\phi(\vec{r})}{\int d\vec{r} \,\phi^{\star}(\vec{r}) \,\phi(\vec{r})}.$$
(10.10)

Le point fondamental de la méthode variationnelle est que W est toujours un *majorant* de l'énergie exacte E_{BO} .

L'équation (10.9) ne comporte qu'une seule particule quantique mais les fonctions d'onde comme les énergies dépendent d'un paramètre, la coordonnée \vec{R} entre les deux protons. Lorsque les protons sont loin l'un de l'autre, l'électron a une forte probabilité de se trouver au voisinage de l'un d'entre eux. Il forme avec ce proton un atome d'hydrogène. Cependant, les deux protons sont identiques et la fonction d'essai doit refléter le fait que l'électron a autant de chances de se trouver près d'un des protons que de l'autre. Appelons ψ_{1s} la fonction d'onde de l'état fondamental d'un atome d'hydrogène (n = 1, l = m = 0) donnée d'après (6.68), (6.25) et (6.72) par

$$\psi_{1s}(\vec{r}) = \pi^{-1/2} a_0^{-3/2} e^{-r/a_0}.$$
(10.11)

Nous sommes amenés à essayer les fonctions d'essai (non normées)

$$\phi_{+}(\vec{r}) = \psi_{1s}(\vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R}) + \psi_{1s}(\vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R})$$
(10.12)

 et

$$\phi_{-}(\vec{r}) = \psi_{1s}(\vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R}) - \psi_{1s}(\vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R}).$$
(10.13)

Ces fonctions dépendent du paramètre \vec{R} qui n'est pas écrit pour alléger la notation. Chacun des termes de ϕ_+ et ϕ_- dépend de la distance entre l'électron et un des protons comme le montre la figure 10.2. Toutes les propriétés physiques du problème doivent être symétriques vis-à-vis de ces deux distances. La fonction $\psi_{1s}(\vec{r})$ dépend uniquement de la norme du vecteur \vec{r} et est donc paire si $\vec{r} \to -\vec{r}$ [voir aussi l'équation (6E.5)]. Comme $|\vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R}|$ se transforme en $|\vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R}|$ si $\vec{r} \to -\vec{r}$ et vice versa, les fonctions d'essai ϕ_+ et ϕ_- sont respectivement paire et impaire vis-à-vis de \vec{r} . Il peut sembler curieux que nous conservions la fonction ϕ_- qui n'est pas symétrique vis-à-vis des deux protons mais seule la densité de probabilité $|\phi_-|^2$ est mesurable et cette fonction-là est bien symétrique.

Pour chaque valeur du paramètre R, les deux fonctions

$$W_{\pm}(R) = \frac{\langle \phi_{\pm}(\vec{r}) | H_{\rm BO} | \phi_{\pm}(\vec{r}) \rangle}{\langle \phi_{\pm}(\vec{r}) | \phi_{\pm}(\vec{r}) \rangle}$$
(10.14)

sont chacune un majorant de la valeur propres exacte de l'équation approchée (10.9) correspondant à la même parité [éqs. (10A.2) et (10A.9)]. Ces fonctions sont représentées sur la figure 10.3 (tirets). Elles tendent vers l'infini quand R tend vers zéro à cause du terme constant $e^2/4\pi\epsilon_0 R$ de répulsion entre les protons [éq. (10.8)]. Les deux courbes tendent vers -1 Ryd lorsque R tend vers l'infini. Ce résultat est normal puisque l'on retrouve dans ce cas un atome d'hydrogène dans son état fondamental et un proton, complètement séparés. Remarquons cependant que la symétrie du problème impose que nous ne savons pas avec quel proton l'électron se trouve. Le postulat IV montre qu'il a une probabilité 1/2 de se trouver avec chaque proton. Entre ces cas extrêmes, la courbe W_{-} décroît de façon monotone tandis que la courbe W_{+} possède un minimum. La solution impaire est instable¹ et conduit à une séparation de la molécule en H et H⁺. Le minimum obtenu avec la solution paire suggère que la molécule existe. Comme ce minimum est inférieur à l'énergie -1 Ryd correspondant au système dissocié, l'ion H⁺₂ possède une position d'équilibre stable à condition que l'approximation de Born-Oppenheimer soit valable. Nous verrons au §10.4 que c'est effectivement le cas.

De la figure 10.3, nous déduisons une distance moyenne R_0 entre les protons et une énergie de dissociation. Si nous appelons E_0 l'énergie du système en R_0 , l'énergie de dissociation D est définie par la valeur minimum de l'énergie à fournir pour dissocier le système. La dissociation doit respecter la loi de conservation de l'énergie (§1.5) c'est-à-dire,

$$D(\mathbf{H}_2^+) = [-1 - E_0(\mathbf{H}_2^+)] \text{ Ryd} > 0.$$
(10.15)

^{1.} En fait, des calculs plus élaborés montrent que la courbe $E_{\rm BO-}$ correspondant à la solution impaire exacte possède aussi un minimum très peu profond aux alentours de $8a_0$. Quelques états de rotation (§10.5) avec une énergie de liaison très faible ont pu être observés dans ce minimum. Dans ces états excités, la molécule est beaucoup plus grande et très fragile.



FIGURE 10.3 – Ion moléculaire H_2^+ : approximations variationnelles W_{\pm} des énergies (tirets) et énergies exactes $E_{BO\pm}$ (trait plein) en fonction de la distance R entre les protons.

Cependant, le calcul variationnel décrit ici n'est qu'une approximation basée sur les fonctions d'essai très simples (10.12) et (10.13). Les courbes en tirets de la figure 10.3 fournissent

$$R_0 \approx 2.5 \ a_0 \tag{10.16}$$

 et

$$D({\rm H}_2^+) \approx 0.13 \; {\rm Ryd.}$$
 (10.17)

Comme la méthode variationnelle donne un majorant de l'énergie exacte, cette valeur D est un *minorant* de l'énergie de dissociation. Si cette valeur approchée est positive, nous sommes sûrs que la valeur exacte est positive et donc que le système est lié.

Un calcul plus précis avec des fonctions d'essai plus élaborées conduit à des courbes $E_{\text{BO}\pm}$ partout inférieures à W_{\pm} , en accord avec le principe variationnel (10A.2). Ce calcul permet de reproduire avec une bonne précision les valeurs expérimentales

$$R_0 \approx 2.0 \ a_0 \tag{10.18}$$

 et

$$D({\rm H}_2^+) \approx 0.20 \text{ Ryd} \approx 2.7 \text{ eV}.$$
 (10.19)



FIGURE 10.4 – Densités des orbitales moléculaires ϕ_+ paire (1 $s\sigma_g$, à gauche) et $\phi_$ impaire (1 $s\sigma_u^*$, à droite) et d'orbitales atomiques 1s situées à une distance R dans la direction de l'axe z (en haut). Voir l'annexe 10B pour les noms de ces orbitales.

En fait, il est même possible de résoudre l'équation (10.9) exactement par développement en série dans un système de coordonnées approprié mais nous ne présenterons pas cette solution ici.

Les densités correspondant aux fonctions d'onde approchées (10.12) et (10.13) sont représentées sur la figure 10.4. L'interprétation physique de cette figure, son extension à d'autres types d'orbitales et leur lien avec la notion de liaison chimique sont discutées à l'annexe 10B. Ces notions sont appliquées à l'étude d'une molécule un peu plus compliquée, la molécule d'hydrogène, à l'annexe 10C.

10.4 Vibrations des molécules diatomiques

A l'approximation de Born-Oppenheimer, les noyaux sont supposés immobiles dans la molécule. Cependant, les noyaux sont, tout autant que les électrons, des objets quantiques. Si nous négligeons leur structure interne, nous pouvons les considérer comme des particules qui doivent être décrites par une fonction d'onde. Nous pouvons garder l'esprit de l'approximation de Born-Oppenheimer tout en décrivant le mouvement des deux noyaux de façon quantique. Comme le mouvement des électrons est plus rapide que celui des noyaux, nous pouvons imaginer que l'énergie totale d'origine électronique est une énergie potentielle pour le mouvement des noyaux qui s'ajoute à leur énergie de répulsion coulombienne. La différence de vitesses des deux types de particules permet à l'énergie électronique de varier lors d'un déplacement des noyaux pour s'adapter à leurs nouvelles positions. La densité de probabilité électronique s'ajuste au mouvement des noyaux et fournit un potentiel pour ces noyaux sans que la fonction d'onde électronique soit fortement perturbée.

Comme le mouvement de vibration des noyaux se fait suivant la ligne qui joint leurs

positions d'équilibre, ce mouvement est décrit par l'hamiltonien à une dimension

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V_{\rm vib}(R) - V_{\rm vib}(R_0)\right] u(R) = E_{\rm vib}u(R), \qquad (10.20)$$

où μ est la masse réduite des noyaux [éq. (7.15)]

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B},\tag{10.21}$$

 R_0 est le minimum du potentiel V_{vib} et E_{vib} est l'énergie de vibration. Le potentiel de vibration $V_{\text{vib}}(R)$ est donné approximativement par

$$V_{\rm vib}(R) = E_{\rm BO}(R),\tag{10.22}$$

où $E_{\rm BO}(R)$ est l'énergie obtenue à l'approximation de Born-Oppenheimer dans un cas où la fonction d'onde est liante. Pour H₂⁺, $E_{\rm BO}(R)$ est par exemple la fonction $W_+(R)$



FIGURE 10.5 – Spectre de vibration de la molécule H₂. Potentiel $V_{\rm vib}$ (trait plein) et approximation harmonique (tirets). Niveaux de vibration exacts (traits pleins) et niveaux de l'oscillateur harmonique [éq. (10.26)] (pointillés).

donnée par (10.14) ou une meilleure approximation obtenue avec une fonction d'essai plus élaborée. Pour H₂ (annexe 10C, $E_{BO}(R)$ est $W^{(2)}(R)$ donné par (10C.5) ou une meilleure approximation (voir la figure 10.5). Une dérivation quantique plus rigoureuse de (10.20) et (10.22) dans le cas d'une molécule diatomique est présentée dans l'annexe 10E.

Lorsque la fonction d'onde électronique est liante, le potentiel (10.22) possède un minimum à une distance R_0 comme sur les figures 10.3, 10C.2 ou 10.5. Au voisinage de ce minimum, nous pouvons utiliser une *approximation harmonique* à partir d'un développement de Taylor limité à l'ordre deux,

$$V_{\rm vib}(R) \approx V_{\rm vib}(R_0) + \frac{1}{2} V_{\rm vib}''(R_0) (R - R_0)^2$$
(10.23)

(voir la parabole en tirets sur la figure 10.5). Le terme d'ordre 1 est nul par définition de R_0 ,

$$V'_{\rm vib}(R_0) = 0. \tag{10.24}$$

Avec la définition

$$V_{\rm vib}^{\prime\prime}(R_0) = \mu \omega^2 \tag{10.25}$$

et le changement de variable $x = R - R_0$, l'équation (10.20) se transforme en l'équation (5.20) d'un oscillateur harmonique à une dimension. Son énergie est donc [éq. (5.38)]

$$E_{\rm vib} \approx (n_v + \frac{1}{2})\hbar\omega, \qquad (10.26)$$

où n_v est le nombre quantique de vibration. Comme le montre la figure 10.5, l'approximation (10.26) (tirets) est surtout valable pour les états avec une petite valeur de n_v .

Nous pouvons estimer l'ordre de grandeur de $\hbar\omega$. Pour des raisons de dimensions, l'ordre de grandeur de $\mu\omega^2$ est donné par le quotient de l'unité atomique d'énergie par le carré de l'unité atomique de longueur,

$$V_{\rm vib}''(R_0) = \mu \omega^2 \sim \frac{\text{Ryd}}{a_0^2} = \frac{2m_e}{\hbar^2} \text{Ryd}^2$$
 (10.27)

en utilisant la définition (6.46) du Rydberg. On en déduit

$$\hbar\omega \sim \sqrt{\frac{m_e}{\mu}}$$
 Ryd. (10.28)

Les énergies de vibration sont donc réduites d'un facteur de l'ordre de $\sqrt{m_e/\mu}$ par rapport aux énergies électroniques. Les niveaux de vibration sont équidistants d'après (10.26) dans la mesure où l'approximation harmonique reste valable. Il importe de remarquer que l'état fondamental $n_v = 0$ possède une énergie de vibration non nulle, appelée énergie du point zéro. L'énergie de dissociation de la molécule doit donc être diminuée de $\frac{1}{2}\hbar\omega$ pour tenir compte du mouvement de vibration des noyaux.

L'énergie de vibration est d'environ 0.010 Ryd pour H_2^+ et 0.017 Ryd pour H_2 . Dans les deux cas, l'énergie de dissociation n'est que légèrement réduite par rapport à (10.19) et (10C.19). Nous en déduisons que l'emploi de l'approximation de Born-Oppenheimer est justifié pour ces molécules.

10.5 Rotation des molécules diatomiques

Une molécule diatomique n'est pas sphérique. Elle possède une déformation dans la direction de l'axe qui joint les deux noyaux. Cet axe est susceptible de tourner ce qui peut entraîner l'apparition d'une énergie de rotation.

D'après la règle de correspondance, l'hamiltonien de rotation dépend du moment cinétique orbital \vec{L} et est donné par

$$H_{\rm rot} = \frac{L^2}{2\mathcal{I}} \tag{10.29}$$

dans la mesure où l'on peut considérer que la molécule tourne de façon rigide [voir l'annexe 10E pour une explication plus complète des formules (10.20) et (10.29)]. La grandeur

$$\mathcal{I} = \mu R_0^2, \tag{10.30}$$

où la masse réduite μ est donnée par (10.21), n'est autre que le moment d'inertie de deux masses m_A et m_B situées à une distance R_0 l'une de l'autre, par rapport à leur centre de masse. D'après (6.19), les états propres de $H_{\rm rot}$ sont les harmoniques sphériques. Les valeurs propres, les énergies de rotation, sont données par

$$E_{\rm rot,l} = \frac{\hbar^2}{2\mathcal{I}} \ l(l+1), \tag{10.31}$$

où *l* est ici le nombre quantique de rotation. L'ordre de grandeur de l'unité d'énergie est, pour $R_0 \approx 2a_0$,

$$\frac{\hbar^2}{\mathcal{I}} \sim \frac{\hbar^2}{4\mu a_0^2} = \frac{m_e}{2\mu} \text{ Ryd.}$$
(10.32)

Cette énergie est donc plus faible que l'énergie électronique $E_{\rm e}$ d'un facteur d'ordre m_e/μ . Nous obtenons donc la hiérarchie

$$E_{\rm rot} < E_{\rm vib} < E_{\rm e} \tag{10.33}$$

avec chaque fois un facteur d'ordre $(m_e/\mu)^{1/2}$

$$\frac{E_r}{E_v} \approx \frac{E_v}{E_e} \approx \left(\frac{m_e}{\mu}\right)^{1/2}.$$
(10.34)

Sur chaque niveau électronique apparaît un spectre de vibration composé de niveaux approximativement équidistants,

$$E_{\rm vib,n_v+1} - E_{\rm vib,n_v} = \hbar\omega. \tag{10.35}$$

Chaque niveau de vibration porte un spectre de rotation où l'écart entre les niveaux augmente progressivement,

$$E_{\text{rot},l+1} - E_{\text{rot},l} = \frac{\hbar^2}{\mathcal{I}}(l+1).$$
 (10.36)



FIGURE 10.6 – Spectres de vibration et de rotation d'une molécule diatomique.

L'augmentation est proportionnelle à l + 1 (voir la figure 10.6).

Lorsque la molécule est homonucléaire, les deux noyaux sont identiques et peuvent être des bosons ou des fermions (§7.7). Il faut tenir compte de leur spin pour construire une fonction d'onde symétrique pour des bosons ou antisymétrique pour des fermions. On peut alors démontrer la condition

$$l+I$$
 pair (10.37)

où I est le spin total des noyaux. Dans le cas de H₂ par exemple, les deux noyaux ont un spin 1/2 et I peut valoir 0 ou 1. Lorsque I = 0, seules les valeurs paires de l sont possibles. Lorsque I = 1, seules les valeurs impaires de l sont possibles.

Les fonctions d'onde de rotation sont les fonctions propres de L^2 , c'est-à-dire les harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta, \varphi)$ [éq. (6.23)]. Pour l = 0, la molécule ne tourne pas car son énergie de rotation est nulle. Mais comme $Y_0^0(\theta, \varphi)$ est constante, l'orientation de son axe est aléatoire. Pour l > 0, la molécule tourne puisque son énergie de rotation est positive. Les probabilités des différentes orientations de l'axe de la molécule ne sont pas les mêmes dans toutes les directions (voir la figure 6.2).

Annexe 10A: Méthode variationnelle

Pour toute fonction d'essai ϕ de carré sommable, la fonctionnelle

$$W(\phi) = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \tag{10A.1}$$

fournit une valeur réelle supérieure ou égale à l'énergie E_0 de l'état fondamental,

$$W(\phi) \ge E_0. \tag{10A.2}$$

L'égalité se produit si et seulement si ϕ est proportionnel à la fonction propre exacte ψ_0 associée à E_0 .

En effet, supposons les niveaux d'énergie E_n non dégénérés et appelons ψ_n les fonctions propres (inconnues) correspondantes de H. Elles vérifient donc

$$H\psi_n = E_n\psi_n. \tag{10A.3}$$

Développons ϕ sur cette base de fonctions propres,

$$\phi = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \psi_n, \qquad (10A.4)$$

où les coefficients de Fourier $c_n = \langle \psi_n | \phi \rangle$ sont inconnus. L'élément de matrice $\langle \phi | H | \phi \rangle$ vaut

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \langle \phi | H | \psi_n \rangle.$$
 (10A.5)

D'après (10A.3), cette expression devient

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n E_n \langle \phi | \psi_n \rangle$$

$$\geq E_0 \sum_{n=0}^{\infty} c_n \langle \phi | \psi_n \rangle,$$
(10A.6)

puisque l'énergie de l'état fondamental est la plus basse ($E_0 \leq E_n$ pour tout n). En utilisant à nouveau (10A.4), on obtient l'inégalité

$$\langle \phi | H | \phi \rangle \ge E_0 \langle \phi | \phi \rangle,$$
 (10A.7)

qui entraîne (10A.2). L'égalité n'est possible que si tous les coefficients c_n , sauf c_0 , sont nuls, c'est-à-dire si $\phi = c_0 \psi_0$.

Lorsque le potentiel est pair, les fonctions d'onde sont soit paires, soit impaires (§5.3 et annexe 6E) et la fonction d'onde de l'état fondamental est paire. Si la fonction d'essai est paire, le raisonnement ci-dessus reste inchangé. Si la fonction d'essai ϕ_{imp} est impaire, la relation (10A.2) reste correcte mais peut être améliorée. En effet, dans ce cas, tous les coefficients c_n de (10A.4) correspondant à des états ψ_n pairs sont nuls puisque le produit scalaire d'une fonction paire et d'une fonction impaire est nul. En particulier, c_0 est nul. L'inégalité (10A.6) peut être remplacée par

$$\langle \phi_{\rm imp} | H | \phi_{\rm imp} \rangle \ge E_i \sum_{n=i}^{\infty} c_n \langle \phi_{\rm imp} | \psi_n \rangle = E_i \langle \phi_{\rm imp} | \phi_{\rm imp} \rangle,$$
 (10A.8)

où E_i est la plus basse énergie d'un état impair, et (10A.2) devient

$$W(\phi_{\rm imp}) \ge E_i. \tag{10A.9}$$

Dans le cas d'un potentiel pair, le choix d'une fonction d'essai impaire fournit un majorant de l'énergie de l'état impair le plus bas.

En pratique, on utilise la méthode variationnelle de la façon suivante. On choisit une famille de fonctions d'essai $\phi(\alpha)$ qui dépendent d'un paramètre α et on calcule

$$\widetilde{W}(\alpha) := W[\phi(\alpha)]. \tag{10A.10}$$

On remplace ainsi la fonctionnelle par une fonction du paramètre α . D'après (10A.2), $\widetilde{W}(\alpha)$ est toujours supérieur ou égal à E_0 . Soit α_0 la valeur qui minimise $\widetilde{W}(\alpha)$, on a donc aussi pour tout α ,

$$\widetilde{W}(\alpha) \ge \widetilde{W}(\alpha_0) \ge E_0. \tag{10A.11}$$

De toutes les valeurs $\widetilde{W}(\alpha)$, $\widetilde{W}(\alpha_0)$ est celle qui est la plus petite et donc celle qui est la plus proche de E_0 . C'est la meilleure approximation de E_0 que l'on puisse obtenir avec les fonctions d'essai $\phi(\alpha)$ considérées. On peut démontrer que l'erreur sur $\widetilde{W}(\alpha_0)$ est du deuxième ordre en l'erreur sur $\phi(\alpha_0)$.

Le principe de cette méthode s'étend sans peine à un nombre quelconque de paramètres. Cependant, on n'a en général aucune garantie a priori que la famille de fonctions d'essai considérée est proche, pour un certain jeu de paramètres, de la fonction d'onde de l'état fondamental du système. C'est la comparaison avec l'expérience qui permet de déterminer la qualité du résultat obtenu. Le choix des fonctions d'essai est souvent basé sur des considérations physiques.

Dans cette annexe, nous avons uniquement utilisé la notation de Dirac définie par (4.2). L'avantage de cette notation est qu'elle est valable pour un nombre quelconque de particules. L'expression (10A.1) représente donc à la fois

$$W(\phi) = \frac{\int d\vec{r} \ \phi^{\star}(\vec{r}) H \phi(\vec{r})}{\int d\vec{r} \ \phi^{\star}(\vec{r}) \phi(\vec{r})}$$
(10A.12)

dans un cas à une particule, et

$$W(\phi) = \frac{\int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \dots \int d\vec{r}_N \ \phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) H\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}{\int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \dots \int d\vec{r}_N \ \phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}$$
(10A.13)

dans un cas à N particules.

Annexe 10B: Orbitales liantes et antiliantes

L'étude de H_2^+ nous montre que l'orbitale ϕ_+ conduit à un système lié tandis que l'orbitale ϕ_- représente une situation instable. Nous pouvons résumer ces résultats en disant que l'orbitale ϕ_+ est *liante* et que l'orbitale ϕ_- est *antiliante*. Lorsque les deux noyaux sont identiques (comme dans H_2^+), les notations traditionnelles pour ces orbitales utilisent les indices g (pour "gerade" : "pair" en allemand) et u (pour "ungerade" : "impair") à la place de + et -, c'est-à-dire $\phi_+ \rightarrow \phi_g$ et $\phi_- \rightarrow \phi_u$. D'autre part, ces orbitales correspondent à m = 0 puisqu'elles sont indépendantes de l'angle azimutal φ . Les différentes valeurs de m sont représentées traditionnellement par les notations

$$\sigma \ (m=0), \quad \pi \ (m=\pm 1), \quad \delta \ (m=\pm 2).$$
 (10B.1)

Nous retrouvons en lettres grecques la même séquence que s, p, d mais le sens est différent puisque les notations (10B.1) désignent m et non l. Les orbitales ϕ_+ et ϕ_- sont donc respectivement appelées $1s \sigma_g$ et $1s \sigma_u^*$ où 1s rappelle les orbitales atomiques de l'hydrogène à partir desquelles elles sont construites. L'étoile indique que l'orbitale est antiliante.

Pour avoir une interprétation physique du caractère liant ou antiliant, les deux orbitales sont représentées sur la figure 10.4. Les densités correspondant aux deux orbitales atomiques centrées en A et B apparaissent dans la partie supérieure de la figure. Les densités des orbitales $1s \sigma_g$ et $1s \sigma_u^*$ sont présentées en dessous. On observe une profonde différence entre elles. Avec l'orbitale $1s \sigma_g$, l'électron a une probabilité de présence non nulle dans la zone située près du plan de symétrie des deux protons. L'électron lie les deux protons car sa densité de probabilité les englobe tous les deux. Par contre, l'orbitale $1s \sigma_u^*$ s'annule partout dans le plan de symétrie des deux protons. La fonction d'onde a des signes différents de part et d'autre de ce plan. La densité de probabilité est divisée en deux lobes distincts. L'électron ne peut assurer la cohésion du système de deux protons. Cette interprétation intuitive va nous aider à détecter d'autres orbitales liantes ou antiliantes.

Des orbitales liantes ou antiliantes peuvent être obtenues de la même façon à partir d'autres états s (2s, 3s, ...). Elles peuvent aussi être obtenues avec des états de l'hydrogène correspondant à l > 0. Considérons deux fonctions d'onde hydrogénoïdes 2p0 ou 2 p_z définies d'après (6.25), (6.72) et (6.10) par

$$\psi_{2p0}(\vec{r}) = \psi_{2p_z}(\vec{r}) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} a_0^{-5/2} z e^{-r/2a_0}.$$
 (10B.2)

Elles correspondent aussi à m = 0 mais sont impaires vis-à-vis de la transformation $z \longrightarrow -z$. Elles permettent de construire les orbitales $2p \sigma_u$ et $2p \sigma_g$ sous la forme

$$\phi_{2p\sigma_u}(\vec{r}) = \psi_{2p_z}(\vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R}) + \psi_{2p_z}(\vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R})$$
(10B.3)

 et

$$\phi_{2p\sigma_g}(\vec{r}) = \psi_{2p_z}(\vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R}) - \psi_{2p_z}(\vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R}).$$
(10B.4)

Notons l'interversion de g et de u par rapport à (10.12) et (10.13) à cause du fait que $\psi_{2p_z}(\vec{r})$ est impair en z. Les orbitales $2p \sigma_u^*$ et $2p \sigma_g$ sont représentées sur la figure



FIGURE 10B.1 – Densités des orbitales moléculaires antiliante $2p\sigma_u^{\star}$ (à gauche) et liante $2p\sigma_g$ (à droite) et d'orbitales atomiques $2p_z$ situées à une distance R dans la direction de l'axe z (en haut).

10B.1. L'orbitale $2p \sigma_g$ comporte une probabilité de présence importante entre les deux noyaux et est liante. L'orbitale $2p \sigma_u^*$ est antiliante car elle divise l'espace en régions bien séparées.

Des liaisons chimiques peuvent être obtenues avec d'autres valeurs de m que 0. Comme les états 2p1 et 2p-1 sont dégénérés, il est pratique de les remplacer par des combinaisons linéaires réelles. Avec (6.25) et (6.72), définissons un état $2p_x$ par

$$\psi_{2p_x}(\vec{r}) = -\frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_{2p_1}(\vec{r}) - \psi_{2p-1}(\vec{r}) \right] = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} a_0^{-5/2} x e^{-r/2a_0}.$$
 (10B.5)

Cette fonction d'onde ne diffère de (10B.2) que par son orientation, selon l'axe x plutôt que selon l'axe z. A partir de (10B.5), on construit des orbitales $2p \pi_u$ et $2p \pi_g$ sous la forme

$$\phi_{2p\pi_u}(\vec{r}) = \psi_{2p_x}(\vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R}) + \psi_{2p_x}(\vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R})$$
(10B.6)

 et

$$\phi_{2p\pi_g}(\vec{r}) = \psi_{2p_x}(\vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R}) - \psi_{2p_x}(\vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R}).$$
(10B.7)

Les orbitales $2p\pi_u$ et $2p\pi_g^*$ sont représentées sur la figure 10B.2. Elles n'ont plus la symétrie de révolution des orbitales σ autour de l'axe z des noyaux. La somme (10B.6) d'orbitales impaires conduit à une orbitale impaire $2p\pi_u$. Au point de vue de la liaison, cette orbitale a un comportement très différent des autres orbitales impaires que nous avons rencontrées. Elle présente une symétrie de réflexion par rapport au plan médian xy perpendiculaire à l'axe des noyaux (et par rapport au plan xz). La densité de probabilité de présence de l'orbitale $2p\pi_u$ est importante dans ce plan de symétrie



FIGURE 10B.2 – Densités des orbitales moléculaires liante $2p\pi_u$ (à gauche) et antiliante $2p\pi_g^{\star}$ (à droite) et d'orbitales atomiques $2p_x$ situées à une distance R dans la direction de l'axe z (en haut).

des deux noyaux et l'orbitale est donc liante. Bien que paire, l'orbitale $2p \pi_g^*$ est par contre antiliante car le plan xy la divise en deux régions disjointes. Il est aussi possible de construire des orbitales moléculaires à partir d'une fonction d'onde $2p_y$ mais ses propriétés ne diffèrent de (10B.5) que par une rotation de $\pi/2$ autour de l'axe z.

La discussion que nous venons de faire conduit à des règles intuitives concernant la liaison de deux noyaux identiques. Elles permet d'étudier les molécules *diatomiques homonucléaires*. La mécanique quantique fournit une base rigoureuse à la théorie de la liaison chimique. Des cas plus compliqués que ceux étudiés ici peuvent être analysés. Nous allons nous contenter d'étudier dans l'annexe 10C la plus simple des molécules diatomiques homonucléaires, l'hydrogène moléculaire.

Annexe 10C: La molécule d'hydrogène H_2

La molécule H_2 comporte deux électrons et le principe de Pauli va intervenir. Les coordonnées des deux protons et des deux électrons sont présentées sur la partie gauche de la figure 10C.1. L'hamiltonien de ce système s'écrit



FIGURE 10C.1 – Coordonnées quantiques des protons A et B et des électrons 1 et 2 d'une molécule H_2 (à gauche) et coordonnées quantiques des électrons à l'approximation de Born-Oppenheimer (à droite).

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_p}\Delta_A - \frac{\hbar^2}{2m_p}\Delta_B - \frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_{e1} - \frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_{e2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{|\vec{r}_A - \vec{r}_B|} + \frac{1}{|\vec{r}_{e1} - \vec{r}_{e2}|} - \frac{1}{|\vec{r}_A - \vec{r}_{e1}|} - \frac{1}{|\vec{r}_B - \vec{r}_{e1}|} - \frac{1}{|\vec{r}_A - \vec{r}_{e2}|} - \frac{1}{|\vec{r}_B - \vec{r}_{e2}|}\right). \quad (10C.1)$$

A l'approximation de Born-Oppenheimer (voir la partie droite de la figure 10C.1), il devient

$$H_{\rm BO}^{(2)} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{|\vec{r_1} - \vec{r_2}|} - \frac{1}{|\vec{r_1} + \frac{1}{2}\vec{R}|} - \frac{1}{|\vec{r_1} - \frac{1}{2}\vec{R}|} - \frac{1}{|\vec{r_2} + \frac{1}{2}\vec{R}|} - \frac{1}{|\vec{r_2} - \frac{1}{2}\vec{R}|}\right),$$
(10C.2)

où $\vec{R} = \vec{r}_B - \vec{r}_A$ est constant et Δ_1 et Δ_2 sont les laplaciens par rapport à \vec{r}_1 et \vec{r}_2 . L'indice supérieur (2) rappelle que l'hamiltonien décrit le comportement de deux électrons. Si nous notons $H_{\rm BO}^{(1)}$ l'hamiltonien de l'ion $\rm H_2^+$ [éq. (10.8)] et si nous ajoutons un indice *i* se rapportant à la coordonnée \vec{r}_i de l'électron *i*, l'équation (10C.2) peut être réécrite sous la forme

$$H_{\rm BO}^{(2)} = H_{\rm BO1}^{(1)} + H_{\rm BO2}^{(1)} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r_1} - \vec{r_2}|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}.$$
 (10C.3)

Le troisième terme correspond à la répulsion des électrons. Le quatrième terme est une constante qui corrige le fait que la répulsion des protons est comptée deux fois dans les deux premiers termes. Si, comme nous l'avons fait pour l'atome d'hélium au §9.2.2, nous commençons par négliger la répulsion entre électrons, nous voyons que l'hamiltonien se sépare en une somme de deux hamiltoniens de H_2^+ (à une constante près). Nous pouvons donc construire une fonction d'essai pour la molécule H_2 à partir d'un produit d'orbitales moléculaires de type (10.12) ou (10.13). Il semble judicieux de choisir des orbitales liantes $\phi_+ \equiv \phi_{1s\sigma_q}$ et la fonction d'essai normée s'écrit

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_{1s\sigma_q}(\vec{r}_1)\phi_{1s\sigma_q}(\vec{r}_2)\chi_{00}.$$
(10C.4)

Elle dépend du paramètre \vec{R} qui est sous-entendu. Comme les deux orbitales moléculaires sont identiques, la partie d'espace de (10C.4) est symétrique vis-à-vis de l'échange des électrons. La partie de spin doit donc être antisymétrique ce qui impose le facteur χ_{00} correspondant au spin total S = 0 des électrons [voir l'équation (9C.1)]. Bien entendu Φ n'est qu'une fonction d'essai, une approximation basée sur des considérations physiques. Chacun de ses facteurs $\phi_{1s\sigma_g}$ est lui-même une approximation dans le cas de la molécule H_2^+ .

Le principe variationnel conduit à l'expression

$$W^{(2)}(R) = \frac{\langle \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | H^{(2)}_{\rm BO} | \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle}{\langle \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle}.$$
 (10C.5)

Au numérateur et au dénominateur apparaît, comme dans le cas de l'hélium, une intégrale double sur les variables $\vec{r_1}$ et $\vec{r_2}$, ou encore, une intégrale sextuple sur les variables $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$ ou sur d'autres variables plus appropriées. En utilisant l'expression (10C.3) de l'hamiltonien et la forme (10C.4) de la fonction d'essai, la dépendance en le spin disparaît et $W^{(2)}$ devient

$$W^{(2)}(R) = 2W^{(1)}(R) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\left\langle \frac{1}{|\vec{r_1} - \vec{r_2}|} \right\rangle - \frac{1}{R} \right).$$
(10C.6)

Dans cette expression, $W^{(1)}(R)$ correspond à l'énergie $W_+(R)$ de la formule (10.14). La notation utilisée pour le deuxième terme représente l'énergie moyenne de répulsion entre les électrons

$$\left\langle \frac{1}{|\vec{r_1} - \vec{r_2}|} \right\rangle = \frac{\left\langle \Phi(\vec{r_1}, \vec{r_2}) | \frac{1}{|\vec{r_1} - \vec{r_2}|} | \Phi(\vec{r_1}, \vec{r_2}) \right\rangle}{\left\langle \Phi(\vec{r_1}, \vec{r_2}) | \Phi(\vec{r_1}, \vec{r_2}) \right\rangle}.$$
 (10C.7)

La fonction $W^{(2)}(R)$ tend vers l'infini lorsque R tend vers zéro à cause de la répulsion coulombienne des protons. Elle tend vers l'énergie de deux atomes d'hydrogènes séparés lorsque R tend vers l'infini, c'est-à-dire $2 \times (-1 \text{ Ryd})$ puisqu'ils sont dans leur état fondamental dans les orbitales moléculaires $1s\sigma_g$ de (10C.4). Cette fonction possède un minimum en

$$R_0 \approx 1.6 \ a_0.$$
 (10C.8)

A ce minimum correspond une approximation de l'énergie

$$W_0 \approx -2.20 \text{ Ryd} > E_0.$$
 (10C.9)

L'énergie W_0 est un majorant de l'énergie exacte E_0 correspondant à l'état fondamental de l'hamiltonien (10C.2). La molécule H₂ peut en principe se dissocier de plusieurs façons dont les principales sont

$$H_2 \to H + H \tag{10C.10}$$

 et

$$H_2 \to H_2^+ + e^-.$$
 (10C.11)

Nous devons étudier sa stabilité vis-à-vis de chaque mode de dissociation. Le premier correspond à une énergie minimum de -2 Ryd lorsque R tend vers l'infini. Le deuxième correspond à une énergie minimum d'environ -1.2 Ryd [l'énergie de H₂⁺ est donnée par (10.15) en utilisant la valeur (10.19) de l'énergie de dissociation]. Il est donc situé à plus haute énergie que (10C.10). D'autres modes de dissociation sont possibles mais encore à plus haute énergie. L'énergie de dissociation de la molécule est donc définie par

$$D(H_2) = [-2 - E_0(H_2)]$$
 Ryd. (10C.12)

A partir de l'approximation (10C.9) de E_0 , on obtient

$$D({\rm H}_2) \approx 0.20 {\rm ~Ryd},$$
 (10C.13)

mais nous savons que cette valeur est un minorant de la valeur exacte puisque $W^{(2)}(R_0)$ est un majorant de E_0 . La valeur exacte de D est plus grande et donc sûrement positive. Le fait que D donné par (10C.13) soit positif nous indique donc que le système H₂ est lié. Même si la valeur (10C.13) n'est pas précise, le calcul variationnel suffit à nous assurer que cette molécule est stable (puisque l'approximation de Born-Oppenheimer est valable, voir le §10.5).

La fonction d'essai (10C.4) est basée sur l'orbitale moléculaire (10.12). Développonsla en fonction des orbitales atomiques $\psi_{1sA}(\vec{r}) = \psi_{1s}(\vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R})$ et $\psi_{1sB}(\vec{r}) = \psi_{1s}(\vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R})$,

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = [\psi_{1sA}(\vec{r}_1)\psi_{1sB}(\vec{r}_2) + \psi_{1sB}(\vec{r}_1)\psi_{1sA}(\vec{r}_2)
+ \psi_{1sA}(\vec{r}_1)\psi_{1sA}(\vec{r}_2) + \psi_{1sB}(\vec{r}_1)\psi_{1sB}(\vec{r}_2)]\chi_{00}.$$
(10C.14)

Dans les deux premiers termes, un électron est attaché à chaque proton, ce qui correspond à une liaison *covalente*. Dans les deux derniers termes, les deux électrons sont attachés au même proton, ce qui correspond à une liaison *ionique*. Comme il semble relativement peu probable qu'un proton puisse s'attacher les deux électrons, une autre fonction d'essai possible est l'expression purement covalente

$$\Phi_g^{\text{cov}}(\vec{r_1}, \vec{r_2}) = [\psi_{1sA}(\vec{r_1})\psi_{1sB}(\vec{r_2}) + \psi_{1sB}(\vec{r_1})\psi_{1sA}(\vec{r_2})]\chi_{00}.$$
 (10C.15)

Les résultats pour cette fonction d'essai sont présentés sur la figure 10C.2. La forme asymptotique de la courbe est expliquée à l'annexe 10D. Les valeurs trouvées avec (10C.15) sont

$$R_0 \approx 1.6 \ a_0 \tag{10C.16}$$



FIGURE 10C.2 – Molécule H₂ : approximations variationnelles $W_g^{(2)cov}$ et $W_u^{(2)cov}$ des énergies obtenues avec les fonctions d'essai covalentes (10C.15) et (10C.20) en fonction de la distance R entre les protons.

 et

$$D(H_2) \approx 0.22 \text{ Ryd.}$$
 (10C.17)

Des raisonnements physiques peuvent conduire à plusieurs fonctions d'essai différentes. La meilleure fonction d'essai est celle qui fournit l'énergie W la plus basse ou l'énergie de dissociation D la plus élevée. Ici, c'est donc Φ_g^{cov} .

La distance d'équilibre R_0 et l'énergie de dissociation peuvent être mesurées. Les valeurs expérimentales sont

$$R_0 \approx 1.4 \ a_0 \tag{10C.18}$$

 et

$$D(H_2) \approx 0.35 \text{ Ryd} \approx 4.75 \text{ eV}.$$
 (10C.19)

Les résultats (10C.13) et (10C.17) ne sont pas très précis mais ce manque de précision est dû à la simplicité des fonctions d'essai (10C.4) et (10C.14). Cette simplicité nous permet de comprendre le principal mécanisme qui conduit à la liaison de la molécule H_2 , c'est-à-dire une probabilité de présence importante des deux électrons entre les deux protons. Des fonctions d'essai plus élaborées permettent d'expliquer théoriquement les valeurs (10C.18) et (10C.19) avec une bonne précision.

La fonction d'essai (10C.4) correspond à un spin total des électrons égal à zéro. Une fonction d'essai de spin S = 1 est symétrique dans sa partie de spin et donc antisymétrique dans sa partie d'espace. Une fonction spatiale antisymétrique s'obtient par exemple avec le produit d'une orbitale liante $1s \sigma_g$ et d'une orbitale antiliante $1s \sigma_u^*$. La présence d'une orbitale antiliante ne permet pas d'obtenir une liaison pour S = 1. Une autre façon d'étudier le même problème est d'utiliser une fonction d'essai covalente impaire, analogue à (10C.15),

$$\Phi_u^{\text{cov}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = [\psi_{1sA}(\vec{r}_1)\psi_{1sB}(\vec{r}_2) - \psi_{1sB}(\vec{r}_1)\psi_{1sA}(\vec{r}_2)]\chi_{1M_S}.$$
 (10C.20)

La fonction d'onde symétrique de spin 1 [éq. (9C.2)] assure l'antisymétrie globale. Les résultats obtenus avec cette fonction d'essai sont aussi présentés sur la figure 10C.2. L'absence de minimum confirme que l'orbitale est antiliante. Bien que l'hamiltonien (10C.2) ne dépende pas du spin, le spin joue un grand rôle dans la structure de la molécule (comme dans le cas de l'atome d'hélium) à cause du principe d'antisymétrisation de Pauli.

Des molécules diatomiques homonucléaires plus compliquées peuvent être étudiées selon le même principe. Leur stabilité n'est possible que si les orbitales moléculaires sont pour la plupart liantes. Il faut noter que la liaison est principalement due à des orbitales liantes constituées des électrons de la sous-couche extérieure incomplète. Les électrons des couches ou sous-couches complètes sont bien décrits par des orbitales atomiques dont le rayon est plus petit que celui de la sous-couche extérieure ce qui les empêche de prendre part à la liaison.

Annexe 10D: Forces de Van der Waals

L'approximation de Born-Oppenheimer permet aussi d'étudier l'interaction entre des systèmes neutres constitués de particules chargées. Les forces qui en résultent sont appelées forces de Van der Waals. L'approximation de Born-Oppenheimer permet d'étudier la force d'interaction entre deux atomes neutres situés à une grande distance R. D'après (10C.2), l'énergie potentielle d'interaction entre deux atomes d'hydrogène est

$$V_{\rm int} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r_1}|} - \frac{1}{|\vec{R} + \vec{r_2}|} + \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r_1} + \vec{r_2}|} \right)$$
(10D.1)

en utilisant les coordonnées définies sur la figure 10D.1. Les autres termes coulombiens



FIGURE 10D.1 – Coordonnées $\vec{r_1}$ et $\vec{r_2}$ des électrons par rapport aux protons fixes A et B.

de (10C.2) représentent les interactions à l'intérieur des atomes et ne doivent donc pas apparaître dans V_{int} . Choisissons \vec{R} orienté suivant l'axe z. Puisque R est grand, nous pouvons écrire

$$\frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}|} = \frac{1}{\sqrt{R^2 + 2Rz + r^2}}
= \frac{1}{R} \left(1 + \frac{2z}{R} + \frac{r^2}{R^2} \right)^{-1/2}
\approx \frac{1}{R} - \frac{z}{R^2} + \frac{3z^2 - r^2}{2R^3} + \dots$$
(10D.2)

où nous avons utilisé le développement de Taylor

$$(1+x)^{\alpha} \approx 1 + \alpha x + \frac{1}{2}\alpha(\alpha - 1)x^2 + \dots, \qquad |x| < 1,$$
 (10D.3)

avec $\alpha = -1/2$. En première approximation, le potentiel (10D.1) devient alors après simplifications

$$V_{\rm int} \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R^3} (\vec{r_1} \cdot \vec{r_2} - 3z_1 z_2).$$
(10D.4)

On observe que les termes en 1/R et en $1/R^2$ ont disparu. Il n'y a évidemment pas d'interaction coulombienne entre deux systèmes neutres mais, même à grande distance, il reste une interaction due au fait que ces systèmes neutres sont constitués de particules chargées situées en des points différents.

Supposons que les deux atomes sont dans leur état fondamental décrit par ψ_{1s} et calculons la perturbation au premier ordre

$$\Delta E^{(1)} = \langle \psi_{1s}(\vec{r_1})\psi_{1s}(\vec{r_2})|V_{\text{int}}|\psi_{1s}(\vec{r_1})\psi_{1s}(\vec{r_2})\rangle = 0.$$
(10D.5)

L'intégrale sur $\vec{r_1}$ par exemple est nulle car les deux facteurs $\psi_{1s}(\vec{r_1})$ sont pairs et l'opérateur V_{int} de l'équation (10D.4) est impair vis-à-vis de $\vec{r_1} \rightarrow -\vec{r_1}$. La perturbation au deuxième ordre (voir le cours de Mécanique Quantique I) est donnée approximativement par

$$\Delta E^{(2)} \approx -\bar{E}^{-1} \langle \psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{1s}(\vec{r}_2) | (V_{\text{int}})^2 | \psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{1s}(\vec{r}_2) \rangle, \qquad (10\text{D.6})$$

où E est une énergie moyenne d'excitation de l'atome d'hydrogène (par rapport à l'état fondamental, donc positive). L'intégrale dans (10D.6) est forcément positive. En utilisant (10D.4), on obtient

$$\Delta E^{(2)} \propto -\frac{1}{R^6}.$$
(10D.7)

Il existe donc un potentiel d'attraction entre les deux atomes, appelée interaction de Van der Waals, qui décroît comme une puissance élevée de R. Cette interaction n'est pas une interaction fondamentale comme celles décrites au chapitre 1 puisqu'elle résulte indirectement de l'interaction coulombienne.

Le calcul présenté ici est très schématique mais il indique l'existence de forces d'attraction à grande distance entre des atomes neutres dans leur état fondamental.

Annexe 10E: Séparation approchée des mouvements de vibration et de rotation

L'hamiltonien d'une molécule diatomique peut s'écrire sous la forme

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_A}\Delta_A - \frac{\hbar^2}{2m_B}\Delta_B + H_{\rm BO}, \qquad (10E.1)$$

où m_A et m_B sont les masses des deux noyaux, et \vec{r}_A et \vec{r}_B leurs coordonnées quantiques. Le terme H_{BO} est l'hamiltonien de Born-Oppenheimer obtenu après avoir fait tendre m_A et m_B vers l'infini.

Faisons l'approximation

$$\Psi = \psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B)\phi_{\rm BO},\tag{10E.2}$$

où $\phi_{\rm BO}$ est une fonction propre de $H_{\rm BO}$, ou une approximation comme (10.12) ou (10C.4). Introduisons cette expression dans l'équation de Schrödinger

$$H(\psi \phi_{\rm BO}) = E_T(\psi \phi_{\rm BO}). \tag{10E.3}$$

Multiplions par ϕ_{BO}^{\star} et intégrons sur toutes les coordonnées des électrons. On obtient avec (10E.1) l'équation approchée

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_A}\Delta_A - \frac{\hbar^2}{2m_B}\Delta_B + E_{\rm BO}(|\vec{r}_A - \vec{r}_B|)\right]\psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B) = E_T\psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B) \qquad (10\text{E.4})$$

après division par le produit scalaire $\langle \phi_{\rm BO} | \phi_{\rm BO} \rangle$. En dépit de certaines apparences, l'équation (10E.4) est une approximation pour plusieurs raisons. D'abord la factorisation (10E.2) n'est pas exacte. Ensuite, dans (10E.4), nous avons négligé le fait que $\phi_{\rm BO}$ dépend de $\vec{R} = \vec{r}_A - \vec{r}_B$ et que les opérateurs Δ_A et Δ_B agissent donc sur cette fonction. Après séparation du mouvement du centre de masse, il reste l'équation (7.18) du mouvement relatif

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\,\Delta_R + V_{\rm vib}(R)\right]\varphi(\vec{R}) = E\varphi(\vec{R}).\tag{10E.5}$$

Le potentiel $V_{\rm vib}(R) = E_{\rm BO}(R)$ possède un minimum en R_0 . Ce minimum n'est pas à l'origine mais sur une sphère de rayon R_0 . En coordonnées sphériques, (10E.5) devient

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{L^2}{\hbar^2 R^2}\right) + V_{\rm vib}(R)\right] R\varphi(\vec{R}) = ER\varphi(\vec{R}).$$
(10E.6)

D'après (10.33), le terme centrifuge est beaucoup plus petit que les autres. Nous pouvons donc le traiter comme une perturbation. Posons $R\varphi(\vec{R}) = u(R)Y_l^m(\theta,\varphi)$. En négligeant $\hbar^2 l(l+1)/2\mu R^2$, on obtient l'équation (10.20) avec $E = E_{\rm vib} + V_{\rm vib}(R_0)$. La correction au premier ordre des perturbations [éq. (8C.15)] est

$$E_{\rm rot,l} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \ l(l+1) \int_0^\infty \frac{[u(R)]^2}{R^2} \ dR \approx \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} \ l(l+1) \tag{10E.7}$$

qui n'est rien d'autre que (10.31). Dans (10E.7), la moyenne de R^{-2} est remplacée par l'approximation R_0^{-2} , évaluée au point R_0 où $V_{\rm vib}$ est minimum.

Chapitre 11

Les noyaux

11.1 La physique nucléaire

La physique nucléaire porte sur l'étude des noyaux atomiques, de leurs propriétés et des réactions que l'on peut obtenir en projetant des noyaux l'un contre l'autre.

Les ordres de grandeur sont très différents en physique atomique et en physique nucléaire. Le noyau atomique occupe une toute petite place à l'intérieur de l'atome (voir le tableau 1.2). L'ordre de grandeur de son rayon a été mesuré pour la première fois par Ernest Rutherford en 1911. Ce rayon peut être exprimé par un nombre compris entre 1 et 10 si l'unité de longueur choisie est

$$1 \text{ fm} = 1 \text{ femtomètre ou } 1 \text{ fermi.}$$
(11.1)

L'appellation "fermi" est utilisée par les physiciens nucléaires en hommage à Enrico Fermi. Dans ces unités-là, le rayon de l'atome est très grand puisque la définition (6.47) donne

$$a_0 \approx 0.53 \times 10^5 \text{ fm.}$$
 (11.2)

Une énergie typique en physique nucléaire est

$$1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV}.$$
 (11.3)

Cette énergie relativement faible pour un processus nucléaire est grande devant les énergies atomiques typiques [éq. (6.48)],

Ryd
$$\approx 1.36 \times 10^{-5}$$
 MeV. (11.4)

Les dimensions nucléaires sont de l'ordre de 10^5 fois plus petites que les dimensions atomiques et les énergies typiques sont 10^5 fois plus grandes.

A cause de ces différences, l'étude du noyau atomique peut en général être effectuée sans se préoccuper des électrons qui accompagnent les noyaux atomiques dans les atomes et les molécules. Il existe cependant des processus pour lesquels la présence des électrons ne peut être négligée.

11.2 Neutrons et protons

Le noyau est constitué de neutrons (n) et de protons (p). Le proton possède une charge +e exactement opposée à celle de l'électron tandis que le neutron est neutre comme son nom l'indique (§1.3). Les deux particules ont à peu près la même masse beaucoup plus grande que celle de l'électron,

$$m_p \approx 1836.15 \ m_e,$$
 (11.5)

$$m_n \approx 1838.68 \ m_e.$$
 (11.6)

Le rapport entre leurs masses est donc

$$\frac{m_n}{m_p} \approx 1.00138. \tag{11.7}$$

Le neutron est un peu plus lourd que le proton ce qui le rend instable car son énergie de masse est suffisante pour permettre une désintégration β

$$n \rightarrow p + e^- + \tilde{\nu}_e$$
 (11.8)

en un proton, un électron et un antineutrino (voir le tableau 1.1). La durée de vie moyenne du neutron est

$$\tau_n \approx 15 \text{ min.}$$
 (11.9)

La conservation de l'énergie indique que les trois particules produites par la désintégration se partagent une énergie cinétique

$$T = m_n c^2 - m_p c^2 - m_e c^2 \approx 1.53 \ m_e c^2 \approx 0.782 \times 10^6 \ \text{eV} = 0.782 \ \text{MeV}$$
(11.10)

puisque la masse de l'antineutrino est négligeable.

Le proton et le neutron possèdent tous deux un spin 1/2. Ce ne sont pas des particules élémentaires (§1.3). Nous avons déjà vu au §8.8 que le facteur gyromagnétique du proton n'est pas celui d'une particule élémentaire. Il en est de même pour le neutron avec la particularité supplémentaire que cette particule neutre possède un moment magnétique non nul, ce qui prouve qu'elle est constituée de particules chargées. Le rayon du proton peut être mesuré et vaut approximativement (voir le tableau 1.2)

$$r_p \approx 0.8 \text{ fm.} \tag{11.11}$$

Des particules réellement élémentaires ont en principe un rayon nul. Le résultat (11.11) indique aussi que le proton a une structure interne. Les constituants du proton et du neutron sont appelés quarks et possèdent une charge fractionnaire 2e/3 ou -e/3. Ils n'ont jamais été observés isolément. Un noyau est donc constitué de quarks mais son étude directement à partir des propriétés des quarks est extrêmement difficile. Il est encore préférable actuellement de baser une étude des noyaux sur les protons et les neutrons. A part à très haute énergie, le fait de négliger la structure interne des protons et des neutrons est une bonne approximation.

Comme toutes les propriétés du proton et du neutron sont proches (masse, spin, rayon, ...) sauf les propriétés électromagnétiques (charge, moment magnétique, ...), il est tentant de les considérer comme deux états de charge différente d'une même particule appelée *nucléon*. Cette proposition de Heisenberg est utilisée couramment en physique nucléaire et permet une meilleure compréhension de la physique des noyaux. Elle dépasse cependant le cadre de ce cours et, en dehors du terme "nucléon", nous ne l'utiliserons pas ici.

11.3 Stabilité des noyaux

Les noyaux sont constitués de Z protons et de N neutrons, et donc de

$$A = N + Z \tag{11.12}$$

nucléons. Le nombre A est appelé nombre de masse du noyau. Un noyau X sera noté

$${}^{A}_{Z}\mathbf{X}_{N}$$
 ou ${}^{A}\mathbf{X},$ (11.13)

puisque la connaissance de A et du symbole chimique X permet de retrouver le nombre de charge Z, et donc aussi N. Le système composé d'un proton et d'un neutron est appelé le *deuton*. Il sera donc noté ${}^{2}_{1}$ H₁ ou 2 H. Des noyaux de même nombre de masse Asont des *isobares*. Des noyaux de même nombre de charge Z sont des *isotopes* et ont les mêmes propriétés chimiques. Le deuton 2 H est un isotope du proton 1 H. De même, il existe deux isotopes stables de l'hélium, 3 He composé d'un neutron et de deux protons qui est rare et 4 He que nous avons utilisé au §9.2.1.

La notion de stabilité a été esquissée au §9.2.2. Comme dans l'équation (9.24), un noyau est stable si son énergie E est inférieure à toutes les énergies E_{seuil} des différents seuils de dissociation

$$E < \min E_{\text{seuil}}.\tag{11.14}$$

Le deuton par exemple ne possède qu'un seul état lié à l'énergie E = -2.22 MeV (voir l'annexe 11A). Il est stable vis-à-vis de la seule dissociation possible (en un neutron et un proton) dont l'énergie E_{seuil} est nulle. Remarquons en passant que si le neutron isolé est instable vis-à-vis de la désintégration (11.8), il est parfaitement stable dans le deuton et dans de nombreux autres noyaux. La stabilité ou l'instabilité est donc liée à l'énergie totale d'un système, mais pas à la stabilité ou l'instabilité de ses constituants isolés.

La définition de la stabilité doit cependant être complétée dans le cas nucléaire. De nombreux noyaux considérés comme stables *ne vérifient pas* la condition (11.14). Nous devons ajouter un paramètre supplémentaire dans la discussion : la durée moyenne pour qu'une dissociation ait lieu. Nous conviendrons de dire qu'un noyau est stable si sa durée de vie moyenne τ est beaucoup plus grande que l'âge de l'univers,

$$\tau \gg 1.5 \times 10^{10} a \approx 5 \times 10^{17} s.$$
 (11.15)

Les noyaux stables lourds ont en général des durées de vie très nettement plus grandes que l'âge de l'univers.

Une carte des noyaux stables dans le plan (N, Z) est représentée sur la figure 11.1. On observe que les noyaux stables légers s'alignent suivant la droite N = Z. Lorsque A augmente, les noyaux stables s'écartent vers la zone où N > Z à cause de la répulsion entre protons dont l'intensité augmente quadratiquement avec Z. La zone où apparaissent des noyaux stables est appelée vallée de stabilité.

11.4 Energie de liaison

L'énergie de liaison d'un noyau est la différence entre la somme des énergies de masse des neutrons et des protons qui le constituent et l'énergie de masse Mc^2 de ce



FIGURE 11.1 – Noyaux stables dans le plan (N, Z).

noyau,

$$B = (Nm_n + Zm_p - M)c^2. (11.16)$$

Si le noyau est stable, cette différence est positive. En effet, un système lié de particules a une énergie plus basse que la somme des énergies de ses constituants. La masse Mest donc plus petite que $Nm_n + Zm_p$.

Une propriété remarquable des noyaux stables est que leur énergie de liaison B est approximativement proportionnelle au nombre de masse A pour A > 10,

$$\frac{B}{A} \approx 8 \pm 1 \text{ MeV} \tag{11.17}$$

(voir la figure 11.2).

Cette propriété n'est pas vérifiée par des noyaux légers comme le deuton ²H. La propriété (11.17) est appelée saturation. Le fait que l'énergie de liaison par nucléon B/A sature, ne dépasse pas une valeur proche de 8.8 MeV, est lié entre autres choses à la courte portée des forces nucléaires (voir le tableau 1.3). Chaque nucléon n'interagit de façon importante qu'avec un nombre limité de ses voisins, ceux qui sont suffisamment proches. On comprend donc que l'énergie de liaison par nucléon dépende peu de la taille du noyau. Notons cependant qu'à cause de la répulsion entre protons, lorsque A augmente au delà de 60 ou Z au delà de 30, B/A a tendance à diminuer.

La figure 11.2 est à la base de l'idée de récupérer de l'énergie en brisant des noyaux (§11.7) ou en les fusionnant (§11.8). En effet, si un noyau lourd est brisé, ses fragments

B/A (MeV) Fe Ni Zr Ca 9 Si Sn Т Pb8 He 7 6 50 2040 60 80

FIGURE 11.2 – Energies de liaison par nucléon pour les noyaux stables.

ont une charge plus petite et sont donc mieux liés que lui. Si deux noyaux légers fusionnent, le noyau résultant a un charge plus grande et est en général mieux lié qu'eux. Dans chaque cas, la variation d'énergie de liaison libère de l'énergie (sous forme d'énergie cinétique).

11.5 Rayon et densité nucléaires

Le comportement de l'énergie de liaison indique que l'on peut voir le noyau comme constitué de nucléons qui n'interagissent fortement qu'avec leurs voisins immédiats puisque l'interaction forte a une courte portée (tableau 1.1 et annexe 11A). Il n'est donc pas étonnant que le volume V du noyau soit proportionnel à A,

$$V \propto A.$$
 (11.18)

Z

Si nous supposons le noyau sphérique, nous en déduisons que son rayon est proportionnel à $A^{1/3}$,

$$r = r_0 A^{1/3}$$
 avec $r_0 \approx 1.2$ fm. (11.19)

Les rayons des noyaux stables varient lentement avec A, suivant l'expression (11.19).

La masse du noyau est proportionnelle au nombre de nucléons, tout comme son volume. La masse volumique nucléaire est donc pratiquement indépendante de A. La densité nucléaire, c'est-à-dire le nombre de nucléons par unité de volume, vaut

$$\rho = \frac{A}{\frac{4\pi}{3}r_0^3 A} \approx 0.14 \text{ nucléon/fm}^3 = 1.4 \times 10^{44} \text{ nucléon/m}^3.$$
(11.20)

La densité nucléaire est en général maximum au centre du noyau. Cette densité représente environ 10^{19} fois la densité d'un gaz parfait dans des conditions de pression et de température normales et environ 10^{14} fois la densité d'un cristal.

11.6 Radioactivité α

Certains noyaux ne sont pas stables vis-à-vis de l'émission d'un noyau ⁴He (aussi appelé particule α). Il existe une certaine probabilité de formation d'une particule α à partir de deux protons et de deux neutrons au voisinage de la surface de ces noyaux. Cependant, pour que cette particule puisse être émise, elle doit franchir une barrière de potentiel par effet tunnel. En effet, tant que les quatre nucléons du futur noyau d'⁴He sont parmi les autres nucléons du noyau lourd, l'attraction nucléaire avec les autres nucléons domine la répulsion coulombienne avec ces nucléons. Au voisinage de la surface nucléaire, la particule formée est soumise à une attraction nucléaire beaucoup plus faible. Les différences de signe et de portée entre cette attraction nucléaire et la répulsion coulombienne créent une barrière de potentiel que la particule doit franchir (voir la figure 5.8). Au sommet de cette barrière, les forces attractives et répulsives s'équilibrent. La probabilité d'émission de la particule α est donc conditionnée par la probabilité de franchissement de cette barrière par effet tunnel.

En première approximation, nous pouvons appliquer la formule (5.83)

$$|T|^2 \approx \exp(-2\pi\eta) \tag{11.21}$$

dépendant du paramètre de Sommerfeld (5.84),

$$\eta = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar v},\tag{11.22}$$

où $Z_2 = 2$. La durée de vie moyenne d'un noyau vis-à-vis d'une désintégration α est proportionnelle au nombre moyen de tentatives que doit faire la particule α pour quitter ce noyau ($\approx 1/|T|^2$). Nous supposons ici que la probabilité de formation de la particule α est proche de l'unité. Par ce raisonnement grossier, on obtient l'ordre de grandeur de la durée de vie moyenne

$$\tau \propto e^{2\pi\eta}.\tag{11.23}$$

La vitesse v dans (11.22) peut être estimée avec

$$v = \sqrt{\frac{2E_{\alpha}}{m_{\alpha}}} \tag{11.24}$$

où E_{α} est l'énergie cinétique de la particule α émise et m_{α} est sa masse. La formule (11.23) prédit une dépendance de τ vis-à-vis de l'énergie sous la forme

$$\log_{10} \tau \approx C_1 + C_2 \frac{Z_1}{\sqrt{E_{\alpha}}},$$
 (11.25)

avec $C_2 \approx 1.725$ si τ est exprimé en s et E_{α} en MeV. Les durées de vie moyennes d'un grand nombre d'émetteurs α sont représentées sur la figure 11.3 en fonction de



FIGURE 11.3 – Durées de vie d'émetteurs α en fonction de $Z_1/\sqrt{E_{\alpha}}$ (E_{α} en MeV). La droite représente la formule (11.25) de l'effet tunnel au travers d'une barrière coulombienne après ajustement de C_1 aux données.

 $Z_1/\sqrt{E_{\alpha}}$. La constante C_1 de la formule (11.25) est ajustée aux données expérimentales par la méthode des moindres carrés. La relation linéaire (11.25) est vérifiée globalement pour des variations de la durée de vie moyenne dépassant 30 ordres de grandeur ! Cependant, on constate des écarts importants (jusqu'à un facteur 10⁵) qui montrent que l'approximation décrite ci-dessus est trop simpliste et que la structure interne des noyaux doit aussi être prise en compte.

11.7 Fission

Les noyaux lourds ne vérifient pas la condition de stabilité (11.14) vis-à-vis d'une dissociation en deux fragments. La raison principale du fait que E_{seuil} est plus petit que E est que l'énergie totale de répulsion coulombienne entre les protons diminue quand ces protons sont répartis dans deux noyaux plutôt que dans un seul. Néanmoins, comme dans le cas de la radioactivité α , une barrière de potentiel s'oppose à toute dissociation et certains noyaux lourds ont une durée de vie moyenne beaucoup plus longue que l'âge de l'univers [éq. (11.15)]. On observe cependant que certains noyaux peuvent se dissocier après un temps observable. Cette dissociation est appelée *fission spontanée*. Elle fournit de l'énergie sous forme d'énergie cinétique des différents fragments. Pour passer d'un noyau unique à deux fragments séparés, le système doit franchir une barrière de potentiel comme sur la figure 5.8. La probabilité de fission va donc décroître exponentiellement lorsque l'épaisseur de cette barrière augmente. Les noyaux qui fissionnent spontanément peuvent donc avoir une très longue durée de vie moyenne. Dans le cas de l'isotope 235 de l'uranium $\binom{235}{92}U_{143}$, elle est de 7×10^8 ans.

La fission peut aussi être provoquée en apportant un peu d'énergie au noyau pour l'aider à franchir la barrière de potentiel de fission, par exemple au moyen d'une collision avec un neutron. Elle est alors appelée *fission induite*. L'énergie ainsi obtenue est exploitée dans les réacteurs nucléaires.

11.8 Fusion

La fusion de deux noyaux légers en un noyau plus lourd peut aussi fournir de l'énergie. C'est le cas de la fusion du deutérium ²H et du tritium ³H qui forme de l'hélium en émettant un neutron. Nous savons que l'énergie de liaison du deutérium est de 2.22 MeV. La réaction de fusion

$$^{2}\text{H} + ^{3}\text{H} \rightarrow ^{4}\text{He} + n + \text{énergie}$$
 (11.26)

produit donc

$$M(^{2}\mathrm{H})c^{2} + M(^{3}\mathrm{H})c^{2} - M(^{4}\mathrm{He})c^{2} - m_{n}c^{2}$$

= $B(^{4}\mathrm{He}) - B(^{2}\mathrm{H}) - B(^{3}\mathrm{H})$
= 28.30 MeV - 2.22 MeV - 8.48 MeV
= 17.60 MeV, (11.27)

car l'énergie de liaison de la particule α ou ⁴He est de 28.30 MeV et celle du tritium est de 8.48 MeV. L'augmentation de l'énergie de liaison par formation d'un noyau plus lourd fournit de l'énergie sous forme des énergies cinétiques de la particule α et du neutron.

Cette énergie pourrait être exploitée dans des réacteurs de fusion. Malheureusement, la répulsion coulombienne entre ²H et ³H rend la réaction (11.26) très peu probable à basse énergie. Ici aussi, elle ne peut se produire que par effet tunnel et sa probabilité est proportionnelle à $|T|^2$ donné par (11.21) et (11.22). Pour pouvoir exploiter la réaction (11.26) comme une source d'énergie, il faut d'abord pouvoir communiquer une énergie suffisante aux collisions entre ²H et ³H, ce qui nécessite, entre autres choses, des températures très élevées. Les réacteurs de fusion ne deviendront rentables que quand l'énergie produite sera beaucoup plus grande que l'énorme énergie nécessaire pour les "allumer".

Une allusion à d'autres réactions de fusion a été faite au §5.6. Par une suite d'étapes que nous ne détaillerons pas ici, ces réactions transforment dans des étoiles comme le soleil quatre protons en ⁴He en produisant de l'énergie,

$$4p \rightarrow {}^{4}He + 2e^{+} + \acute{e}nergie.$$
 (11.28)

La conservation de la charge (§1.5) impose l'apparition de deux particules chargées positivement sous forme de positrons ou antiélectrons (qui ont exactement la même masse que l'électron). Le bilan d'énergie produite par (11.28) est

$$4m_p c^2 - M(^4\text{He})c^2 - 2m_e c^2$$

= $B(^4\text{He}) - 2(m_n c^2 - m_p c^2) - 2m_e c^2$
= 28.30 MeV - 2 × 1.29 MeV - 2 × 0.51 MeV
= 24.70 MeV. (11.29)

L'énergie gagnée est l'énergie de liaison de l'hélium 4 diminuée de l'énergie de masse nécessaire pour convertir deux protons en deux neutrons, c'est-à-dire $2 \times 2.53 m_e c^2 = 2 \times 1.29$ MeV [voir (11.5) et (11.6)], et de l'énergie nécessaire pour créer deux positrons, $2m_e c^2 = 2 \times 0.51$ MeV. Les positrons vont s'annihiler avec deux électrons et l'énergie de masse des quatre particules est convertie en photons. L'énergie totale produite sous forme de rayonnement ou d'énergie cinétique chaque fois qu'un noyau d'hélium est formé est donc

$$24.70 \text{ MeV} + 4 \times 0.51 \text{ MeV} = 26.74 \text{ MeV}. \tag{11.30}$$

L'énergie nucléaire ainsi obtenue chauffe le soleil et le maintient en quasiéquilibre depuis plusieurs milliards d'années en l'empêchant de se contracter sous l'effet de la force de gravitation. Une faible partie de cette énergie est cependant perdue car elle est emportée par des neutrinos qui quittent le soleil sans interagir. L'énergie nucléaire est convertie sous diverses formes dans le soleil et finit par être émise dans l'espace. Une très petite partie de l'énergie émise entretient la vie sur terre.

Annexe 11A: Interaction nucléaire forte

Rappelons que l'interaction nucléaire forte (tableau 1.3) est la force qui lie les nucléons dans le noyau. L'interaction nucléaire faible est responsable des désintégrations β comme celle du neutron [éq. (11.8)].

L'interaction nucléaire forte est principalement attractive et assez forte pour dominer la répulsion coulombienne entre les protons. La petite taille et le caractère compact des noyaux indiquent que cette interaction est à courte portée. Elle devient négligeable à des distances supérieures à quelques fermis. L'interaction entre un neutron et un proton dans un état de spin total S = 0 ou 1 est représentée sur la figure 11A.1. Au delà de 3 fm, elle présente une décroissance exponentielle de la forme

$$\exp(-r/a)$$
 avec $a \approx 1.4$ fm. (11A.1)

La forme compliquée de cette interaction empêche de faire des calculs analytiques.



FIGURE 11A.1 – Potentiels schématiques entre un neutron et un proton en fonction de leur spin total S = 0 ou S = 1 (l = 0). L'énergie de l'état fondamental du deuton (S = 1) est représentée par des tirets. Le puits carré (en pointillé) reproduit cette énergie.

Nous allons remplacer le potentiel pour S = 1 par une approximation grossière sous forme d'un puits carré qui est représenté en traits pointillés sur la figure 11A.1 et nous allons étudier les états liés de ce potentiel simplifié. Le système composé d'un proton et d'un neutron est appelé le *deuton*. Il ne possède qu'un seul état lié à l'énergie E = -2.22 MeV, lorsque le spin total du système est S = 1. Pour S = 0, l'interaction est moins attractive et il n'existe pas d'état lié. L'état fondamental du deuton correspond à l = 0. Le potentiel simplifié est défini par

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & r \le a, \\ 0 & r > a, \end{cases}$$
(11A.2)

avec $V_0 > 0$. Contrairement au potentiel décrit par (5.49), la variable r ne peut prendre que des valeurs positives. Après séparation du mouvement du centre de masse, l'équation de Schrödinger (7.18) conduit à l'équation radiale pour l'onde s,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V(r)\right] u_0(r) = E u_0(r), \qquad (11A.3)$$

avec la masse réduite (7.15) qui vaut ici

$$\mu = \frac{m_p m_n}{m_p + m_n} \approx \frac{1}{2} m_p \approx \frac{1}{2} m_n.$$
(11A.4)

Posons

$$\kappa = \sqrt{\frac{2\mu(V_0 + E)}{\hbar^2}}, \qquad \epsilon = \sqrt{\frac{2\mu|E|}{\hbar^2}}.$$
(11A.5)

En tenant compte des conditions (6.34) et (6.35), la solution bornée et nulle à l'origine de l'équation (11A.3) s'écrit

$$u_0(r) = \begin{cases} C_1 \sin \kappa r & r \le a, \\ C_2 \exp(-\epsilon r) & r > a, \end{cases}$$
(11A.6)

où C_1 et C_2 restent à déterminer. La continuité en r = a de la fonction d'onde et de sa dérivée première [éq. (5A.7)] conduit à l'équation aux valeurs propres

$$\kappa \cot \kappa a = -\epsilon. \tag{11A.7}$$

Comme κ dépend de l'énergie, cette équation ne peut être résolue analytiquement. Choisissons a = 1.5 fm. La valeur de E peut alors être déterminée numériquement pour la valeur choisie de V_0 . Ici nous allons procéder à l'envers et chercher pour quel V_0 on obtient l'énergie expérimentale du deuton. Pour E = -2.22 MeV, on obtient $V_0 \approx 60$ MeV ce qui donne une idée de l'intensité de la force nucléaire. A titre de comparaison, la répulsion coulombienne de deux protons situés à la distance de 1.5 fm est, dans les mêmes unités, de 1 MeV environ. Remarquons que l'énergie de liaison du deuton est faible par rapport à la valeur de V_0 .

L'interaction nucléaire est quasiment la même entre deux protons ou deux neutrons qu'entre un proton et un neutron, à condition que ces particules soient dans un même état de spin total. Dans un noyau, les propriétés des protons et des neutrons seront donc peu différentes tant que l'interaction coulombienne reste petite devant l'interaction nucléaire. Notons que l'état fondamental du deuton, avec S = 1 et l = 0, possède une fonction d'onde symétrique. Comme les deux particules sont différentes, cela ne pose pas de problème. Pour un système de particules identiques composé de deux neutrons ou de deux protons, cet état est interdit par le principe d'antisymétrisation de Pauli. L'état S = 0 et l = 0 est antisymétrique et est donc permis à deux fermions identiques. Comme l'attraction nucléaire est moins forte dans cet état et est insuffisante pour lier deux nucléons, il n'existe pas d'état lié de deux neutrons ni a fortiori de deux protons.

Chapitre 12

Transitions électromagnétiques

12.1 Emission d'un photon

Considérons un système quantique (atome, molécule, noyau, ...) dans un état lié excité. Dans le formalisme que nous avons vu jusqu'à présent, ce système devrait rester indéfiniment dans cet état. Pourtant, dans la réalité, le système va passer spontanément de cet état initial vers un état final d'énergie inférieure. Si cet état final est lui-même un état excité, le processus recommence jusqu'à ce que le système revienne à son état fondamental. Le passage d'un état lié à un autre doit respecter différentes lois de conservation et en particulier la loi de conservation de l'énergie (§1.5). Un système quantique ne peut changer d'état, et donc d'énergie, que si la différence d'énergie se retrouve sous une autre forme. Le processus que nous allons étudier est celui où cette énergie est emportée par un photon.

Une transition électromagnétique correspond au passage d'un état lié d'un système à un autre état lié avec émission d'un photon. Le photon est la particule associée au champ électromagnétique (§1.3). Un champ électromagnétique affecte les propriétés d'un système de charges. Mais un système de charges génère lui-même un champ. C'est le couplage du système avec son propre champ électromagnétique dû aux différentes charges et moments magnétiques des particules du système qui provoque l'émission du photon et le changement d'état. Le photon a une masse nulle et n'existe donc pas au repos. Il a toujours une vitesse égale à la vitesse de la lumière dans le vide. Plus précisément, la lumière est constituée de photons de masse nulle et se propage à la vitesse commune à toutes les particules de masse nulle (annexe 1.2).

Le photon possède un spin intrinsèque égal à 1. Nous ne décrirons pas la représentation de ce spin, ni ses propriétés qui généralisent celles vues au §8.3. La description du spin du photon est compliquée par le fait que sa masse est nulle. Comme le photon a un spin entier, c'est un boson (§7.7). Le nombre de ces bosons n'est pas conservé. Des photons peuvent donc être créés à partir d'énergie, comme nous l'observons dans la vie courante. Rappelons que le nombre de fermions, lui, doit toujours être conservé.

12.2 Conservation de l'énergie et de l'impulsion

L'émission d'un photon est régie par les lois de conservation de l'impulsion, de l'énergie (§1.5), du moment cinétique et de la parité (§12.3). Elle illustre bien le fonc-



FIGURE 12.1 – Emission d'un photon : conservations de l'impulsion (à gauche) et de l'énergie (à droite).

tionnement de ces lois de conservation. Pour fixer les idées, nous allons supposer que le système quantique considéré est un atome.

Commençons par l'impulsion. L'impulsion totale \vec{P} d'un système ne peut pas changer. L'impulsion \vec{P} n'est pas ici un opérateur mais est une valeur propre (mesurée) d'un tel opérateur. Les autres grandeurs dont il est question dans ce paragraphe ne sont pas non plus des opérateurs. Si l'atome est initialement au repos, son impulsion est nulle,

$$\vec{P} = 0. \tag{12.1}$$

A un certain instant, un photon d'impulsion \vec{p}_{γ} est émis. L'atome "recule" avec une impulsion de recul \vec{p}_r . D'après (12.1), on a

$$\vec{P} = \vec{p}_r + \vec{p}_\gamma = 0. \tag{12.2}$$

L'impulsion \vec{p}_{γ} du photon et l'impulsion \vec{p}_r de recul ont la même norme et des directions opposées (voir la figure 12.1).

L'énergie totale E de l'atome est également conservée. Si nous choisissons l'énergie de masse de l'atome comme zéro des énergies, l'énergie totale est égale à l'énergie d'excitation initiale E_i de l'atome. Après émission d'un photon d'énergie E_{γ} , l'atome possède une énergie cinétique de recul E_r et une énergie d'excitation finale E_f (voir la figure 12.1). La conservation de l'énergie s'écrit donc

$$E = E_i = E_f + E_r + E_{\gamma}.$$
 (12.3)

Le fait que E_r et E_{γ} sont positifs entraîne la condition

$$E_i > E_f. \tag{12.4}$$

L'énergie du photon est reliée à son impulsion par (2.20),

$$E_{\gamma} = p_{\gamma}c. \tag{12.5}$$

Avec (12.2), l'énergie cinétique (non relativiste) de recul vaut

$$E_r = \frac{p_r^2}{2m} = \frac{p_\gamma^2}{2m} = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2},$$
(12.6)

où m est la masse de l'atome. D'après (12.3), l'énergie du photon est inférieure à l'énergie d'excitation E_i qui est beaucoup plus petite que l'énergie de masse mc^2 . On déduit donc de (12.6),

$$E_r \ll E_\gamma. \tag{12.7}$$

Il est donc possible d'exprimer E_{γ} avec une très bonne approximation par

$$E_{\gamma} \approx E_i - E_f. \tag{12.8}$$

La relation (12.8) permet de calculer p_{γ} , p_r et E_r en utilisant (12.5), (12.2) et (12.6).

12.3 Conservation du moment cinétique et de la parité lors de transitions dipolaires électriques

Une autre caractéristique importante des transitions électromagnétiques est que le moment cinétique total des différentes particules avant et après l'émission doit aussi vérifier une loi de conservation. Le nombre quantique de moment cinétique total du système initial doit être égal au nombre quantique de moment cinétique total du système final qui comprend le photon émis.

Initialement, le moment cinétique total J (qui veut toujours dire ici le nombre quantique de moment cinétique) est égal au moment cinétique J_i de l'état initial de l'atome. Après émission du photon, le moment cinétique total n'a pas changé mais il résulte à présent de la composition du moment cinétique final J_f de l'atome et du moment cinétique emporté par le photon. Ce dernier est le moment cinétique *total* du photon et pas seulement son spin. Il peut être interprété comme le moment cinétique total de la "fonction d'onde" du photon ¹ qui décrit l'amplitude de probabilité d'émission dans une direction donnée. Pour un atome, les transitions sont en général des transitions *dipolaires électriques* qui correspondent à un moment cinétique total du photon égal à 1. La situation initiale est

$$J = J_i \tag{12.9}$$

et la situation finale est

$$|J_f - 1| \le J \le J_f + 1, \tag{12.10}$$

en utilisant les relations triangulaires (8.40). Pour relier J_f à J_i , il est plus pratique d'utiliser (8.42) avec (12.9) pour obtenir

$$|J_i - 1| \le J_f \le J_i + 1. \tag{12.11}$$

Le moment cinétique de l'atome peut varier au plus d'une unité lors d'une transition dipolaire.

^{1.} Le photon est une particule relativiste pour laquelle le formalisme que nous avons vu n'est pas valable. La notion de fonction d'onde du photon est ici une image non relativiste qui n'est pas rigoureuse.
La parité totale π du système est aussi conservée. Avant l'émission du photon, la parité π est égale à la parité initiale π_i de l'atome. Un photon dipolaire électrique a une "fonction d'onde" impaire. Après l'émission, la parité du système est égale au produit de la parité finale π_f de l'atome par la parité -1 du photon. La loi de conservation s'écrit donc

$$\pi = \pi_i = -\pi_f. \tag{12.12}$$

La parité de l'atome doit changer lors d'une transition dipolaire électrique.

12.4 Transitions dipolaires dans le spectre de l'hydrogène

Appliquons ces lois de conservation à l'atome d'hydrogène en commençant par négliger le spin de l'électron. Considérons un état initial de l'hydrogène de nombres quantiques n_i , l_i et m_i [éq. (6.68)]. Son énergie est donc $(-1/n_i^2)$ Ryd. Nous nous intéressons à une transition éventuelle vers un état final décrit par n_f , l_f et m_f d'énergie $(-1/n_f^2)$ Ryd. L'énergie du photon est

$$E_{\gamma} = \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$$
 Ryd. (12.13)

Le nombre d'onde k_{γ} du photon est donné par (2.15) et (12.5),

$$k_{\gamma} = \frac{p_{\gamma}}{\hbar} = \frac{E_{\gamma}}{\hbar c}.$$
(12.14)

La longueur d'onde correspondante $\lambda_{\gamma} = 2\pi/k_{\gamma}$ vérifie la relation (2.4),

$$\frac{1}{\lambda_{\gamma}} = \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) \frac{\text{Ryd}}{hc}.$$
(12.15)

La constante de Rydberg R de la formule (2.4) n'est donc rien d'autre que Ryd/hc.

Appliquons les règles de sélection vues au paragraphe précédent. Le moment cinétique est ici le moment cinétique orbital l. La règle (12.11) donne

$$\begin{cases} l_f = 1 & \text{si } l_i = 0, \\ l_f = l_i - 1, \ l_i \text{ ou } l_i + 1 & \text{si } l_i > 0. \end{cases}$$
(12.16)

La parité d'un état est donnée par l'équation (6E.5),

$$\pi = (-1)^l. \tag{12.17}$$

La loi de conservation (12.12) devient

$$(-1)^{l_i} = (-1)^{l_f+1}.$$
(12.18)

Combinée avec (12.16), cette relation donne

$$l_f = |l_i - 1| \text{ ou } l_i + 1. \tag{12.19}$$



FIGURE 12.2 – Transitions dipolaires électriques dans le spectre de l'atome d'hydrogène.

Le moment cinétique orbital doit changer d'une unité exactement lors d'une transition.

Les transitions dipolaires électriques permises par la règle (12.19) dans le spectre de l'atome d'hydrogène sont représentées sur la figure 12.2. Le nom de Lyman est associé aux transitions vers l'état fondamental n = 1 (en trait plein sur la figure 12.2). La première de ces transitions (depuis le niveau 2p) est appelée α , la deuxième (depuis le niveau 3p) est appelée β , et ainsi de suite. Les rayonnements émis sont situés dans le domaine ultraviolet. Les raies correspondant à ces transitions sont représentées sur la figure 2.2. Les transitions vers les niveaux n = 2 (en longs tirets sur la figure 12.2) portent le nom de Balmer et sont situées en partie dans le domaine visible (voir la figure 2.1), celles vers les niveaux n = 3 (en pointillés sur la figure 12.2) portent le nom de Paschen, etc... Les lettres α , β , γ , ... caractérisent les transitions par longueurs d'onde décroissantes.

Lorsque le spin de l'électron est pris en compte, le moment cinétique total de l'atome d'hydrogène devient $j = |l \pm 1/2|$ [éq. (8.46)]. Les transitions dipolaires électriques possibles doivent vérifier simultanément les conditions (12.11) pour j, c'est-à-dire

$$j_f = |j_i - 1|, \ j_i \text{ ou } j_i + 1,$$
 (12.20)

et (12.19) pour l. On remarque que $l_f = l_i$ est interdit mais que $j_f = j_i$ est possible. La parité $(-1)^l$ change toujours lors de ces transitions.

12.5 Probabilités de transition par unité de temps

La grandeur mesurable qui caractérise la transition est une probabilité de transition par unité de temps. Appelons N(t) le nombre d'atomes dans l'état initial i à l'instant t. Ce nombre décroît avec t. Sur un court intervalle de temps Δt , le nombre d'atomes qui quittent cet état est $-\Delta N = N(t) - N(t + \Delta t) > 0$. La probabilité de transition par unité de temps est définie par

$$W = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{-\Delta N}{N\Delta t}.$$
(12.21)

C'est donc une grandeur qui a les dimensions de l'inverse d'un temps et qui donne la fraction des atomes dans l'état initial qui vont émettre un photon par unité de temps. La fraction $|\Delta N|/N$ d'états qui se sont désexcités pendant un court intervalle de temps Δt est donnée par le produit de W par Δt .

Des atomes qui sont préparés au même instant dans le même état initial ne vont en général pas se désexciter au même moment. La physique quantique ne peut pas prédire quand un atome donné va se désexciter. Par contre, elle peut prédire la probabilité pour que ces atomes se désexcitent pendant un intervalle de temps donné, c'est-à-dire le nombre moyen d'atomes qui vont se désexciter pendant cet intervalle de temps. Cette prédiction est en excellent accord avec les expériences.

Les probabilités de transition par unité de temps peuvent être calculées à partir des fonctions d'onde de l'état initial et de l'état final du système. Ce calcul est beaucoup moins difficile que la détermination de ces fonctions d'onde mais sa justification dépasse de loin le cadre de ce cours.

Dans le cas d'un atome d'hydrogène, un exemple de probabilité de transition par unité de temps est donné par la formule (12A.1) de l'annexe 12A. Nous pouvons en déduire l'ordre de grandeur de W. Par analogie avec (7.30), nous pouvons nous attendre à ce que les intégrales dans (12A.1) soient de l'ordre de grandeur du rayon de Bohr a_0 . L'ordre de grandeur de W est donc

$$W \sim \alpha k_{\gamma}^3 c a_0^2, \tag{12.22}$$

où α est la constante de structure fine définie par (8.54). Comme l'énergie E_{γ} est au maximum de 1 Rydberg, on obtient

$$W \sim \alpha \left(\frac{a_0 \text{Ryd}}{\hbar c}\right)^3 \frac{c}{a_0} = \frac{1}{8} \alpha^4 \frac{c}{a_0} \approx 2 \times 10^9 \text{ s}^{-1}.$$
 (12.23)

Bien entendu la valeur précise de W peut varier fortement avec la transition considérée. En particulier, les transitions entre états de Rydberg (§7.5) font intervenir des différences d'énergies plus petites que le Rydberg de plusieurs ordres de grandeur. Comme la différence d'énergies apparaît à la puissance trois dans (12.22), les transitions entre ces états sont beaucoup plus rares que l'ordre de grandeur (12.23).

Jusqu'à présent, la probabilité de transition par unité de temps se rapporte à une transition précise à partir du niveau initial i. Souvent, plusieurs transitions sont possibles à partir de ce niveau, vers différents niveaux finals f. Si un atome est dans un certain niveau initial i, la probabilité *totale* de transition par unité de temps à partir de ce niveau est donnée par

$$W = \sum_{f} W_{i \to f}.$$
 (12.24)

où nous sous-entendons l'indice i. C'est cette grandeur-là qui permet de calculer les durées de vie moyennes et les largeurs de raies dans les paragraphes suivants.

12.6 Durées de vie

La grandeur qui est directement fournie par la mécanique quantique est la probabilité de transition par unité de temps. Il existe cependant d'autres grandeurs physiques plus intuitives qui lui sont reliées.

En remplaçant Δt par dt et ΔN par dN dans (12.21), on obtient l'équation différentielle du premier ordre

$$\frac{dN}{dt} = -NW. \tag{12.25}$$

Le nombre d'atomes dans l'état i diminue donc au cours du temps selon la loi de décroissance exponentielle

$$N(t) = N_0 e^{-Wt}, (12.26)$$

où $N_0 = N(0)$ est le nombre d'atomes dans l'état *i* à l'instant initial t = 0. La formule (12.26) peut aussi être établie à partir d'une résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps.

La durée de vie moyenne τ d'un état est calculée à partir de (12.26) avec la définition habituelle d'une valeur moyenne

$$\tau = \frac{\int_0^\infty t \, N(t) \, dt}{\int_0^\infty N(t) \, dt} = \frac{1}{W} \tag{12.27}$$

en utilisant (12A.2). On peut aussi définir la demi-vie $t_{1/2}$ de l'état initial par

$$N(t_{1/2}) = \frac{1}{2}N_0 \tag{12.28}$$

ce qui donne

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{W} = \tau \ln 2. \tag{12.29}$$

C'est le temps après lequel la moitié des atomes se sont désexcités. Il importe de ne pas confondre durée de vie (moyenne) et demi-vie qui sont des grandeurs différentes reliées par (12.29).

12.7 Largeurs de niveaux

Une étude rigoureuse de l'équation de Schrödinger dépendant du temps décrivant l'interaction d'un système avec le champ électromagnétique induit par les particules chargées permet de montrer que l'instabilité du système affecte l'énergie des états. Au lieu d'avoir une énergie précise, les états dont la durée de vie est finie possèdent une distribution d'énergies possibles autour d'une certaine énergie moyenne. Chaque état possède une *largeur naturelle*,

La distribution donne la probabilité pour que l'état ait une certaine énergie. La largeur de niveau Γ d'un état est par définition la largeur de cette distribution à la moitié de la valeur maximum. Elle est reliée à la durée de vie τ ou à la probabilité W de transition par unité de temps par la formule

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} = \hbar W. \tag{12.30}$$



FIGURE 12.3 – Profil d'une raie de largeur Γ_{γ} centrée autour de l'énergie moyenne E_{γ} .

Cette importante formule, que nous admettons ici sans démonstration, fournit une grandeur Γ qui a bien les dimensions d'une énergie.

On interprète souvent la relation (12.30) comme une manifestation d'une relation d'incertitude temps-énergie. Une mesure de durée Δt ne peut donner une valeur de l'énergie qu'avec une précision ΔE . Les grandeurs ΔE et Δt sont reliées par

$$\Delta E \ \Delta t \gtrsim \hbar. \tag{12.31}$$

Bien que la relation (12.30) entre Γ et τ aît la même structure, c'est une véritable égalité et non une relation approchée comme (12.31).

A cause des largeurs de niveau, la mesure de la longueur d'onde d'une transition entre deux niveaux ne donne pas un résultat unique mais une distribution de valeurs qui dépendent des largeurs des deux états considérés, l'état initial et l'état final. Les photons émis n'ont pas tous exactement la même énergie mais une distribution d'énergies dont la largeur Γ_{γ} est appelée *largeur de raie*. Une distribution d'énergies de photons (ou *profil de raie*) de largeur Γ_{γ} autour d'une énergie moyenne E_{γ} est représentée sur la figure (12.3).

Annexe 12A: Probabilités de transition par unité de temps dans le spectre de l'hydrogène

Dans cette annexe, nous donnons sans démonstration les expressions des probabilités par unité de temps de passage d'un état du spectre de l'hydrogène à un autre. Considérons un état initial de l'hydrogène dont la fonction d'onde est $\psi_{n_i l_i m_i}(\vec{r})$ [éq. (6.68)]. Nous nous intéressons à une transition éventuelle vers un état final décrit par $\psi_{n_j l_j m_f}(\vec{r})$. La grandeur qui caractérise la transition est une probabilité de transition par unité de temps [éq. (12.21)] donnée par

$$W_{n_i l_i \to n_f l_f} = \frac{4}{3} \alpha k_\gamma^3 c \; \frac{\max(l_i, l_f)}{2l_i + 1} \left(\int_0^\infty R_{n_f l_f}(r) R_{n_i l_i}(r) r^3 dr \right)^2 \tag{12A.1}$$

où apparaissent les fonctions radiales initiale et finale.

La détermination de la probabilité de transition par unité de temps se réduit au calcul d'une intégrale radiale. Pour la calculer, on utilise les formes explicites (6.69) ou (6.72) et l'intégrale eulérienne

$$\int_0^\infty e^{-ar} r^n dr = \frac{\Gamma(n+1)}{a^{n+1}} = \frac{n!}{a^{n+1}}.$$
 (12A.2)

Par exemple, la probabilité de transition de l'état 2p vers l'état fondamental 1s est donnée par

$$W_{2p \to 1s} = \frac{2^8}{3^8} \alpha^4 \frac{c}{a_0} \approx 0.6 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$
(12A.3)

avec $E_{\gamma} = \frac{3}{4}$ Ryd ≈ 10.2 eV et $\lambda_{\gamma} = 2\pi/k_{\gamma} \approx 121.6$ nm. La transition $2p \to 1s$ est appelée Lyman α . Elle est située dans l'ultraviolet (voir la figure 2.2).

A titre d'exemple, considérons les durées de vie et les largeurs de quelques niveaux de l'atome d'hydrogène. L'état fondamental ne peut pas se désexciter. Il est donc stable : sa durée de vie est infinie et sa largeur est nulle. Dans la couche n = 2, Les transitions dipolaires électriques sont impossibles à partir de l'état 2s. Sa durée de vie devrait aussi être infinie, quand l'atome d'hydrogène est suffisamment isolé pour ne pas être influencé par d'autres systèmes. Ce n'est cependant pas le cas car cet état peut se désexciter d'une façon assez étonnante, c'est-à-dire en émettant *deux* photons *simultanément*. Sa durée de vie peut être calculée de façon très compliquée et vaut

$$\tau_{2s} \approx 0.12 \text{ s}, \tag{12A.4}$$

ce qui est énorme devant l'ordre de grandeur de 10^{-10} s obtenu à partir de (12.23) et (12.27). Sa largeur est donc

$$\Gamma_{2s} \approx 5 \times 10^{-15} \text{ eV}, \qquad (12A.5)$$

ce qui est beaucoup trop petit pour être mesuré. La durée de vie de l'état 2p est d'après (12A.3),

$$\tau_{2p} \approx 1.6 \times 10^{-10} \text{ s}$$
 (12A.6)

et sa largeur est

$$\Gamma_{2p} \approx 4 \times 10^{-6} \text{ eV.}$$
(12A.7)

Cette largeur est plus petite que l'écart entre les niveaux p1/2 et p3/2 dû à la structure fine [éq. (8.60)]. Par contre, elle est du même ordre de grandeur que le déplacement de Lamb [éq. (8.61)] ou que la structure hyperfine de ce niveau. La mesure de ces dernières grandeurs est donc rendue plus compliquée par les largeurs naturelles des niveaux.

Dans le cas des états très excités appelés états de Rydberg (§7.5), les différences d'énergies sont très petites et les durées de vie sont donc très longues ce qui permet d'étudier ces états expérimentalement.

Deuxième partie Physique statistique

Chapitre 13

Principes de la physique statistique

13.1 Introduction

Le but de la mécanique statistique est de décrire les propriétés de systèmes macroscopiques à partir des propriétés des systèmes microscopiques de particules qui les constituent. Cette théorie fournit ainsi un fondement microscopique à des théories macroscopiques déduites de l'expérience, comme la thermodynamique. Cependant, le passage de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique ne peut se faire de façon exacte. Des approximations simplificatrices sont nécessaires. Ces approximations sont non seulement indispensables pour que les calculs soient faisables mais aussi parce qu'il n'est pas imaginable de décrire le comportement détaillé de chacune des particules qui constituent un corps macroscopique.

Comme la physique statistique étudie la relation entre deux niveaux de la matière qui sont de dimensions très différentes, elle dépend de la description choisie au niveau microscopique. Historiquement, la physique statistique est antérieure à la physique quantique. Initialement, la physique statistique était donc basée sur une description classique du mouvement des particules.

Les premiers résultats fondamentaux ont été établis au dix-neuvième siècle. James Clerk Maxwell découvre en 1859 la loi de distribution des vitesses (§15.3), avant ses travaux célèbres sur l'électromagnétisme. Ludwig Boltzmann établit en 1872 son équation fondamentale et introduit en 1877 la définition statistique de l'entropie (§13.6). Josiah Willard Gibbs développe les fondements de la théorie vers la fin du dix-neuvième siècle (§16.1). D'importantes contributions sont faites par Einstein au début du vingtième siècle, avec en particulier une explication du mouvement brownien en 1905 et la prédiction de l'émission induite en 1916 (§16.6).

Bien que basée sur une description classique du mouvement des particules, la physique statistique a obtenu de grands succès en expliquant un certain nombre de propriétés macroscopiques de la matière (§15.2). Elle a aussi rencontré de sérieux problèmes (§16.5) et paradoxes (§16.1) qui ont été résolus naturellement lors de l'apparition de la physique quantique. Les méthodes de la physique statistique ont pu être adaptées assez simplement à cette nouvelle description de la physique microscopique. La physique quantique a même permis d'éliminer certaines hypothèses assez artificielles et certains paramètres qui étaient nécessaires quand la physique classique était utilisée.

13.2 Idées fondamentales

Le passage des propriétés microscopiques aux propriétés macroscopiques est basé sur quelques idées fondamentales. Les idées de base de la physique statistique sont de natures assez différentes les unes des autres mais jouent toutes un rôle essentiel. Nous pouvons les énoncer de la façon suivante.

(1) La physique statistique concerne des systèmes macroscopiques constitués d'un *très* grand nombre de systèmes microscopiques.

(2) Les équations de la physique quantique décrivent les systèmes microscopiques mais elles peuvent être utilisées sous une forme simplifiée.

(3) Les lois de conservation (§1.5) sont respectées.

(4) Les propriétés sont obtenues par des moyennes sur un ensemble statistique.

Grand nombre de particules.

La première idée est que la physique statistique concerne des nombres gigantesques de particules. Un ordre de grandeur typique est donné par le *nombre d'Avogadro*,

$$N_A \approx 6.022 \times 10^{23},$$
 (13.1)

qui donne le nombre de molécules dans une mole de matière. La définition de la mole est liée à une unité macroscopique de masse (le gramme) dont le choix est purement conventionnel et dû à des raisons historiques. Le nombre N_A n'est donc pas une constante universelle de la physique mais il donne une bonne idée des nombres que l'on rencontre en physique statistique. Ces nombres sont tellement grands que l'on peut faire des approximations très précises en négligeant tous les nombres qui ne sont pas du même ordre de grandeur. Par exemple, devant N_A , on peut négliger sans problème 1, ln N_A ou $\sqrt{N_A}$ (voir l'annexe 13A).

Traitement simplifié de la physique quantique

Les propriétés des systèmes microscopiques qui constituent le système macroscopique étudié sont décrites par les équations de la physique quantique. En particulier, il faut tenir compte de l'*indiscernabilité* des particules identiques (§7.7) ou des systèmes de particules identiques (§16.2). En effet, un système constitué d'un très grand nombre de particules contient inévitablement des systèmes de particules identiques.

Le passage de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique doit respecter les lois de la physique quantique mais le fait que le nombre de particules concernées est immensément grand implique que tous les détails de la description microscopique ne doivent pas nécessairement être pris en compte. Il arrive même qu'une description classique soit suffisante (complétée éventuellement par certaines corrections, voir le §16.1).

On pourrait imaginer de traiter un système macroscopique de façon quantique au moyen d'une équation de Schrödinger qui tiendrait compte de toutes les particules présentes. Ce traitement n'est pas possible ni même souhaitable pour plusieurs raisons. D'une part, il n'est en général pas possible de délimiter avec précision un système macrocopique ni de négliger ses interactions avec l'environnement (voir l'annexe 4D). D'autre part, il n'est pas non plus possible de caractériser avec suffisamment de précision l'état initial de ce système pour pouvoir suivre son évolution au moyen de l'équation de Schrödinger. Cet état initial n'est en général connu qu'au travers de quelques mesures de grandeurs macroscopiques. Il est illusoire de vouloir connaître sa fonction d'onde exacte à un instant donné, ce qui nécessiterait des mesures sur les propriétés individuelles de toutes les particules présentes dans le système.

Lois de conservation

Une idée de base importante est qu'il existe un certain nombre de propriétés fondamentales du niveau microscopique qui doivent rester vérifiées au niveau macroscopique pour que les résultats obtenus soient raisonnables. Ces propriétés cruciales sont des *lois de conservation* comme la conservation de l'énergie (§1.5) et la conservation du nombre de particules de certains types.

Ensemble statistique

La physique statistique s'intéresse principalement à des propriétés globales des systèmes, comme l'entropie ou la chaleur spécifique. Ces grandeurs sont calculées à partir de moyennes sur un *ensemble statistique*, c'est-à-dire un ensemble fictif constitué d'un très grand nombre de systèmes identiques au système étudié.

Ces moyennes sont basées sur les propriétés microscopiques des atomes ou molécules qui constituent ces systèmes et sont effectuées avec des approximations dont la précision est excellente vu le très grand nombre de particules concernées. Il existe d'ailleurs souvent plusieurs méthodes de calcul différentes qui donnent les mêmes résultats au premier ordre même si elles diffèrent sur de minuscules corrections d'ordre supérieur.

13.3 États d'un système macroscopique

Dans ce paragraphe, nous allons commencer par définir la notion de système avant de considérer l'état de ces systèmes selon différents points de vue. Les systèmes auxquels nous nous intéressons dans la suite sont toujours macroscopiques. Ils sont constitués d'un grand nombre de particules (atomes, molécules) dont nous ne connaîtrons jamais exactement certaines propriétés individuelles comme la vitesse de chaque particule. Par contre, nous pouvons connaître des propriétés moyennes comme la vitesse moyenne. Il est important de réaliser que toutes les particules du système n'ont pas la même vitesse mais au contraire une distribution de vitesses autour de la moyenne obtenue (§15.3).

Un système est *isolé* quand il ne peut échanger ni énergie, ni particules avec son environnement. D'après les lois de conservation, l'énergie de ce système est donc fixe. Nous verrons cependant plus loin (§13.5) que cette énergie n'est pas parfaitement connue. Il en est de même du nombre de particules de chaque type qui ne peut varier dans ce système¹ mais qui est imparfaitement connu. Un système est *fermé* quand il ne peut pas échanger de particules avec son environnement mais qu'il peut échanger de l'énergie.

Les variables qui caractérisent l'état macroscopique du système sont appelées des fonctions d'état ou *variables d'état*. Toutes les variables d'état ne sont pas indépendantes. Les relations qui existent entre elles sont des *équations d'état*. Les variables thermodynamiques se subdivisent en deux catégories : extensives et intensives.

^{1.} Il s'agit ici du nombre d'atomes et de molécules, c'est-à-dire de "particules" constituées de protons, de neutrons et d'électrons. Par contre, le nombre de photons n'est pas fixé (§7.7 et 16.4).

Une variable *extensive* est proportionnelle au nombre de particules contenues dans le système. Si l'on divise un système à l'équilibre en deux parties, la somme des valeurs d'une variable extensive pour les deux systèmes partiels est égale à l'ancienne valeur de cette variable pour le système initial. Le nombre de particules, l'énergie et le volume sont des variables extensives. Une variable *intensive* est indépendante du nombre de particules contenues dans le système. Elle ne varie pas lorsqu'un système à l'équilibre est divisé. La pression et la température sont des variables intensives.

Nous allons distinguer différentes définitions de l'état d'un système, selon que nous le considérons d'un point de vue macroscopique ou d'un point de vue microscopique. Insistons sur le fait qu'il s'agit dans chaque cas du même système et que ce système est macroscopique.

Etat macroscopique

Un état macroscopique ou *macroétat* d'un système isolé est caractérisé par la donnée des grandeurs physiques mesurables à l'échelle macroscopique sur ce système.

L'étude de ses propriétés est l'objet de la thermodynamique. La connaissance de l'état macroscopique ne nous fournit pas d'informations sur ce qu'il se passe au niveau microscopique. Par contre, une connaissance (même limitée) des propriétés microscopiques permet de mieux comprendre les propriétés macroscopiques et en particulier les lois de la thermodynamique.

État microscopique

Un état microscopique ou *microétat* d'un système isolé est caractérisé par une fonction d'onde de ce système. Ces fonctions d'onde appartiennent à un espace de Hilbert, comme vu dans la partie physique quantique de ce cours. En mécanique classique, l'état du système est défini dans l'espace des phases (position et impulsion de chaque particule). Dans un cas comme dans l'autre, l'évolution de l'état est en principe régi par des équations déterministes et réversibles (l'équation de Schrödinger dans le cas quantique, les équations de Newton ou de Hamilton dans le cas classique), qui correspondent à une trajectoire unique dans l'espace des états.

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, les systèmes macroscopiques peuvent rarement être considérés comme parfaitement isolés et nous nous contenterons donc d'une description approchée des états microscopiques. Dans cette description, nous souhaitons connaître la façon dont les particules sont réparties en fonction des différents nombres quantiques de ces fonctions d'onde approchées, et l'énergie totale correspondante.

État accessible

Un *état accessible* est un état microscopique qui est compatible avec les propriétés macroscopiques du système, comme son nombre de particules et son énergie totale.

Parmi les états microscopiques approchés possibles, tous ne sont pas intéressants pour étudier un état macroscopique donné d'un système isolé. Seuls les états accessibles doivent être pris en compte pour étudier les propriétés du système macroscopique considéré.

13.4 Équilibre thermodynamique

Un système isolé est à l'équilibre thermodynamique si les propriétés macroscopiques de ce système ne dépendent pas du temps (son macroétat ne dépend pas du temps). Elles dépendent alors d'un petit nombre de variables thermodynamiques comme la température, le volume ou la pression, mais pas de la manière dont le système est arrivé à cet état d'équilibre. L'histoire de la préparation de l'état du système est oubliée. Le fait que le système soit à l'équilibre thermodynamique à l'échelle macroscopique ne veut pas dire que ses propriétés microscopiques ne varient pas (§15.3); simplement, on renonce à l'étude détaillée de ces propriétés.

Un des domaines de recherche très importants à l'heure actuelle en physique statistique est l'étude des systèmes hors d'équilibre, en particulier l'étude de l'irréversibilité, du chaos, et des structures que peut engendrer ce chaos. Ces recherches passionnantes, dont les plus révolutionnaires vont jusqu'à redéfinir la notion même de temps, sortent du cadre de ce cours qui est, lui, limité à l'étude des systèmes en équilibre thermodynamique.

13.5 Postulat fondamental de la physique statistique

Comme la physique quantique (chapitre 4), la physique statistique est basée sur des hypothèses fondamentales appelées postulats. Nous nous intéressons dans ce paragraphe à un système isolé à l'équilibre, dont ni l'énergie, ni les autres propriétés macroscopiques ne peuvent varier. Les microétats que nous allons considérer pour ce système doivent donc être des états accessibles. Cependant, nous ne pouvons supposer que le système est dans un état accessible bien précis. Le système pourrait rester indéfiniment dans un état quantique stationnaire *exact* s'il était possible de l'y placer à un certain instant. Les états accessibles ne sont que des approximations simplifiées de ces états quantiques exacts et le système ne peut rester indéfiniment dans aucun d'entre eux. On peut par contre imaginer que le système est décrit par un certain *mélange* de ces états accessibles. On voit bien ici que l'on utilise seulement une approximation assez simple de la physique quantique.

La physique statistique est basée sur le postulat suivant.

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

Ce postulat contient une hypothèse très simple. A l'équilibre, le système peut se trouver dans n'importe lequel des états accessibles et rien ne privilégie a priori un de ces états par rapport aux autres. Il est donc naturel de considérer que les probabilités de trouver le système dans chacun de ces états sont toutes égales.

Pour appliquer ce postulat, on considère un ensemble statistique (fictif) constitué d'un très grand nombre de copies identiques du système isolé, possédant toutes la même énergie. Cet ensemble est appelé *ensemble microcanonique*. Chacun des systèmes de l'ensemble est dans un état accessible différent. Comme tous les états accessibles sont équiprobables, ils sont tous représentés dans cet ensemble. Les propriétés du système macroscopique seront proches des propriétés que l'on rencontre le plus souvent dans l'ensemble microcanonique. Ces propriétés les plus probables des copies du système peuvent être déduites d'un calcul classique de probabilités. Elles peuvent aussi être déduites en considérant la *moyenne* des propriétés des copies. Ce postulat explique l'appellation de "physique statistique". On interprète les propriétés observées comme étant celles qui ont le plus de chances de se produire. A cause du très grand nombre de particules d'un système macroscopique, il est extrêmement probable qu'un système isolé donné aura les propriétés (ou plutôt des propriétés extraordinairement proches) des valeurs moyennes de l'ensemble (voir l'annexe 13D).

Si les probabilités des différents états accessibles ne sont pas toutes égales, le postulat implique que le système n'est pas à l'équilibre. Il doit donc évoluer. On peut s'attendre à ce que le système évolue vers l'équilibre. Le temps nécessaire pour qu'un système atteigne l'équilibre est appelé *temps de relaxation*. Si par contre le système est à l'équilibre, on peut montrer qu'il n'évolue plus.

La validité du postulat fondamental est vérifiée en calculant les propriétés de divers systèmes physiques et en comparant les résultats obtenus à l'expérience. Si l'ensemble des résultats est confirmé par l'expérience, on peut considérer raisonnablement que le postulat est valable. Remarquons cependant une grande différence avec les postulats de la physique quantique. Ces derniers peuvent en principe être testés directement et avec grande précision par des expériences. Le postulat ci-dessus est au contraire basé sur une approximation, la notion d'état accessible, et ne se prête qu'à des vérifications indirectes faisant suite à des calculs théoriques.

13.6 Postulat de l'entropie

La notion d'état accessible tient compte de l'existence d'une ou de plusieurs contraintes imposées au système. Pour simplifier les notations, nous allons nous concentrer sur une seule contrainte, la plus importante : la conservation de l'énergie du système isolé. Lorsque cette énergie macroscopique est fixée, il existe encore un nombre énorme de façons différentes de réaliser un état accessible. La somme des énergies des particules microscopiques qui constituent le système est fixée mais l'énergie totale peut se répartir sur ces particules de très nombreuses manières différentes.

Comme il n'est pas possible de mesurer l'énergie d'un système avec une précision parfaite, nous allons supposer que cette énergie est comprise entre E et $E + \delta E$. La valeur δE correspond par exemple à la précision de l'appareil de mesure utilisé. En général, on peut choisir δE de façon à vérifier les inégalités (voir la figure 13.1)

$$E \gg \delta E \gg \Delta E,$$
 (13.2)

où ΔE est l'écart moyen entre deux niveaux d'énergie voisins de microétats du système. Cet écart ΔE est de l'ordre de grandeur des énergies rencontrées en physique quantique pour des systèmes microscopiques dans des états faiblement excités. Selon les cas, il est de l'ordre de grandeur de l'électronvolt ou même d'un sous-multiple de l'électronvolt, c'est-à-dire nettement plus petit que l'erreur sur la mesure de l'énergie d'un système macroscopique pour lequel le joule est l'unité d'énergie appropriée.

Bien sûr, l'énergie d'un système parfaitement isolé a une valeur précise, même si nous ne pouvons pas la déterminer. Cependant, des systèmes dont l'énergie ne diffère



FIGURE 13.1 – Définitions de l'écart ΔE entre les énergies de deux états microscopiques successifs et de l'imprécision δE sur l'énergie d'un état macroscopique (les proportions réelles ne sont pas respectées : ΔE devrait être encore beaucoup plus petit que δE).

pas de plus de δE auront quasiment les mêmes propriétés. L'hypothèse (13.2) nous évite de devoir rechercher les énergies exactes de ces systèmes, ce qui en fait est impossible. Elle va nous permettre de travailler avec des approximations suffisamment simples et de traiter tous ces systèmes proches avec la même précision.

Appelons $\Omega(E)$ le nombre de microétats accessibles, dont l'énergie est comprise entre E et $E + \delta E$. A cause de la deuxième inégalité (13.2), ce nombre est extrêmement grand comme nous le vérifierons ci-dessous [éq. (13.8)]. D'après le postulat fondamental, tous les états accessibles sont équiprobables. Avec cette hypothèse, nous pouvons calculer diverses propriétés mesurables du système en effectuant une moyenne sur les propriétés de tous les états accessibles d'un ensemble microcanonique. Par l'intermédiaire du postulat, nous supposons que ces propriétés moyennes correspondent aux propriétés observées du système macroscopique.

Imaginons un système isolé qui n'est pas à l'équilibre. D'après la deuxième loi de la thermodynamique, il va évoluer spontanément vers un état d'équilibre en maximisant une certaine fonction d'état appelée *entropie*. Cette dénomination a été introduite par Rudolf Clausius en 1865. Dans l'interprétation statistique, le système va évoluer vers un macroétat pour lequel les états accessibles ont tous la même probabilité. A l'équilibre, nous pouvons donc nous attendre à l'existence d'une relation entre l'entropie et cette probabilité.

Le deuxième postulat de la physique statistique, dû a Boltzmann, relie l'entropie du système à la probabilité que ce système soit dans un état accessible quelconque et donc à l'inverse de cette probabilité, le nombre d'états accessibles.

Postulat de l'entropie : L'entropie S d'un système isolé à l'équilibre est proportionnelle au logarithme du nom-



FIGURE 13.2 – Entropie et nombre d'états accessibles lors d'une division d'un système en deux parties.

bre Ω d'états accessibles,

$$S = k_{\rm B} \ln \Omega, \tag{13.3}$$

où $k_{\rm B}$ est la constante de Boltzmann.

La forme de la relation (13.3) implique que S est une grandeur extensive, comme c'est le cas de l'entropie en thermodynamique. En effet, si un système est partagé en deux parties (voir la figure 13.2), le nombre d'états accessibles du système complet est égal au nombre de paires d'états accessibles des systèmes partiels. C'est donc le produit des nombres d'états accessibles de ces systèmes partiels,

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2. \tag{13.4}$$

Avec la définition (13.3), on a bien

$$S = S_1 + S_2. (13.5)$$

On démontre d'ailleurs dans l'annexe 13B que le logarithme est la seule fonction de Ω menant à la propriété d'extensivité de l'entropie.

La constante $k_{\rm B}$ vaut

$$k_{\rm B} \approx 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K} \approx 8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}.$$
 (13.6)

Elle a été introduite explicitement pour la première fois par Planck en 1900. On la note en général k mais nous utilisons la notation $k_{\rm B}$ pour éviter toute confusion avec le nombre d'onde. Bien qu'elle joue un rôle très important en pratique, la constante $k_{\rm B}$ n'est pas une constante physique universelle comme \hbar , c ou e. Alors que ces dernières ont un sens physique précis, indépendamment de tout système d'unités, la constante de Boltzmann est seulement le facteur de proportionnalité qui relie ln Ω à la définition traditionnelle de l'entropie. Cette définition dépend des choix conventionnels d'unités d'énergie et de température. Néanmoins, pour un système d'unités donné, la constante (13.6) joue un rôle essentiel pour relier les grandeurs microscopiques et macroscopiques. La définition (13.3) n'est pas indépendante de la valeur choisie pour δE . En effet, comme l'intervalle d'énergies δE est petit, Ω est proportionnel à δE et l'entropie Sest donc définie à une constante additive près. Cette dépendance est sans importance pratique puisque l'on mesure toujours des différences d'entropie. De plus, une modification de δE d'un facteur 10 par exemple ne modifie S que d'une quantité 2.3 $k_{\rm B}$ qui est très petite devant une entropie macroscopique.

La relation (13.3) peut être inversée et donne

$$\Omega = e^{S/k_{\rm B}}.\tag{13.7}$$

Comme l'entropie est une grandeur extensive, elle est proportionnelle au nombre N de particules constituant le système macroscopique. On en déduit

$$\Omega = e^{N(S^{(1)}/k_{\rm B})},\tag{13.8}$$

où $S^{(1)}$ est l'entropie par particule, qui est une grandeur positive du même ordre de grandeur que $k_{\rm B}$ [voir l'équation (16.7) par exemple], ce qui conduit à des valeurs gigantesques de Ω quand N est de l'ordre de grandeur du nombre d'Avogadro.

La valeur élevée de Ω fait que les calculs où ce nombre intervient peuvent être effectués avec certaines approximations assez simples (voir l'annexe 13A). Le fait de disposer d'une définition microscopique de l'entropie permet de calculer avec la physique statistique les différentes grandeurs qui interviennent en thermodynamique. Quelques formules de thermodynamique sont rappelées dans l'annexe 13C.

Tant qu'un système est isolé, son énergie ne peut pas varier et le calcul de Ω se réduit à la recherche de la dégénérescence d'états d'énergie fixée avec une précision δE . Les propriétés moyennes de ces états sont liées à cette dégénérescence. Les propriétés statistiques de l'ensemble microcanonique fournissent une description d'un système macroscopique isolé réel.

13.7 La température

La thermodynamique définit la *température absolue* (que nous appellerons simplement *température*) à partir de l'entropie par la relation [éq. (13C.3)],

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N},\tag{13.9}$$

où U est l'énergie interne du système (voir l'annexe 13C). La dérivée partielle est calculée à volume V et nombre de particules N constants. En utilisant l'équation (13.3), on obtient donc la définition statistique de la température,

$$\frac{1}{k_{\rm B}T} = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial U}\right)_{V,N}.$$
(13.10)

Dans cette définition, on voit que c'est la grandeur $k_{\rm B}T$ qui a un sens physique plutôt que $k_{\rm B}$ et T pris séparément. Cette grandeur a les dimensions d'une énergie. Il est utile de connaître la température correspondant à une unité d'énergie unité typique de la physique atomique,

$$11604 \text{ K} \longleftrightarrow 1 \text{ eV}. \tag{13.11}$$

Cette relation est obtenue en inversant (13.6). Pour la température "ambiante" typique T = 300 K, l'énergie $k_{\rm B}T$ vaut environ 0.026 eV.

La définition (13.10) est purement théorique pour un système réellement isolé puisque son énergie ne peut pas varier. Par contre, pour un système fermé (§13.3), qui peut échanger de l'énergie avec son environnement mais dont toutes ses autres propriétés (nombre de particules, volume...) sont fixes, l'entropie peut varier avec l'énergie et la notion de température prend tout son sens. Vérifions sur un exemple simple que cette définition statistique mène aux propriétés habituelles de la température.

Considérons deux systèmes fermés A et B en *contact thermique*, c'est-à-dire un contact tel qu'ils peuvent échanger de l'énergie (voir la figure 13.3). Le nombre d'états accessibles du système A est $\Omega_A(U_A)$ où U_A est l'énergie interne du système A. De



FIGURE 13.3 – Système isolé A + B constitué de deux systèmes fermés A et B en contact thermique. Les énergies internes de ces systèmes sont respectivement U_A et U_B et leurs nombre d'états accessibles sont respectivement Ω_A et Ω_B .

même, le nombre d'états accessibles du système B est $\Omega_B(U_B)$ où U_B est l'énergie interne du système B. Lorsque les deux systèmes sont mis en contact thermique, les énergies U_A et U_B peuvent varier mais l'énergie totale

$$U_T = U_A + U_B \tag{13.12}$$

est une constante. Pour une énergie U_A fixée, le nombre d'états accessibles du système global A + B est égal au produit de $\Omega_A(U_A)$ et de $\Omega_B(U_B)$. Considérons ce nombre comme une fonction de U_A ,

$$\Omega(U_A) = \Omega_A(U_A)\Omega_B(U_T - U_A).$$
(13.13)

L'énergie U_A la plus probable pour ce système est celle qui correspond à la plus grande valeur de Ω ou de ln Ω , c'est-à-dire l'énergie qui vérifie

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial U_A}\right)_V = \left(\frac{\partial \ln \Omega_A}{\partial U_A}\right)_V - \left(\frac{\partial \ln \Omega_B}{\partial U_B}\right)_V = 0.$$
(13.14)

En utilisant (13.10), (13.14) s'écrit

$$\frac{1}{k_{\rm B}T_A} = \frac{1}{k_{\rm B}T_B}$$
 ou $T_A = T_B.$ (13.15)

L'équilibre statistique correspond bien à l'égalité des températures comme la thermodynamique l'a établi expérimentalement. Cette situation d'équilibre correspond d'après (13.14) au maximum de l'entropie, également en accord avec la thermodynamique.

C'est le principe du *thermomètre*, qui ne prélève ou n'ajoute qu'une énergie négligeable au système dont il mesure la température pour atteindre l'équilibre thermique avec ce système.

On peut se convaincre que le nombre Ω d'états accessibles est une fonction qui croît très rapidement avec l'énergie interne U. En effet, plus U est élevé, plus il existe d'énergie disponible par particule microscopique et de façons différentes de répartir l'énergie entre les états excités de plus en plus nombreux que chaque particule peut occuper. Comme le logarithme de Ω est alors une fonction *croissante* de U, la température est *positive*.

13.8 La pression et le potentiel chimique

L'entropie d'un système est également fonction de son volume V et de son nombre de particules N (voir l'équation (13C.2)). De manière analogue à la température, on définit donc la pression

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} \tag{13.16}$$

et le potentiel chimique

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V}.$$
(13.17)

Ces deux grandeurs vont aussi s'équilibrer lorsque deux systèmes sont en contact l'un avec l'autre.

Comme la température, la pression est une grandeur positive (lorsque le volume augmente, pour un nombre de particules et une énergie interne fixées, le nombre de microétats augmente). En revanche, la relation (13.17) semble suggérer que le potentiel chimique est toujours négatif. Si c'est bien le cas en général (ajouter une particule augmente le plus souvent le nombre de microétats), il existe néanmoins des cas importants dans lesquels μ est positif (voir le chapitre 16) : cela est dû au fait que la dérivée doit être prise à énergie constante. Si les particules interagissent de manière suffisamment répulsive, ajouter une particule au système en maintenant son énergie constante demande de retirer de l'énergie aux particules déjà présentes, ce qui diminue l'entropie.

Annexe 13A: Propriétés des grands nombres

Les grands nombres que l'on rencontre en physique statistique autorisent des approximations qui sont simples et extrêmement précises. Un nombre N très grand, comme le nombre d'Avogadro (13.1), vérifie les inégalités

$$N \gg \sqrt{N} \gg \ln N > 1. \tag{13A.1}$$

Par exemple, pour $N = 10^{20}$, la relation (13A.1) devient

 $10^{20} \gg 10^{10} \gg 46.05 > 1.$

Ces inégalités permettent de négliger \sqrt{N} devant N ou ln N devant N.

Pour des nombres très grands, la fonction factorielle est bien approchée par la formule de Stirling

$$N! \approx \sqrt{2\pi N} N^N e^{-N}.$$
 (13A.2)

En physique statistique, on rencontre souvent le logarithme de cette expression

$$\ln N! \approx N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N).$$
(13A.3)

D'après (13A.1), une excellente approximation de $\ln N!$ est donnée par

$$\ln N! \approx N \ln N - N. \tag{13A.4}$$

Par exemple, pour $N = 10^{20}$, l'erreur relative sur l'approximation (13A.4) est inférieure à 10^{-20} . Il importe de réaliser que N! est dans ce cas un nombre immense qui comporte plus de 2000 milliards de milliards de chiffres.

Annexe 13B: Entropie et logarithme du nombre d'états accessibles

Dans cette annexe, nous montrons que des hypothèses assez simples expliquent que c'est le logarithme du nombre Ω d'états accessibles du système qui apparaît dans le postulat de l'entropie. Supposons en effet que l'entropie soit une fonction de Ω ,

$$S = \phi(\Omega). \tag{13B.1}$$

Pour que celle-ci soit une grandeur extensive, on doit donc avoir

$$\phi(\Omega_1 \Omega_2) = \phi(\Omega_1) + \phi(\Omega_2). \tag{13B.2}$$

Nous allons démontrer que les seules fonctions possibles qui vérifient (13B.2) sont proportionnelles au logarithme de la variable Ω .

Considérons une fonction ϕ dérivable telle que, pour tout x et tout y, on a

$$\phi(xy) = \phi(x) + \phi(y). \tag{13B.3}$$

En choisissant y = 1, on obtient $\phi(x) = \phi(x) + \phi(1)$ et donc

$$\phi(1) = 0. \tag{13B.4}$$

En posant $y = 1 + \epsilon/x$, il vient

$$\phi(x+\epsilon) = \phi(x) + \phi(1+\frac{\epsilon}{x}).$$
(13B.5)

En développant les fonctions de ϵ de chaque membre jusqu'au premier ordre en puissances de $\epsilon,$ on obtient

$$\phi(x) + \epsilon \phi'(x) + O(\epsilon^2) = \phi(x) + \phi(1) + \frac{\epsilon}{x} \phi'(1) + O(\epsilon^2)$$

pour tout ϵ suffisamment petit. Les coefficients de ϵ doivent donc être égaux, ce qui implique

$$\phi'(x) = \frac{\phi'(1)}{x}.$$
 (13B.6)

La solution de (13B.6) qui vérifie la condition initiale (13B.4) est

$$\phi(x) = k \ln x,\tag{13B.7}$$

où $k = \phi'(1)$.

La présence d'un logarithme dans la relation (13.3) est donc une conséquence naturelle du caractère extensif de l'entropie.

Annexe 13C: Quelques formules de thermodynamique

Considérons un système constitué d'un fluide pur, ou fluide simple, dont l'état macroscopique peut être caractérisé par son nombre de particules N, son volume V, son énergie interne U et, en thermodynamique, son entropie S (toutes quatre grandeurs extensives). Dans ce cas, le premier principe de la thermodynamique s'écrit sous forme différentielle

$$dU = TdS - PdV + \mu dN, \tag{13C.1}$$

où T est la température (absolue), P la pression et μ le potentiel chimique (toutes trois grandeurs intensives). Cette relation peut être mise sous la forme

$$dS = \frac{1}{T} \, dU + \frac{P}{T} \, dV - \frac{\mu}{T} \, dN, \qquad (13C.2)$$

qui fournit une définition de la température, de la pression et du potentiel chimique en termes de variations de l'entropie :

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N},\tag{13C.3}$$

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} \tag{13C.4}$$

 et

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V}.$$
(13C.5)

Ces variables intensives peuvent être d'un usage plus aisé que les variables extensives. Ainsi, la température peut se substituer à l'entropie, ce qui mène à l'utilisation de l'énergie libre (de Helmholtz)

$$F = U - TS. \tag{13C.6}$$

La relation (13C.1) devient alors

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN. \tag{13C.7}$$

De cette relation différentielle, on déduit l'entropie

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N},\tag{13C.8}$$

la pression

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} \tag{13C.9}$$

et le potentiel chimique

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}.$$
(13C.10)

Les équations (13C.6) et (13C.7) permettent d'exprimer la capacité calorifique à volume constant par les deux expressions

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}.$$
 (13C.11)

Dans un cours de physique statistique, il est plus aisé de considérer le volume comme étant fixe : dans ce cas, les états microscopiques ne varient pas. En pratique, la variable intensive associée au volume, à savoir la pression, est d'un usage plus fréquent. Son utilisation mène à la notion d'enthalpie,

$$H = U + PV, \tag{13C.12}$$

pour laquelle le premier principe s'écrit

$$dH = TdS + VdP + \mu dN, \tag{13C.13}$$

et à celle d'enthalpie libre, ou énergie libre de Gibbs,

$$G = H - TS, \tag{13C.14}$$

pour laquelle on a

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN. (13C.15)$$

La capacité calorifique à pression constante s'écrit alors

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,N} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N}.$$
 (13C.16)

Annexe 13D: Écart par rapport à la grandeur la plus probable

Par rapport à la thermodynamique, la physique statistique apporte des informations supplémentaires. En effet, il existe une certaine probabilité pour que le système s'écarte de l'équilibre mais cette probabilité devient rapidement minuscule dès que l'écart par rapport à l'équilibre devient important. Appelons \overline{U} l'énergie du maximum de probabilité obtenue en recherchant le maximum de ln Ω ,

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial U}\right)_{U=\bar{U}} = 0.$$
(13D.1)

Au voisinage de ce maximum, nous pouvons utiliser le développement limité

$$\ln \Omega(U) \approx \ln \Omega(\bar{U}) + \frac{1}{2} (U - \bar{U})^2 \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial U^2}\right)_{U = \bar{U}},$$
(13D.2)

où la dérivée première est nulle d'après (13D.1) et la dérivée seconde est négative puisque \overline{U} correspond au maximum de Ω . Par conséquent, en utilisant (13D.2), le rapport des nombres d'états accessibles aux énergies U et \overline{U} est donné par

$$\frac{\Omega(U)}{\Omega(\bar{U})} \approx e^{-\frac{1}{2}(U-\bar{U})^2/\Delta U^2}$$
(13D.3)

avec la définition

$$\frac{1}{\Delta U^2} = -\left(\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial U^2}\right)_{U=\bar{U}}.$$
(13D.4)

D'après (13.8), $\ln \Omega$ est proportionnel à N. C'est normal puisque l'entropie est une grandeur extensive. Comme U est aussi une grandeur extensive, $1/\Delta U^2$ est proportionnel à 1/N et ΔU est proportionnel à \sqrt{N} . La valeur de $\Delta U/\bar{U}$ est proportionnelle à $1/\sqrt{N}$ et donc très petite. Comme tous les états sont équiprobables, les situations où $\Omega(U)$ est beaucoup plus petit que $\Omega(\bar{U})$ sont très improbables. Le rapport (13D.4) est très petit dès que $|U - \bar{U}|$ dépasse de beaucoup ΔU . Mais comme ΔU est minuscule, seules les situations où l'énergie U est extrêmement proche de la valeur d'équilibre \bar{U} ont une probabilité qui n'est pas complètement négligeable. L'énergie ne peut pas fluctuer beaucoup autour de la valeur \bar{U} correspondant au maximum de Ω . Par exemple, la probabilité que $|U - \bar{U}|$ soit égal à la (petite) valeur $10\Delta U$ est $e^{-50} \approx 10^{-22}$.

Une conséquence importante du fait que l'énergie ne peut pas fluctuer beaucoup autour de la valeur \overline{U} est que la moyenne $\langle U \rangle$ des énergies du système va différer très peu de \overline{U} pour un système macroscopique. En général, dans les chapitres suivants, nous n'allons pas faire de différence physique entre énergie la plus probable et énergie moyenne. Selon les circonstances, une de ces deux grandeurs peut être plus facile à calculer que l'autre et nous choisirons systématiquement de calculer cette grandeur-là puisque les valeurs de ces deux énergies sont extrêmement proches.

Chapitre 14

Système en équilibre avec un thermostat

14.1 Définition

Considérons un système fermé, qui peut être microscopique (par exemple une molécule) ou macrosocopique (par exemple une mole de molécules), en contact avec un thermostat ou réservoir de chaleur (voir le schéma 14.1). Un thermostat est un système



FIGURE 14.1 – Représentation schématique d'un système fermé S formant un système isolé avec un thermostat R.

dont la température ne change pas de façon appréciable quand on lui ajoute de l'énergie. C'est par exemple un système beaucoup plus grand que le système étudié. Nous supposons que le système global constitué du système étudié S et du thermostat R est isolé thermiquement. Son énergie U_T ne varie pas. Cette énergie totale est la somme des énergies U_S du système étudié et U_R du thermostat,

$$U_T = U_S + U_R. (14.1)$$

Par définition de la notion de thermostat, l'énergie U_R est beaucoup plus grande que l'énergie U_S .

14.2 Distribution de probabilités de Boltzmann

Le nombre total Ω_T de microétats accessibles du système global est donné par la somme

$$\Omega_T = \sum_{U_S + U_R = U_T} \Omega_S(U_S) \Omega_R(U_R)$$
(14.2)

des produits de nombres d'états accessibles Ω_S du système S et Ω_R du thermostat R. La somme porte sur toutes les façons de distribuer l'énergie totale sur S et R. Nous allons nous intéresser à un des termes de la somme (14.2) correspondant à une énergie U_S donnée du système S. Le nombre d'états accessibles pour cette énergie est

$$\Omega(U_S) = \Omega_S(U_S)\Omega_R(U_T - U_S).$$
(14.3)

Si nous choisissons pour U_S l'énergie E_i d'un microétat de fonction d'onde ψ_i , on a $\Omega_S(E_i) = 1$ et on obtient

$$\Omega(E_i) = \Omega_R(U_T - E_i) \tag{14.4}$$

avec $E_i \ll U_T$. Le nombre total de microétats accessibles est alors

$$\Omega_T = \sum_j \Omega(E_j). \tag{14.5}$$

En prenant le logarithme de l'expression (14.4) et en développant le membre de droite jusqu'au premier ordre, on obtient

$$\ln \Omega(E_i) \approx \ln \Omega_R(U_T) - E_i \left[\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial U_R} \right]_{U_T}$$
(14.6)

puisque E_i est très petit devant U_T . Avec l'équation (13.10), le nombre d'états accessibles et l'énergie du thermostat définissent la température de ce thermostat

$$\frac{1}{k_{\rm B}T} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial U_R}\right)_V.$$
(14.7)

La dérivée partielle dans le membre de droite de (14.7) peut être considérée comme une constante pour un thermostat. En introduisant cette constante dans la relation (14.6), le nombre total d'états accessibles à l'énergie E_i devient

$$\Omega(E_i) = C e^{-E_i/k_{\rm B}T},\tag{14.8}$$

où $C = \Omega_R(U_T)$ est une constante qui ne dépend pas du microétat considéré.

D'après le postulat fondamental, les probabilités de trouver le système dans n'importe quel état accessible sont toutes égales. La probabilité p_i que le système global comporte un système S dans un état d'énergie E_i et de fonction d'onde ψ_i est donc égale au nombre $\Omega(E_i)$ de cas où cela se produit, divisé par le nombre total Ω_T de cas possibles [éq. (14.5)], ce qui donne

$$p_i = \frac{\Omega(E_i)}{\sum_j \Omega(E_j)}.$$
(14.9)

Ces probabilités, qui vérifient bien la propriété

$$\sum_{i} p_i = 1, \tag{14.10}$$

correspondent à la distribution de probabilités de Boltzmann et sont données, après simplification par C, par

$$p_i = \frac{e^{-E_i/k_{\rm B}T}}{\sum_j e^{-E_j/k_{\rm B}T}}.$$
(14.11)

Les nombres d'états du thermostat ont disparu. La seule information qui reste sur le thermostat est sa température T.

Nous pouvons simplifier la présentation de l'expression (14.11) en utilisant la définition

$$Z = \sum_{j} e^{-E_j/k_{\rm B}T}.$$
(14.12)

La formule devient

$$p_i = \frac{1}{Z} e^{-E_i/k_{\rm B}T}.$$
(14.13)

La fonction (14.12) est appelée fonction de partition canonique¹. Elle joue un rôle très important pour l'étude de systèmes à température donnée et fait l'objet du paragraphe 14.4.

Les probabilités p_i permettent de définir l'énergie interne du système comme l'énergie moyenne,

$$U = \sum_{i} p_i E_i, \tag{14.14}$$

qui peut encore s'écrire

$$U = \frac{\sum_{i} E_{i} e^{-E_{i}/k_{\rm B}T}}{\sum_{i} e^{-E_{i}/k_{\rm B}T}}.$$
(14.15)

La relation (14.15) montre que la température est reliée à l'énergie interne par une expression compliquée qui dépend de tous les microétats. L'existence de cette relation nous fournit une interprétation statistique de la notion de température : T est un paramètre qui fixe l'énergie moyenne du système en contact avec le thermostat.

La définition (14.14) permet également d'interpréter les notions thermodynamiques de chaleur et de travail. Une variation de l'énergie interne U s'écrit

$$\delta U = \sum_{i} E_i \delta p_i + \sum_{i} p_i \delta E_i, \qquad (14.16)$$

où les variations δp_i et δE_i sont suffisamment faibles pour que le système reste à l'équilibre. Nous pouvons mettre cette relation en parallèle avec le premier principe de la thermodynamique

$$\delta U = \delta Q + \delta W. \tag{14.17}$$

^{1.} La notation Z vient de l'expression allemande "Zustandssumme" qui veut dire "somme d'états".

Les termes de (14.16) et (14.17) se correspondent.

Si tous les paramètres mécaniques extérieurs du système sont fixes, l'énergie mécanique ne varie pas ($\delta W = 0$). Dans ce cas, les microétats et leurs énergies E_i ne peuvent pas varier non plus ($\delta E_i = 0$). On peut donc identifier le premier terme de (14.16) avec la variation de chaleur δQ ,

$$\delta Q = \sum_{i} E_i \delta p_i. \tag{14.18}$$

Ce terme correspond à l'énergie thermique.

A température constante, il n'y a pas de variation de chaleur ($\delta Q = 0$). Dans ce cas, les probabilités ne varient pas non plus ($\delta p_i = 0$). L'autre terme de (14.16) peut alors s'interpréter physiquement comme un travail réversible

$$\delta W = \sum_{i} p_i \delta E_i. \tag{14.19}$$

Ce terme correspond à l'énergie mécanique. Ce travail est la moyenne des changements apportés aux énergies des systèmes individuels par les variations des paramètres mécaniques extérieurs (comme par exemple une modification du volume).

La somme sur j dans les formules (14.11) et (14.12) porte sur tous les *états* du système, qui sont décrits par des fonctions d'onde distinctes ψ_j . Il y a un terme par fonction d'onde possible. Cependant, plusieurs fonctions d'onde peuvent correspondre à la même énergie E_n si cette énergie est dégénérée. Si la dégénérescence du niveau E_n est g_n , les termes de même énergie de la formule (14.11) peuvent être regroupés. La probabilité d'occupation du *niveau* E_n est égale à g_n fois la probabilité d'occupation de chacun des états dégénérés de même énergie E_n et s'écrit sous la forme

$$p_n = \frac{g_n \, e^{-E_n/k_{\rm B}T}}{Z}.\tag{14.20}$$

avec

$$Z = \sum_{n} g_n \, e^{-E_n/k_{\rm B}T}.$$
(14.21)

Dans (14.21), la somme porte cette fois sur les *niveaux* d'énergie.

14.3 Entropie

Pour calculer les différentes fonctions d'état de la thermodynamique, il est nécessaire d'évaluer l'entropie du système. La manière la plus simple de calculer celle-ci est de considérer que le thermostat de la figure 14.1 est constitué d'un très grand nombre M-1 de répliques identiques et indiscernables du système S. Les états accessibles à chacun de ces systèmes S sont les fonctions d'onde ψ_i . Ces états, dont on note symboliquement le nombre Ω_S , sont peuplés avec les probabilités données par la distribution de Boltzmann².

Appelons m_i le nombre de répliques qui sont dans un état de fonction d'onde ψ_i (voir le schéma 14.2). Ce nombre, lui aussi considéré très grand, vaut

^{2.} L'ensemble des M systèmes identiques ainsi défini s'appelle *ensemble canonique* et est présenté en toute rigueur dans l'annexe 14A, ainsi que dans les cours plus avancés de physique statistique.

ψ_2	ψ_1	ψ_2	ψ_2	ψ_1	ψ_1	ψ_3	ψ_2
ψ_1	ψ_4	ψ_1	ψ_2	ψ_1	ψ_1	ψ_1	ψ_2
ψ_1	ψ_2	ψ_2	ψ_3	ψ_1	ψ_1	ψ_2	ψ_3
ψ_2	ψ_1	ψ_1	ψ_3	ψ_1	ψ_1	ψ_2	ψ_1
ψ_2	ψ_1	ψ_1	ψ_2	ψ_1	ψ_1	ψ_2	ψ_1
ψ_2	ψ_1	ψ_1	ψ_1	ψ_3	ψ_2	ψ_2	ψ_1
ψ_1	ψ_1	ψ_1	ψ_2	ψ_2	$\overline{\psi}_2$	ψ_1	ψ_1

FIGURE 14.2 – Représentation schématique d'une des 56!/30!20!5!1! $\approx 9 \times 10^{21}$ façons de placer $m_1 = 30$ systèmes dans l'état microscopique ψ_1 , $m_2 = 20$ systèmes dans l'état ψ_2 , $m_3 = 5$ systèmes dans l'état ψ_3 , et $m_4 = 1$ système dans l'état ψ_4 .

$$m_i = p_i M, \tag{14.22}$$

c'est-à-dire, en utilisant (14.11),

$$m_i = \frac{e^{-E_i/k_{\rm B}T}}{\sum_{j=1}^{\Omega_S} e^{-E_j/k_{\rm B}T}} M,$$
(14.23)

avec

$$M = \sum_{i=1}^{\Omega_S} m_i.$$
 (14.24)

Les répliques du sytème S étant indiscernables, le nombre de façons pour que m_1 d'entre elles soient dans l'état ψ_1 , m_2 d'entre elles soient dans l'état ψ_2 , etc, est donné par le nombre de permutations avec répétition

$$\Omega(m_1, m_2, m_3, \dots) = \frac{M!}{m_1! \, m_2! \, m_3! \dots}$$
(14.25)

L'entropie totale du système est alors donnée par la formule (13.3) puisque cet ensemble est isolé,

$$S_M = k_{\rm B} \ln \Omega, \tag{14.26}$$

où Ω est donné par (14.25). En utilisant à nouveau l'approximation des grands nombres, on peut écrire avec (14.24),

$$S_M = k_{\rm B} \left(M \ln M - \sum_{i=1}^{\Omega_S} m_i \ln m_i \right) = -k_{\rm B} \sum_{i=1}^{\Omega_S} m_i \ln \frac{m_i}{M}.$$

L'entropie moyenne d'un seul système S est alors donnée par $S = S_M/M$ et vaut

$$S = -k_{\rm B} \sum_{i=1}^{\Omega_S} \frac{m_i}{M} \ln \frac{m_i}{M}.$$

L'équation (14.22) implique que les quotients m_i/M sont les probabilités p_i lorsque M est suffisamment grand, ce qui conduit à l'expression

$$S = -k_{\rm B} \sum_{i=1}^{\Omega_S} p_i \ln p_i \tag{14.27}$$

de l'entropie d'un système à température donnée. Cette expression de l'entropie présente l'intérêt d'être valable hors d'équilibre. À l'équilibre, on vérifie qu'elle redonne bien (13.3) car $p_i = 1/\Omega_S$ pour chacun des Ω_S états ψ_i .

Le logarithme des probabilités (14.13) s'écrit

$$\ln p_i = -\frac{E_i}{k_{\rm B}T} - \ln Z.$$
(14.28)

Introduisons cette expression dans (14.27),

$$S = k_{\rm B} \left(\frac{1}{k_{\rm B}T} \sum_{i=1}^{\Omega_S} p_i E_i + \ln Z \sum_{i=1}^{\Omega_S} p_i \right).$$

En utilisant le fait que la somme des probabilités vaut 1 et l'expression (14.14) de l'énergie interne U, on déduit que l'entropie peut s'écrire sous la forme

$$S = \frac{U}{T} + k_{\rm B} \ln Z \tag{14.29}$$

à partir de la fonction Z.

14.4 Fonction de partition et énergie libre

Pour un système en équilibre avec un thermostat, la température est une variable connue et la fonction d'état thermodynamique qui dépend de la température, du volume et du nombre de particules est l'énergie libre (13C.6),

$$F = U - TS. \tag{14.30}$$

En combinant (14.29) et (14.30), on obtient l'importante relation

$$F = -k_{\rm B}T\ln Z \tag{14.31}$$

entre l'énergie libre et la fonction de partition. La fonction de partition est une grandeur statistique qui se calcule à partir des propriétés microscopiques d'un système. L'énergie libre est une fonction d'état de la thermodynamique qui détermine les propriétés macroscopiques de ce système. La relation (14.31) établit un lien entre ces deux notions pour un système à l'équilibre à une température T fixée par son environnement. Selon les cas, cet environnement peut être considéré comme un thermostat ou comme un ensemble d'un grand nombre de copies du système étudié.

Les autres fonctions d'état macroscopiques s'obtiennent aussi à partir de la grandeur microscopique $\ln Z$. En dérivant $\ln Z$ par rapport à T, on obtient l'expression (14.15) de l'énergie interne

$$U = k_{\rm B} T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N} \tag{14.32}$$

[voir aussi l'équation (14A.11)]. A partir de la différentielle (13C.7) de l'énergie libre,

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \tag{14.33}$$

et (14.31), nous pouvons déterminer l'entropie [éq. (13C.8)]

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = k_{\rm B} \left(\frac{\partial [T \ln Z]}{\partial T}\right)_{V,N}$$
(14.34)

la pression [éq. (13C.9)]

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = k_{\rm B}T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T,N}$$
(14.35)

et le potentiel chimique [éq. (13C.10)]

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = -k_{\rm B}T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N}\right)_{T,V}.$$
(14.36)

La capacité calorifique à volume constant est définie par (13C.11),

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} = k_{\rm B}T \left(\frac{\partial^2 [T \ln Z]}{\partial T^2}\right)_{V,N}.$$
 (14.37)

Chacune de ces grandeurs s'obtient de façon élémentaire à partir de la fonction de partition. Cette dernière doit être calculée à partir d'informations microscopiques mais son calcul peut souvent être effectué avec une bonne approximation de façon simplifiée.

Annexe 14A: Ensemble canonique

14A.1 Définition

Une autre façon d'étudier le problème abordé dans ce chapitre est de considérer un ensemble isolé de M systèmes fermés identiques, c'est-à-dire avec une même forme, un même volume, un même nombre de particules, etc... (voir le schéma 14A.1). Les

S	S	S	S	S	S	S	S
S	S	S	S	S	S	S	S
S	S	S	S	S	S	S	S
S	S	S	S	S	S	S	S
S	S	S	S	S	\mathbf{S}	S	S
S	S	S	S	S	S	S	S
S	S	S	S	S	S	S	S

FIGURE 14A.1 – Représentation schématique d'un ensemble canonique de systèmes fermés identiques S.

énergies de ces systèmes ne sont pas fixées. Nous supposons qu'ils sont en contact thermique les uns avec les autres et que l'énergie peut donc circuler librement de l'un à l'autre. L'énergie totale de l'ensemble est fixée puisqu'il est isolé mais pas les énergies individuelles des systèmes. Un tel ensemble est appelé *ensemble canonique*³. Il peut s'agir d'un ensemble d'objets microscopiques comme des molécules ou d'un ensemble d'objets macroscopiques comme des blocs de métal (cet ensemble est alors imaginaire car il est constitué d'un nombre immense de copies identiques; il permet d'étudier les propriétés moyennes des systèmes qui constituent l'ensemble). Dans l'ensemble canonique, c'est la multitude des systèmes identiques qui jouent le rôle de thermostat pour chacun d'entre eux.

Comme dans le §14.3, les états microscopiques accessibles aux systèmes S sont notés ψ_i , m_i étant le nombre de systèmes qui se trouvent dans l'état ψ_i et E_i étant l'énergie de cet état. L'énergie totale du système est donc

$$E_{\rm tot} = \sum_{i} m_i E_i \tag{14A.1}$$

et l'énergie moyenne d'un sous-système, E_{tot}/M , peut s'interpréter comme l'énergie moyenne (14.14).

^{3.} L'ensemble canonique est constitué de copies d'un système *fermé* tandis que l'ensemble microcanonique est constitué de copies d'un système *isolé*.

14A.2 Distribution de probabilités

La distribution de probabilités de Boltzmann peut être établie en partant de l'ensemble canonique. L'état le plus probable est celui qui correspond à la plus grande valeur de Ω en tenant compte des conditions (14.24) et (14A.1). Nous allons maximiser ln Ω en utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange. Introduisons les multiplicateurs $-\alpha$ et $-\beta$ et annulons la variation

$$\delta\left(\ln\Omega - \alpha\sum_{i}m_{i} - \beta\sum_{i}m_{i}E_{i}\right) = 0.$$
(14A.2)

Comme M et les m_i sont immensément grands, nous allons traiter chaque m_i comme une variable continue et utiliser l'approximation de Stirling simplifiée (13A.4).

Effectuons la variation (14A.2) avec l'expression (14.25) de Ω et l'approximation (13A.4),

$$\delta\left(M\ln M - M - \sum_{i} m_{i}\ln m_{i} + \sum_{i} m_{i} - \alpha \sum_{i} m_{i} - \beta \sum_{i} m_{i}E_{i}\right) = 0.$$

Puisque le calcul différentiel donne

$$\delta(x\ln x - x) = (\ln x)\delta x \tag{14A.3}$$

et que M est constant, la variation s'écrit

$$-\sum_{i}(\ln m_i + \alpha + \beta E_i)\delta m_i = 0.$$

Toutes les variations δm_i sont indépendantes et tous leurs coefficients doivent donc être nuls,

$$\ln m_i + \alpha + \beta E_i = 0 \qquad \forall i,$$

ce qui entraîne

$$m_i = e^{-\alpha - \beta E_i}.$$
 (14A.4)

On retrouve une forme identique à (14.8) à condition d'interpréter le paramètre β par

$$\beta = \frac{1}{k_{\rm B}T}.\tag{14A.5}$$

14A.3 Température

Les valeurs de α et β sont en fait rigoureusement fixées par les conditions (14.24) et (14A.1). Ainsi, l'équation (14A.5) découle de la définition (13.9) de la température,

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V.$$
(14A.6)

A volume et nombre de particules constants, les énergies E_i ne varient pas et, par un raisonnement identique à celui menant à (14.29), on obtient pour l'entropie

$$S = k_{\rm B}(\beta U + \ln Z), \tag{14A.7}$$

qui ne dépend que de l'énergie interne U. La variable β est donnée implicitement en fonction de U par la relation (14.15),

$$U = \frac{\sum_{i} E_{i} e^{-\beta E_{i}}}{\sum_{i} e^{-\beta E_{i}}}.$$
(14A.8)

La variable β ne dépend donc également que de U.

Introduisons (14A.7) dans (14A.6),

$$\frac{1}{T} = k_{\rm B} \left(\frac{d\beta}{dU} U + \beta + \frac{d\ln Z}{dU} \right).$$
(14A.9)

La dérivée dans le dernier terme devient

$$\frac{d\ln Z}{dU} = \frac{d\ln Z}{d\beta} \frac{d\beta}{dU} = -U \frac{d\beta}{dU}$$
(14A.10)

puisque, d'après la relation (14A.8), on a

$$\frac{d\ln Z}{d\beta} = \frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta} = -\frac{\sum_{i} E_{i} e^{-\beta E_{i}}}{\sum_{i} e^{-\beta E_{i}}} = -U.$$
(14A.11)

En introduisant (14A.10) dans (14A.9), on obtient

$$\frac{1}{T} = k_{\rm B}\beta,\tag{14A.12}$$

c'est-à-dire (14A.5).

Chapitre 15

Propriétés des gaz

15.1 Types de gaz

Un gaz est un système constitué de particules qui interagissent faiblement entre elles. La distance moyenne entre ces particules est grande devant les portées des interactions entre ces particules. Les particules constituant le gaz peuvent être des atomes ou des molécules. Pour simplifier la présentation, nous supposons dans la suite que le gaz est composé d'une seule sorte de particules. Le gaz sera soit monoatomique (constitué d'un seul type d'atomes), soit monomoléculaire (constitué d'un seul type de molécules).

Les propriétés d'un gaz dépendent fortement des propriétés des particules qui le constituent et plus spécialement de leurs énergies d'excitation. En effet, si l'énergie nécessaire pour exciter une particule est élevée, ces particules restent en très grande majorité dans leur état fondamental quand elles entrent en collision. C'est le cas des gaz atomiques, pour lesquels les énergies d'excitation valent plusieurs électronvolts. En effet, les seuls éléments qui forment difficilement des molécules sont les atomes des gaz rares (hélium, néon, ...). Ces atomes correspondent à des couches atomiques complètes (voir le §9.3). Leurs énergies d'excitation sont particulièrement élevées. Ce n'est qu'à des températures très élevées que les atomes constituant ces gaz auront une probabilité importante d'être excités.

Par contre, les molécules possèdent des niveaux excités à des énergies beaucoup plus faibles : les niveaux de rotation (§10.5) et les niveaux de vibration (§10.4). L'ordre de grandeur de ces énergies a été discuté à l'équation (10.34). Même à des températures basses devant la température ambiante ($T \approx 300$ K), les collisions entre les molécules du gaz suffisent à exciter ces molécules et modifient les propriétés thermodynamiques du gaz.

Nous allons d'abord étudier avec la physique statistique la notion de gaz parfait (§15.2 et 15.3). Ensuite, nous analysons successivement l'effet des rotations (§15.4) et l'effet des vibrations (§15.5) dans un gaz de molécules diatomiques avant de combiner tous ces effets (§15.6) pour expliquer le comportement de ce gaz sur une vaste gamme de températures.

15.2 Gaz parfait de particules discernables

Des particules constituent ce qu'on appelle un *gaz parfait* lorsque les interactions entre les particules de ce gaz peuvent être négligées et que ces particules ne peuvent pas changer d'énergie interne dans le domaine de températures étudié.

Pour décrire un gaz parfait avec la physique quantique, nous allons considérer un ensemble de particules sans interaction dans une boîte cubique de côté *a*. Nous allons faire une approximation supplémentaire assez peu réaliste (voir le chapitre 16) qui consiste à traiter chaque particule comme si elle était discernable des autres. Cela revient à considérer que chaque particule est seule dans la boîte et à multiplier ses propriétés par le nombre de particules. Dans ce cas, le système S étudié est seulement constitué de cette particule et l'ensemble canonique est l'ensemble des particules dans la boîte. Les niveaux d'énergie de ce système très simplifié peuvent être obtenus à partir des résultats du §5.2.

Rappelons d'abord les résultats obtenus pour une particule dans une boîte à une dimension de longueur a. Les niveaux d'énergie sont donnés par (5.16) sous la forme

$$E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$
(15.1)

où m est la masse de la particule et n est un entier strictement positif. Les fonctions d'onde correspondantes sont données par (5.17),

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi nx}{a}.$$
(15.2)

Ces résultats se généralisent facilement à une boîte cubique, à trois dimensions. L'équation de Schrödinger s'écrit

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z).$$
(15.3)

La fonction d'onde ψ doit s'annuler sur chacune des faces du cube. En coordonnées cartésiennes, l'équation (15.3) devient

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$
(15.4)

et peut être résolue par la méthode de séparation des variables. On vérifie facilement que les fonctions d'onde sont données par les produits

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = \left(\frac{2}{a}\right)^{3/2} \sin \frac{\pi n_x x}{a} \sin \frac{\pi n_y y}{a} \sin \frac{\pi n_z z}{a}.$$
(15.5)

Les énergies correspondantes sont des sommes d'expressions de type (15.1),

$$E(n_x, n_y, n_z) = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2},$$
(15.6)

où n_x , n_y et n_z sont des entiers strictement positifs. Avec ces informations, nous pouvons calculer avec une bonne approximation les propriétés thermodynamiques d'une seule particule à l'équilibre avec le thermostat constitué des autres particules.
En introduisant le paramètre sans dimension

$$\gamma = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2 k_{\rm B}T} , \qquad (15.7)$$

la fonction de partition du système s'écrit

$$Z^{(1)} = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\gamma(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)} = \left(\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\gamma n^2}\right)^3.$$
 (15.8)

L'indice supérieur (1) rappelle que le système ne comporte qu'une seule particule. Pour évaluer la somme de la série apparaissant dans (15.8), nous utilisons l'approximation

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\gamma n^2} \approx \int_0^{\infty} e^{-\gamma u^2} du$$
(15.9)

avec l'intégrale

$$\int_{0}^{\infty} e^{-\gamma u^{2}} du = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}}.$$
(15.10)

En effet, si on divise le domaine d'intégration de l'intégrale en intervalles de longueur 1 et que l'on remplace dans chaque intervalle la fonction par son majorant, on obtient la série cherchée. L'approximation de l'intégrale sous forme de série est d'autant meilleure que la fonction $e^{-\gamma u^2}$ varie peu sur chaque intervalle de longueur 1. Cette condition est réalisée si γ est petit, et donc pour toute boîte de dimension *a* macroscopique. En effet, la grandeur $(\pi^2 \hbar^2 / 2mk_{\rm B}T)^{1/2}$ a les dimensions d'une longueur et vaut par exemple 8.9×10^{-11} m pour un atome d'hydrogène à la température T = 300 K. L'approximation (15.9) revient à négliger la quantification de l'énergie. C'est donc une *approximation classique*. Il est aussi possible de ne pas faire cette approximation et d'étudier numériquement la série (15.8).

Pour un volume $V = a^3$, la fonction de partition (15.8) devient avec (15.9) et (15.10),

$$Z^{(1)} \approx \frac{1}{8} \left(\frac{\pi}{\gamma}\right)^{3/2} = \left(\frac{mk_{\rm B}T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} V.$$
 (15.11)

Avec cette valeur approchée de la fonction de partition, nous pouvons déduire de (14.35) la pression due à une seule particule

$$P^{(1)} = \frac{k_{\rm B}T}{V}.\tag{15.12}$$

Dans ce modèle simple de particules discernables, les N_A particules qui constituent une mole de gaz contribuent chacune de la même façon à la pression totale P ce qui donne $P = N_A P^{(1)}$. On obtient ainsi la *loi des gaz parfaits*

$$PV = RT. (15.13)$$

La constante des gaz parfaits

$$R = N_A k_B \approx 8.314 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$
 (15.14)

est donc reliée à la constante de Boltzmann.

L'entropie de la particule est donnée par (14.34),

$$S^{(1)} = k_{\rm B}(\frac{3}{2} + \ln Z^{(1)}) = \frac{3}{2}k_{\rm B}\left[1 + \ln\left(\frac{mk_{\rm B}T}{2\pi\hbar^2}V^{2/3}\right)\right].$$
 (15.15)

L'équation (14.37) permet de calculer la capacité calorifique à volume constant pour une particule

$$C_V^{(1)} = T\left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}k_{\rm B}$$
(15.16)

et donc la chaleur spécifique molaire

$$c_V = N_A C_V^{(1)} = \frac{3}{2}R.$$
 (15.17)

Ici et pour l'équation (15.13), nous utilisons l'hypothèse que les propriétés d'un système de N particules qui interagissent peu sont tout simplement proportionnelles aux propriétés d'une seule particule.

Cette hypothèse n'est pas très rigoureuse non seulement parce que les interactions entre les particules sont négligées mais aussi et surtout parce que les effets dus à l'identité de ces particules doivent être pris en compte. Bien que cette approximation conduise aux résultats (15.13) et (15.17) qui sont corrects lorsque la température n'est ni trop basse, ni trop élevée, elle conduit aussi à des expressions erronées. Par exemple, (15.15) n'est pas l'entropie S/N par particule d'un gaz parfait monoatomique (voir le §16.1).

15.3 Distribution de Maxwell des vitesses

Dans le paragraphe précédent, nous avons obtenu des propriétés macroscopiques d'un gaz parfait. Que peut-on établir au niveau microscopique? Dans un gaz parfait, les particules qui composent ce gaz n'ont pas toutes la même vitesse. Au contraire, les vitesses des particules sont distribuées suivant une loi simple découverte par Maxwell.

Utilisons l'expression de la distribution de probabilités de Boltzmann pour une particule libre de masse m. L'expression que nous allons établir est donc valable pour un gaz parfait, dans lequel les interactions entre particules sont négligeables. Comme au paragraphe précédent, nous utilisons une approximation classique en négligeant la quantification de l'énergie.

Exprimons les probabilités en fonction de la vitesse \vec{v} , en utilisant l'expression $E = \frac{1}{2}mv^2$ de l'énergie. Les trois composantes v_x , v_y et v_z de \vec{v} peuvent varier de $-\infty$ à $+\infty$. Comme nous remplaçons les probabilités discrètes p_i par une fonction continue $p(\vec{v})$ de la vitesse \vec{v} , nous devons en préciser l'interprétation. La grandeur déduite de (14.13),

$$p(\vec{v}) = Z^{-1} e^{-mv^2/2k_{\rm B}T},\tag{15.18}$$

est la densité de probabilité pour qu'une particule ait une vitesse dont les composantes sont comprises entre v_x et $v_x + dv_x$, v_y et $v_y + dv_y$ et v_z et $v_z + dv_z$. La fonction de partition

$$Z = \sum e^{-mv^2/2k_{\rm B}T}$$
(15.19)

doit être comprise comme une somme sur toutes les vitesses possibles, c'est-à-dire

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \ e^{-mv^2/2k_{\rm B}T}.$$
 (15.20)

Avec (15.10), l'intégrale (15.20) vaut

$$Z = \left(\frac{2\pi k_{\rm B}T}{m}\right)^{3/2}.\tag{15.21}$$

La distribution de vitesses (15.18) ne dépend que de la grandeur des vitesses mais pas de leur orientation. Dans un système à l'équilibre, il est normal que la distribution des vitesses soit isotrope, c'est-à-dire identique dans toutes les directions. Il est donc utile de remplacer la distribution $p(\vec{v})$ par une distribution des valeurs de la vitesse qui est indépendante des directions des mouvements. Introduisons les coordonnées sphériques (v, θ_v, φ_v) de l'espace des vitesses. L'élément de volume s'écrit

$$dv_x dv_y dv_z = v^2 dv \sin \theta_v d\theta_v d\varphi_v. \tag{15.22}$$

En intégrant sur les angles θ_v et φ_v , on déduit la densité de probabilité d'obtenir une vitesse comprise entre v et v + dv,

$$F(v) = v^{2} \int_{0}^{2\pi} d\varphi_{v} \int_{0}^{\pi} \sin \theta_{v} \, d\theta_{v} \, p(\vec{v})$$

= $4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_{\rm B}T}\right)^{3/2} v^{2} \, e^{-mv^{2}/2k_{\rm B}T}.$ (15.23)

La formule (15.23) est appelée distribution de Maxwell des vitesses. Grâce à (15.20) et (15.22), elle vérifie la propriété

$$\int_0^\infty F(v)dv = 1 \tag{15.24}$$

attendue d'une densité de probabilité.

La distribution de Maxwell est représentée sur la figure 15.1. Elle possède un maximum à la vitesse

$$v_{\max} = \sqrt{\frac{2k_{\rm B}T}{m}} \tag{15.25}$$

(qui n'est pas la vitesse maximum!). On peut réécrire F(v) sous la forme

$$F(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi} v_{\max}} \left(\frac{v}{v_{\max}}\right)^2 e^{-(v/v_{\max})^2}.$$
 (15.26)

La vitesse v_{max} est la vitesse la plus probable. Des vitesses plus grandes sont aussi rencontrées mais avec une probabilité qui décroît exponentiellement aux grandes vitesses.

Nous pouvons utiliser la distribution de Maxwell pour calculer la vitesse moyenne des particules dans le gaz,

$$v_{\rm moy} = \int_0^\infty v F(v) dv. \tag{15.27}$$



FIGURE 15.1 – Distribution de Maxwell F(v) des vitesses (multipliée par v_{max}) en fonction de v/v_{max} [éq. (15.23)].

Posons $u = mv^2/2k_{\rm B}T = (v/v_{\rm max})^2$,

$$v_{\text{moy}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_{\text{max}} \int_0^\infty u e^{-u} du$$
$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_{\text{max}} \approx 1.13 v_{\text{max}}$$
(15.28)

avec (12A.2). Cette vitesse est, comme v_{max} , proportionnelle à la racine carrée de la température et inversément proportionnelle à la racine carrée de la masse. Elle est un peu plus grande que la vitesse la plus probable v_{max} .

Enfin, on peut de la même manière calculer la vitesse en moyenne quadratique,

$$v_{\text{quad}} = \left[\int_{0}^{\infty} v^{2} F(v) dv \right]^{1/2}$$

= $\sqrt{\frac{3}{2}} v_{\text{max}} \approx 1.22 v_{\text{max}},$ (15.29)

qui est encore un peu plus grande que v_{moy} . Ce dernier résultat permet de calculer l'énergie cinétique moyenne des particules de ce gaz; on obtient le résultat bien connu

$$E_{\rm moy} = \frac{1}{2}mv_{\rm quad}^2 = \frac{3}{2}k_{\rm B}T,$$
(15.30)

qui est un cas particulier du théorème d'équipartition (voir annexe 15A).

15.4 Propriétés thermodynamiques des gaz dues aux rotations des molécules diatomiques

Dans le système simplifié étudié au paragraphe précédent, seule l'énergie cinétique des particules peut varier avec la température. Nous allons à présent considérer des particules dont l'état interne peut changer. Les molécules possèdent différents types de niveaux d'excitation interne dont l'énergie d'excitation est faible. Au §10.5, nous avons vu que, parmi les modes d'excitation interne d'une molécule, celui qui requiert l'énergie d'excitation la plus faible est le mouvement de rotation. Il n'est donc pas étonnant que le premier effet microscopique dû à la structure interne des molécules qui affecte les propriétés macroscopiques d'un gaz moléculaire à basse température est dû aux rotations. Nous allons étudier cet effet pour des molécules diatomiques.

L'énergie de rotation d'une molécule diatomique est donnée par l'équation (10.31),

$$E_{\rm rot} = \frac{\hbar^2}{2\mathcal{I}} \ l(l+1), \tag{15.31}$$

où \mathcal{I} est le moment d'inertie de la molécule. La fonction de partition correspondante est donnée par (14.12) et (14.21) sous les formes équivalentes

$$Z_{\rm rot} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} e^{-\hbar^2 l(l+1)/2\mathcal{I}k_{\rm B}T} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)e^{-\hbar^2 l(l+1)/2\mathcal{I}k_{\rm B}T}.$$
 (15.32)

En effet, chaque fonction d'onde est aussi caractérisée par le nombre quantique m et chaque niveau d'énergie est dégénéré $g_l = 2l + 1$ fois.

La grandeur

$$\theta_r = \frac{\hbar^2}{2\mathcal{I}k_{\rm B}} \tag{15.33}$$

qui apparaît dans les exponentielles de (15.32) a les dimensions d'une température. C'est la *température caractéristique de rotation* du type de molécules considéré. Avec cette notation, la fonction de partition devient

$$Z_{\rm rot} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)e^{-l(l+1)\theta_r/T}.$$
(15.34)

La capacité calorifique pour une molécule est alors donnée par (14.37),

$$C_{V,\text{rot}} = k_{\text{B}}T \left(\frac{\partial^2 [T \ln Z_{\text{rot}}]}{\partial T^2}\right)_V.$$
(15.35)

La chaleur spécifique molaire c_V est obtenue en multipliant cette capacité calorifique par N_A . Elle est représentée sur la figure 15.2.

A basse température $(T \ll \theta_r)$, l'expression (15.34) peut être approchée par ses deux premiers termes,

$$\ln Z_{\rm rot} \approx \ln \left(1 + 3e^{-2\theta_r/T} \right) \approx 3e^{-2\theta_r/T}.$$



FIGURE 15.2 – Chaleur spécifique molaire de rotation $c_{V,\text{rot}} = N_A C_{V,\text{rot}}$ en fonction du rapport de la température T à la température caractéristique de rotation θ_r . L'approximation à basse température basée sur (15.36) est représentée en pointillés.

La capacité calorifique par molécule est alors donnée approximativement par

$$C_{V,\text{rot}} \approx 12 \, k_{\text{B}} \, \frac{\theta_r^2}{T^2} \, e^{-2\theta_r/T}.$$
 (15.36)

A haute température $(T \gg \theta_r)$, l'expression (15.34) peut être remplacée par une intégrale en posant u = l(l+1). Comme u et l sont traités comme des variables continues, on en déduit du = (2l+1)dl. Nous supposons ici que l'expression (15.31) est approximativement valable pour un suffisamment grand nombre de niveaux de rotation. En utilisant le même type de raisonnement que pour (15.9), on obtient

$$Z_{\rm rot} \approx \int_0^\infty (2l+1)e^{-l(l+1)\theta_r/T} dl = \int_0^\infty e^{-u\theta_r/T} du = \frac{T}{\theta_r}.$$
 (15.37)

De cette expression, on déduit

$$C_{V,\mathrm{rot}} \approx k_{\mathrm{B}},$$
 (15.38)

pour une molécule. On observe sur la figure 15.2 que $c_{V,\text{rot}}$ est déjà proche de sa limite R au delà de $T = 2\theta_r$.

15.5 Propriétés thermodynamiques des gaz dues aux vibrations des molécules diatomiques

Lorsque la température augmente, l'énergie moyenne d'excitation des molécules augmente et les niveaux de vibration de ces molécules peuvent à leur tour être excités (voir le §10.4). L'énergie de vibration d'une molécule diatomique est donnée par l'équation (10.26),

$$E_{\rm vib} \approx (n_v + \frac{1}{2})\hbar\omega,$$
 (15.39)

où ω est une fréquence caractéristique de chaque type de molécule et n_v est un entier positif. La fonction de partition pour les vibrations s'écrit

$$Z_{\rm vib} = \sum_{n_v=0}^{\infty} e^{-(n_v + \frac{1}{2})\hbar\omega/k_{\rm B}T} = \sum_{n_v=0}^{\infty} e^{-(n_v + \frac{1}{2})\theta_v/T}$$
(15.40)

en introduisant la température caractéristique de vibration

$$\theta_v = \hbar \omega / k_{\rm B} \tag{15.41}$$

du type de molécules considéré. Avec pour |x| < 1,

$$(1-x)^{-1} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n, \tag{15.42}$$

la série géométrique dans (15.40) peut facilement être sommée,

$$Z_{\rm vib} = e^{-\theta_v/2T} \frac{1}{1 - e^{-\theta_v/T}}.$$
(15.43)

De cette expression et de (14.37), on déduit la capacité calorifique

$$C_{V,\text{vib}} = k_{\text{B}} \; \frac{\theta_v^2}{T^2} \; \frac{e^{\theta_v/T}}{(e^{\theta_v/T} - 1)^2}.$$
 (15.44)

La chaleur spécifique molaire $c_{V,\text{vib}} = N_A C_{V,\text{vib}}$ correspondant à cette capacité calorifique est représentée sur la figure 15.3.

Lorsque T est petit $(T \ll \theta_v, e^{\theta_v/T} \gg 1)$, on a

$$Z_{\rm vib} \approx e^{-\theta_v/2T} \tag{15.45}$$

et la chaleur spécifique molaire tend rapidement vers 0

$$C_{V,\text{vib}} \approx k_{\text{B}} \frac{\theta_v^2}{T^2} e^{-\theta_v/T}.$$
 (15.46)

Lorsque T est grand $(T \gg \theta_v, e^{\theta_v/T} \approx 1 + \theta_v/T)$, la fonction de partition peut être approchée par

$$Z_{\rm vib} \approx T/\theta_v$$
 (15.47)

et la capacité calorifique devient approximativement

$$C_{V,\mathrm{vib}} \approx k_\mathrm{B},$$
 (15.48)

c'est-à-dire une constante. Ici aussi, nous supposons que l'expression (15.39) est approximativement valable pour un suffisamment grand nombre de niveaux de vibration. On observe sur la figure 15.3 que $c_{V,\text{vib}}$ se rapproche lentement de sa limite R au delà de $T = 2\theta_v$.



FIGURE 15.3 – Chaleur spécifique molaire de vibration $c_{V,\text{vib}} = N_A C_{V,\text{vib}}$ en fonction du rapport de la température T à la température caractéristique de vibration θ_v . L'approximation à basse température basée sur (15.46) est représentée en pointillés.

15.6 Gaz de molécules diatomiques

La forme de mouvement qui requiert le moins d'énergie est le mouvement d'une particule libre (§15.2) que nous appellerons conventionnellement "mouvement de translation". Une description plus complète dans le cas d'une molécule doit tenir compte simultanément de ce mouvement et des excitations vers les niveaux de rotation et de vibration. Le spectre simplifié ressemble alors à celui présenté sur la figure 10.6. Exciter des niveaux de rotation et de vibration nécessite une énergie minimum qui est plus faible pour les rotations que pour les vibrations. La somme qui apparaît dans la définition de la fonction de partition doit porter sur tous les états d'une molécule libre et sur tous les états qui sont schématisés par les niveaux de la figure 10.6.

L'énergie totale d'une molécule peut s'écrire approximativement sous la forme

$$E = E_{\text{trans}}(n_x, n_y, n_z) + E_{\text{rot}}(l) + E_{\text{vib}}(n_v), \qquad (15.49)$$

où les différents termes sont donnés par (15.6), (15.31) et (15.39). La fonction de partition correspondante est

$$Z = \sum_{n_x, n_y, n_z} \sum_{l,m} \sum_{n_v} e^{-[E_{\text{trans}}(n_x, n_y, n_z) + E_{\text{rot}}(l) + E_{\text{vib}}(n_v)]/k_{\text{B}}T}$$
$$= \left(\sum_{n_x, n_y, n_z} e^{-E_{\text{trans}}(n_x, n_y, n_z)/k_{\text{B}}T}\right) \left(\sum_{l,m} e^{-E_{\text{rot}}(l)/k_{\text{B}}T}\right) \left(\sum_{n_v} e^{-E_{\text{vib}}(n_v)/k_{\text{B}}T}\right). (15.50)$$

Cette fonction de partition se factorise donc sous la forme

$$Z = Z_{\rm trans} Z_{\rm rot} Z_{\rm vib}, \tag{15.51}$$

c'est-à-dire vaut le produit des expressions (15.8), (15.34) et (15.40), et $\ln Z$ devient

$$\ln Z = \ln Z_{\text{trans}} + \ln Z_{\text{rot}} + \ln Z_{\text{vib}}.$$
(15.52)

En dérivant deux fois, on peut ainsi calculer la capacité calorifique due à l'ensemble de ces effets,

$$C_V = C_{V,\text{trans}} + C_{V,\text{rot}} + C_{V,\text{vib}},\tag{15.53}$$

qui permet d'expliquer les différentes phases de l'évolution de la chaleur spécifique d'un gaz.

A basse température $(T \ll \theta_r)$, seuls les mouvements de translation sont possibles et la capacité calorifique est approchée par (15.16) $(C_{V,\text{vib}} \ll C_{V,\text{rot}} \ll C_{V,\text{trans}})$. Lorsque



FIGURE 15.4 – Evolution schématique de la chaleur spécifique molaire d'un gaz moléculaire en fonction de la température. L'emploi d'une échelle logarithmique pour les températures illustre la différence d'ordre de grandeur entre θ_r et θ_v .

la température augmente, les niveaux de rotation peuvent être excités et la capacité calorifique augmente d'abord d'une quantité approchée par (15.36). Les deux premiers termes de (15.53) contribuent à la capacité calorifique. Puis la capacité calorifique augmente rapidement au voisinage de θ_r . Lorsque la température augmente encore au delà de $2\theta_r$, la capacité calorifique due aux rotations tend vers la constante $k_{\rm B}$ et la valeur totale atteint $5k_{\rm B}/2$. Tant que $T \ll \theta_v$, seul l'état fondamental de vibration est peuplé et la capacité calorifique correspondante est quasiment nulle [éq. (15.46)]. A des températures plus élevées $T \approx \theta_v$, la capacité calorifique due aux vibrations augmente progressivement selon (15.44). Au-delà de $2\theta_v$, elle est proche de sa valeur asymptotique [éq. (15.48)] et un nouveau palier est atteint à la valeur $7k_{\rm B}/2$. On peut donc s'attendre au comportement présenté schématiquement sur la figure 15.4. Si la température augmente encore, il faut tenir compte de l'effet des excitations électroniques que nous ne discuterons pas ici.

Les paliers 3R/2, 5R/2 et 7R/2 de l'évolution de la chaleur spécifique molaire sont aussi expliqués classiquement par le théorème d'équipartition (annexe 15A).

15.7 Propriétés des systèmes dont l'énergie est une somme de termes indépendants

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que la forme additive (15.49) de l'énergie conduit à la forme additive (15.53) de la capacité calorifique. Il est facile de généraliser cette propriété.

Supposons que l'énergie d'un système est donnée par une somme de termes qui dépendent chacun d'un nombre quantique différent,

$$E = E_1(n_1) + E_2(n_2) + E_3(n_3) + \dots$$
(15.54)

La fonction de partition correspondante se factorise,

$$Z = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \dots e^{-[E_1(n_1) + E_2(n_2) + E_3(n_3) + \dots]/k_{\rm B}T}$$

= $\left(\sum_{n_1} e^{-E_1(n_1)/k_{\rm B}T}\right) \left(\sum_{n_2} e^{-E_2(n_2)/k_{\rm B}T}\right) \left(\sum_{n_3} e^{-E_3(n_3)/k_{\rm B}T}\right) \dots$
= $Z_1 Z_2 Z_3 \dots$ (15.55)

L'énergie libre et la capacité calorifique à volume constant correspondantes peuvent alors s'écrire sous forme d'une somme de contributions indépendantes

$$F = -k_{\rm B}T \,\left(\ln Z_1 + \ln Z_2 + \ln Z_3 + \dots\right) \tag{15.56}$$

 et

$$C_V = k_{\rm B}T \left[\left(\frac{\partial^2 [T \ln Z_1]}{\partial T^2} \right)_V + \left(\frac{\partial^2 [T \ln Z_2]}{\partial T^2} \right)_V + \left(\frac{\partial^2 [T \ln Z_3]}{\partial T^2} \right)_V + \dots \right]. \quad (15.57)$$

Les formules (15.51) et (15.53) sont respectivement des cas particuliers de (15.55) et (15.57).

Annexe 15A: Théorème d'équipartition

15A.1 Approximation classique de la fonction de partition

Lors du calcul de la fonction de partition du gaz parfait de particules discernables [éq. (15.8)], nous avons approché une somme par une intégrale [éq. (15.9)]. Cette approximation revient à considérer que l'énergie du système varie de façon continue et à négliger la quantification. On se retrouve ainsi dans les hypothèses de la physique classique.

En utilisant le résultat $k = n\pi/a$ du §5.2 et la formule $p = \hbar k$ [éq. (2.15)], on peut écrire l'énergie (15.6) d'une particule dans une boîte sous la forme

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \right) = \frac{1}{2m} \left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \right) = \frac{p^2}{2m}.$$
 (15A.1)

Dans cette relation bien connue entre énergie et impulsion, p_x , p_y , p_z sont quantifiés. Si l'on néglige cette quantification, on retrouve la relation classique (3.2) où les variables varient de façon continue. L'approximation (15.11) de Z correspond en fait à cette relation classique. Lorsque l'impulsion est traitée comme une variable continue, la fonction de partition s'écrit dans cette approximation (à un facteur multiplicatif près qui n'est pas connu en physique classique)

$$Z = \int d\vec{p} \ e^{-p^2/2mk_{\rm B}T}.$$
 (15A.2)

Elle se factorise en coordonnées cartésiennes sous la forme

$$Z = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \ e^{-p_x^2/2mk_{\rm B}T}\right) \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dp_y \ e^{-p_y^2/2mk_{\rm B}T}\right) \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dp_z \ e^{-p_z^2/2mk_{\rm B}T}\right)$$
$$= \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \ e^{-p_x^2/2mk_{\rm B}T}\right)^3$$
$$= (2\pi mk_{\rm B}T)^{3/2}, \tag{15A.3}$$

ce qui est bien le résultat (15.11) à un facteur multiplicatif près. Comme ce facteur disparaît lors de dérivations du logarithme de Z, la capacité calorifique d'une particule obtenue avec (15A.3) est identique à (15.16), c'est-à-dire

$$C_V = \frac{3}{2}k_{\rm B}.$$
 (15A.4)

Plus généralement, supposons que l'énergie d'une particule évoluant dans un espace à une dimension s'écrive classiquement sous la forme

$$E = ap^2 + bx^2 \tag{15A.5}$$

où a et b sont des constantes positives. Cette expression contient comme cas particuliers l'énergie classique (15A.1) d'une particule libre pour b = 0 et l'énergie classique (5.19) d'un oscillateur harmonique pour $ab = \frac{1}{4}\omega^2$. La fonction de partition classique s'obtient alors en intégrant sur les *deux* variables x et p qui apparaissent dans (15A.5),

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dp \ e^{-(ap^2 + bx^2)/k_{\rm B}T}$$
$$= \frac{\pi k_{\rm B}T}{\sqrt{ab}}.$$
(15A.6)

A un facteur près qui ne modifie pas les dérivées de $\ln Z$, on retrouve la limite pour $T \to \infty$ de $Z_{\rm vib}$ donné par (15.47). La capacité calorifique correspondante est donnée par

$$C_V = k_{\rm B} \tag{15A.7}$$

en accord avec (15.48).

15A.2 Théorème

Dans l'expression (15A.1), l'énergie est la somme de trois termes quadratiques (en p_x^2 , p_y^2 et p_z^2). La capacité calorifique est égale à $\frac{3}{2}k_{\rm B}$, c'est-à-dire au triple de $\frac{1}{2}k_{\rm B}$. Dans l'expression (15A.5), l'énergie est la somme de deux termes quadratiques (en p^2 et x^2). La capacité calorifique est égale à $k_{\rm B}$, c'est-à-dire au double de $\frac{1}{2}k_{\rm B}$.

Nous pouvons généraliser ces résultats avec le *théorème d'équipartition*. Supposons que l'énergie classique d'une particule puisse s'écrire sous la forme séparée

$$E(q_1, q_2, q_3, \dots) = aq_1^2 + E'(q_2, q_3, \dots),$$
 (15A.8)

où a est une constante positive et q_1, q_2, \ldots représentent des coordonnées généralisées (comme x) ou des impulsions généralisées (comme p_x). Appelons "degrés de liberté" ces coordonnées ou impulsions généralisées. L'utilisation de (15.55) et de l'intégrale (15.10) avec $\gamma = a/k_{\rm B}T$ conduit à

$$\ln Z = \frac{1}{2} \ln \frac{\pi k_{\rm B} T}{a} + \ln Z', \qquad (15A.9)$$

où Z' correspond à E'. En utilisant (14.32), on obtient

$$U = \frac{1}{2}k_{\rm B}T + U'. \tag{15A.10}$$

Le degré de liberté qui apparaît quadratiquement dans (15A.8) contribue pour $\frac{1}{2}k_{\rm B}T$ à l'énergie interne. Nous pouvons donc énoncer le théorème d'équipartition.

Tous les degrés de liberté qui apparaissent quadratiquement dans l'expression classique de l'énergie contribuent chacun pour $\frac{1}{2}k_{\rm B}T$ à l'énergie interne.

Celle-ci se répartit donc en parties égales sur chacun de ces degrés de liberté. Cette propriété est appelée *équipartition* de l'énergie interne.

De même, il y a équipartition de la capacité calorifique à volume constant pour chaque degré de liberté quadratique. En effet, (14.37) donne

$$C_V = \frac{1}{2}k_{\rm B} + C'_V, \tag{15A.11}$$

où C'_V correspond à E' et Z'. Les relations (15A.4) et (15A.7) auraient pu être obtenues sans calcul en comptant les degrés de liberté qui apparaissent quadratiquement dans l'hamiltonien, c'est-à-dire dans l'expression classique (15A.1) ou (15A.5) de l'énergie. Insistons sur le fait que l'approximation classique qui est utilisée pour calculer la fonction de partition de façon approchée implique que la propriété d'équipartition n'est pas valable à basse température.

15A.3 Application à un gaz de molécules diatomiques

A titre d'exemple, considérons une molécule diatomique. Cette molécule possède trois degrés de liberté de translation [éq. (15A.1)], un mode de vibration à une dimension [éq. (10.20)] qui correspond approximativement à deux degrés de liberté quadratiques [éq. (5.19)] comme dans (15A.5), et deux degrés de liberté de rotation quadratiques [éq. (10.29)] qui correspondent aux deux variables angulaires de l'axe de la molécule. Le total est de 7 degrés de liberté quadratiques. Le théorème d'équipartition prédit la capacité calorifique par molécule

$$C_V = \frac{7}{2}k_{\rm B} \tag{15A.12}$$

pour une molécule diatomique quelconque à suffisamment haute température pour que les modes de vibration soient excités (voir la figure 15.4). Cette température ne peut cependant pas être trop élevée sinon la molécule se dissocie.

Si la température est telle que ni les degrés de liberté de rotation, ni les degrés de liberté de vibration ne sont excités, la capacité calorifique par molécule est $C_V = 3k_B/2$. Si la température est telle que seuls les degrés de liberté de vibration ne sont pas excités, la capacité calorifique par molécule est $C_V = 5k_B/2$. Les trois paliers de la courbe d'évolution de la chaleur spécifique molaire sur la figure 15.4 peuvent ainsi être expliqués mais pas les zones de transition entre ces paliers.

Chapitre 16

Mécanique statistique de particules identiques

16.1 Le paradoxe de Gibbs

Jusqu'à présent, nous avons considéré les particules identiques comme discernables. En effet, nous avons principalement appliqué les techniques de la physique statistique à une seule particule et nous avons multiplié le résultat par le nombre de particules (§15.2, 15.4 et 15.5). Cela revient a considérer les particules comme distinctes et complètement indépendantes les unes des autres. Cette hypothèse n'est pourtant pas correcte comme nous l'avons vu au §7.7 puisque des particules identiques sont indiscernables. Nous allons voir qu'elle conduit à certains problèmes en physique statistique et que ces problèmes disparaissent quand on tient compte de l'indiscernabilité des particules.

L'approximation des particules discernables a pu expliquer certains résultats expérimentaux comme le comportement de la chaleur spécifique molaire à volume constant. En particulier, nous avons retrouvé la valeur de cette grandeur pour un gaz parfait [éq. (15.17)]. Cependant, cette méthode conduit aussi à des résultats incorrects.

Multiplions l'entropie (15.15) d'une particule du gaz parfait de particules discernables par le nombre N de particules contenues dans le volume V. Le résultat obtenu

$$\tilde{S}(N,V) = \frac{3}{2} N k_{\rm B} \left[1 + \ln \left(\frac{m k_{\rm B} T}{2\pi \hbar^2} V^{2/3} \right) \right]$$
(16.1)

ne peut pas être correct car l'entropie est une grandeur extensive. Une grandeur extensive est une fonction homogène de degré 1 en les variables N et V, c'est-à-dire doit vérifier la propriété

$$S(\lambda N, \lambda V) = \lambda S(N, V), \tag{16.2}$$

ce qui n'est manifestement pas le cas pour (16.1).

L'expression (16.1) peut être obtenue à partir de la propriété de factorisation (15.55). Si nous considérons toutes les particules du gaz comme indépendantes (nous négligeons leurs interactions), l'hamiltonien du système est

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m}.$$
 (16.3)

L'énergie totale du système est la somme des énergies de N particules libres et a la forme (15.54). Par conséquent, la fonction de partition correspondante se factorise en N facteurs identiques et s'écrit d'après (15.55),

$$\tilde{Z} = (Z^{(1)})^N,$$
(16.4)

où $Z^{(1)}$ est donné par (15.11). On vérifie avec l'expression (14.34) de l'entropie que (16.4) conduit à (16.1).

Ce paradoxe rencontré par Gibbs l'a conduit à corriger empiriquement l'expression (16.4) sous la forme

$$Z = \frac{(Z^{(1)})^N}{N!}.$$
(16.5)

Le dénominateur est appelé facteur de correction de Gibbs. En utilisant (15.11) pour $Z^{(1)}$ et la définition (14.34) de l'entropie, on obtient l'approximation

$$\ln Z = N \ln Z^{(1)} - N \ln N + N \tag{16.6}$$

dont on déduit l'expression correcte de l'entropie d'un gaz parfait monoatomique,

$$S(N,V) = Nk_{\rm B} \left\{ \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \left[\frac{mk_{\rm B}T}{2\pi\hbar^2} \left(\frac{V}{N} \right)^{2/3} \right] \right\}.$$
 (16.7)

Le logarithme dépend du rapport V/N et S vérifie donc la propriété (16.2). L'entropie est bien extensive.

Le facteur de correction de Gibbs est une façon de corriger un des défauts de la physique statistique classique. L'apparition au vingtième siècle de la physique quantique a permis d'expliquer naturellement le paradoxe de Gibbs et d'autres difficultés de l'approche classique de la physique statistique. Il est en fait plus simple de partir directement de la physique quantique pour fonder la physique statistique. Les différents problèmes et paradoxes n'apparaissent pas. Dans la définition de la fonction de partition, seuls les états physiquement admissibles doivent être inclus dans la somme. Ce n'est que quand on utilise l'approximation classique que le facteur de Gibbs doit être introduit. La correction de Gibbs s'est imposée comme une solution au paradoxe. Avant d'en donner une interprétation physique, nous allons revenir sur les conséquences de l'indiscernabilité des particules.

16.2 Bosons et fermions sans interaction

Au §7.7, nous avons vu qu'il existe deux catégories de particules au point de vue de l'indiscernabilité, les bosons et les fermions. Les systèmes de bosons identiques sont décrits par des fonctions d'onde symétriques tandis que les systèmes de fermions identiques sont décrits par des fonctions d'onde antisymétriques. On distingue les bosons des fermions en déterminant le spin de la particule, qu'elle soit élémentaire ou composite.

Une particule de spin demi-entier (comme un électron, un proton ou un neutron) est un fermion. Une particule de spin entier (comme un photon) est un boson. Cependant, nous allons aussi nous intéresser aux atomes et aux molécules qui sont des systèmes liés de particules. Ces systèmes sont composés uniquement de particules de spin 1/2(électrons, protons et neutrons), c'est-à-dire de fermions. D'après la règle (8.41) sur la composition des moments cinétiques, le moment cinétique total d'un système de deux particules de spin 1/2 est entier. En composant le moment cinétique total de ces deux fermions avec le spin 1/2 d'un troisième fermion, le résultat est demi-entier, et ainsi de suite ... Le moment cinétique total d'un système de particules de spin 1/2 est *entier* si le nombre de ces particules est *pair* ou *demi-entier* si ce nombre est *impair*. Par conséquent, on obtient la règle suivante.

Un atome, une molécule ou un noyau atomique est un boson si le nombre total d'électrons, de protons et de neutrons qui le composent est pair ou un fermion si ce nombre est impair.

Un atome d'hydrogène, une molécule d'hydrogène, toute molécule constituée de deux atomes identiques, un noyau ⁴He sont des bosons. Un ion H⁻, un ion moléculaire H_2^+ , un noyau ³He sont des fermions.

L'hamiltonien de deux particules identiques sans interaction est donné par

$$H = H(1) + H(2). (16.8)$$

Considérons d'abord le cas de deux fermions identiques qui n'interagissent pas. Une fonction propre antisymétrique [éq. (7.44)] de l'hamiltonien (16.8) peut être écrite sous la forme d'un déterminant de Slater [éq. (9.34)]

$$\Psi_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{\alpha}(1) & \psi_{\alpha}(2) \\ \psi_{\beta}(1) & \psi_{\beta}(2) \end{vmatrix}.$$
 (16.9)

Cette expression n'est valable que parce que les deux particules n'interagissent pas dans (16.8). La valeur propre correspondante est

$$E = E_{\alpha} + E_{\beta}.\tag{16.10}$$

La fonction Ψ_A n'existe que si $\psi_{\alpha} \neq \psi_{\beta}$, en accord avec le principe d'exclusion de Pauli : des fermions identiques doivent se trouver dans des états différents. Si les énergies E_{α} et E_{β} ne sont pas dégénérées, on a obligatoirement $E_{\alpha} \neq E_{\beta}$, comme nous l'avons vu au §9.2.3 pour les états triplets de l'atome d'hélium [éq. (9.23)].

Considérons le cas de deux bosons identiques qui n'interagissent pas. Leur hamiltonien est encore donné par (16.8). Leur fonction d'onde est symétrique [éq. (7.43)],

$$\Psi_{S}(1,2) = \begin{cases} \psi_{\alpha}(1)\psi_{\alpha}(2), & (\alpha = \beta), \\ \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_{\alpha}(1)\psi_{\beta}(2) + \psi_{\beta}(1)\psi_{\alpha}(2)\right], & (\alpha \neq \beta). \end{cases}$$
(16.11)

Cette expression n'est valable que parce que les deux particules n'interagissent pas. L'énergie correspondante est aussi donnée par (16.10). Cependant, rien n'empèche ici que α et β soient égaux.

Pour N fermions identiques sans interaction, il est aussi possible d'écrire la fonction d'onde sous forme d'un déterminant de Slater [éq. (9.34)]. Le principe d'exclusion

E_4	_	E_4
<i>E</i> ₃	_	E_3
<i>E</i> ₂	_	E_2
E_1	_	<i>E</i> ₁
<u>E</u> 0	_	<u> </u>

FIGURE 16.1 – Etat fondamental d'un système de N fermions (à gauche) ou N bosons (à droite) identiques sur des niveaux non dégénérés (N = 4).

de Pauli s'applique donc à tout système de fermions identiques entre les quels les interactions sont négligeables. Si l'on généralise la formule (16.10), l'énergie de l'état fondamental d'un système de N fermions identiques est donnée par

$$E = \sum_{\lambda=0}^{N-1} E_{\lambda}, \qquad (16.12)$$

où des énergies E_{λ} non dégénérées doivent toutes être différentes (voir le schéma 16.1).

Le cas des bosons est beaucoup plus simple. Leur fonction d'onde est symétrique et existe toujours, quelles que soient les énergies E_{λ} considérées. Des bosons identiques peuvent se trouver à plusieurs (et même tous les bosons présents) dans le même état, avec une même fonction d'onde individuelle ψ_{α} . Comme tous les bosons peuvent occuper le même état individuel d'énergie E_0 , l'énergie totale la plus basse d'un système de N bosons identiques est

$$E = NE_0 \tag{16.13}$$

(voir le schéma 16.1). Ces comportements très différents des fermions et des bosons ont d'importantes conséquences en physique statistique (§16.7 et 16.9).

16.3 Interprétation de la correction de Gibbs

Pour simplifier la présentation, revenons d'abord à un système de deux particules libres 1 et 2 de même masse que nous supposons discernables. Puisqu'elles ont la même masse, leur hamiltonien peut encore être écrit sous la forme (16.8). Étudions les fonctions propres de cet hamiltonien H. Soient E_{α} et E_{β} deux valeurs propres distinctes $(\alpha \neq \beta)$ non dégénérées de chacun des hamiltoniens individuels H(1) et H(2), dont les fonctions propres sont ψ_{α} et ψ_{β} . Deux fonctions propres distinctes de H sont données par

$$\Psi_{\alpha\beta}(1,2) = \psi_{\alpha}(1)\psi_{\beta}(2),
\Psi_{\beta\alpha}(1,2) = \psi_{\beta}(1)\psi_{\alpha}(2).$$
(16.14)

Ces deux fonctions d'onde correspondent à la même valeur propre $E = E_{\alpha} + E_{\beta}$ [éq. (16.10)], dégénérée deux fois. Lors du calcul de la fonction de partition, les *deux* états de fonctions d'onde distinctes $\Psi_{\alpha\beta}$ et $\Psi_{\beta\alpha}$ doivent être comptés et l'énergie E apparaît *deux fois*.

En fait, les particules du gaz parfait étudié sont identiques et donc *indiscernables*. La fonction d'onde des deux particules n'est donc pas donnée par (16.14) mais par (16.9) si les particules sont des fermions ou par (16.11) si ce sont des bosons. De toute façon, l'état ne doit être compté qu'*une fois* au maximum dans la fonction de partition ! Le raisonnement avec des particules discernables introduit une erreur d'un facteur deux pour $\alpha \neq \beta$. Pour $\alpha = \beta$, ce raisonnement introduit aussi une erreur dans le cas de deux fermions identiques.

Dans l'expression (16.4) de la fonction de partition, chaque facteur correspond à une particule. Le raisonnement (15.55) qui conduit à cette expression suppose qu'il n'y a aucune restriction sur les énergies possibles de chacune des particules ce qui ne peut être correct que si toutes ces particules sont discernables. Lorsque les N énergies individuelles choisies sont toutes distinctes, un système de N particules discernables peut être représenté par N! fonctions d'onde alors qu'un système de N particules indiscernables est représenté par *une seule* fonction d'onde. Le facteur de correction de Gibbs représente le nombre de permutations des N particules indiscernables. La division par N! est une manière d'éviter de compter plusieurs fois un même état individuel qui apparait plusieurs fois dans une approximation où les particules identiques sont considérées erronément comme discernables.

La correction introduite par Gibbs n'est elle-même qu'une approximation. Elle n'est correcte que si toutes les particules occupent des niveaux d'énergie distincts et néglige les différences entre bosons et fermions. En effet, la comparaison des expressions (16.12) et (16.13) des énergies des états fondamentaux de systèmes de fermions et de systèmes de bosons montre que leurs comportements sont très différents. La correction de Gibbs n'est valable que si la nature fermion ou boson des particules indiscernables n'a pas beaucoup d'importance. C'est surtout à basse énergie que les relations (16.12) et (16.13) diffèrent. La correction de Gibbs ne sera donc pas suffisante à basse température où un traitement tenant compte de la nature des particules est nécessaire (§16.7 et 16.9).

16.4 Statistique de photons

Considérons un gaz de photons à l'équilibre à la température T. Les photons sont des bosons. Comme des photons peuvent être à tout instant émis ou absorbés par les parois du récipient et par le gaz qui y est contenu, leur nombre peut varier. Ces photons peuvent exister dans différents états d'énergies E_1 , E_2 , E_3 , ... Une énergie E_{γ} est donnée par $E_{\gamma} = \hbar c k_{\gamma}$ d'après (2.12) et (2.19), où les nombres d'onde k_{γ} sont quantifiés parce que les photons sont enfermés dans un volume fini. Nous supposons que les nombres de photons dans chacun des niveaux d'énergie sont n_1 , n_2 , n_3 , ... Comme nous ne faisons que *compter* les photons sans les différencier, nous les traitons bien comme des particules indiscernables. Les nombres n_1 , n_2 , n_3 , ... peuvent prendre toute valeur entière, y compris 0.

La fonction de partition du gaz de photons est une somme sur tous les nombres n_1 , n_2 , n_3 , ... possibles,

$$Z = \sum_{n_1, n_2, n_3, \dots} e^{-(n_1 E_1 + n_2 E_2 + n_3 E_3 + \dots)/k_{\rm B}T}.$$
(16.15)

Toutes les sommes sont indépendantes et Z peut donc s'écrire

$$Z = \left(\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-n_1 E_1/k_{\rm B}T}\right) \left(\sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-n_2 E_2/k_{\rm B}T}\right) \left(\sum_{n_3=0}^{\infty} e^{-n_3 E_3/k_{\rm B}T}\right) \dots$$
(16.16)

En utilisant la somme de la série géométrique (15.42), on obtient

$$Z = \prod_{j} \left(1 - e^{-E_j/k_{\rm B}T} \right)^{-1}.$$
 (16.17)

De cette expression, on peut déduire toutes les grandeurs intéressantes.

D'après (14.11), la probabilité pour qu'il y ait n_i photons dans le niveau d'énergie E_i , quelles que soient les occupations des autres niveaux d'énergie, est

$$p(n_i) = \frac{1}{Z} \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \sum_{n_{i-1}} \sum_{n_{i+1}} \dots e^{-(n_1 E_1 + n_2 E_2 + n_3 E_3 + \dots)/k_{\rm B}T}.$$
 (16.18)

La somme porte sur tous les nombres de photons qui ne sont pas étudiés, c'est-à-dire tous sauf n_i . Le nombre moyen de photons d'énergie E_i est donné par la moyenne des n_i pondérés par les probabilités correspondantes,

$$\langle n_i \rangle = \sum_{n_i} p(n_i) n_i$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_{n_1, n_2, n_3, \dots} n_i e^{-(n_1 E_1 + n_2 E_2 + n_3 E_3 + \dots)/k_{\rm B}T}$$

$$= -k_{\rm B}T \frac{\partial}{\partial E_i} \ln Z.$$
(16.19)

Puisqu'un seul facteur de (16.17) dépend de E_i , on obtient

$$\langle n_i \rangle = k_{\rm B}T \frac{\partial}{\partial E_i} \ln \left(1 - e^{-E_i/k_{\rm B}T} \right)$$
$$= \frac{e^{-E_i/k_{\rm B}T}}{1 - e^{-E_i/k_{\rm B}T}}.$$

Cette relation est valable pour n'importe quelle énergie individuelle E_i . Dans un volume macroscopique, les énergies sont tellement denses que l'on peut considérer E comme une variable continue. Nous pouvons donc écrire l'expression du nombre moyen de photons en fonction de l'énergie

$$n(E) = \frac{1}{e^{E/k_{\rm B}T} - 1}.$$
(16.20)

Cette expression est appelée la *distribution de Planck*. Elle est représentée sur la figure 16.2. On observe que le nombre moyen de photons d'énergie donnée augmente avec la température.

Pour une température donnée, à haute énergie c'est-à-dire lorsque E est très grand devant $k_{\rm B}T$, la distribution de Planck peut être approchée par

$$n(E) \approx e^{-E/k_{\rm B}T} \ll 1, \qquad E \gg k_{\rm B}T.$$
 (16.21)

A basse énergie c'est-à-dire quand E est très petit devant $k_{\rm B}T$, on obtient l'approximation

$$n(E) \approx \frac{k_{\rm B}T}{E} \gg 1, \qquad E \ll k_{\rm B}T.$$
 (16.22)

Le nombre moyen de photons de faible énergie est alors proportionnel à la température.



FIGURE 16.2 – Distribution de Planck en fonction de l'énergie pour différentes températures $T_1 < T_2 < T_3$.

16.5 Le corps noir

Tout système chauffé émet un rayonnement dont les propriétés dépendent de la température. Un corps noir est un système à l'équilibre à une température fixée, qui absorbe toute radiation qui y entre. Ce système idéalisé se prête à la fois à des analyses théoriques et à des expériences. Une réalisation expérimentale d'un corps noir est une enceinte bien isolée, maintenue à une température constante. En pratique, ce système doit comporter une petite ouverture pour permettre des observations. Une radiation entrant par ce trou a très peu de chances de ressortir et est donc "absorbée" par le dispositif. Les radiations émises par ce trou sont une très bonne approximation du rayonnement d'un corps noir idéal.

Il existe aussi des corps noir naturels. Le plus impressionnant est le *rayonnement* fossile qui est observé partout dans l'univers. Ce rayonnement semble baigner l'univers entier à une température uniforme d'environ 2.7 degrés Kelvin. Il provient de la recombinaison des noyaux et des électrons libres qui s'est produite pour former des atomes neutres lorsque la température est descendue en dessous de 3000 K environ un million d'années après l'"explosion" initiale appelée Big Bang qui a donné naissance à l'univers. Le rayonnement émis par le soleil suit aussi approximativement le comportement d'un corps noir dont la température est d'environ 6000 K.

Nous noterons $u(\nu, T) = dU/d\nu$ la densité d'énergie par unité de volume du corps noir en fonction de la fréquence. En l'intégrant sur toutes les fréquences (ou toutes les longueurs d'onde), on en déduit l'énergie totale par unité de volume U, dans le corps noir. La forme de cette densité d'énergie a été l'objet d'études effectuées par plusieurs physiciens célèbres (voir l'annexe 16A).

Vers la fin de l'année 1900, Max Planck a trouvé une formule empirique qui reproduit à toute fréquence les propriétés du corps noir (voir la figure 16.3). Cette formule



FIGURE 16.3 – Densité d'énergie par unité de volume d'un corps noir en fonction de l'énergie du rayonnement [formule (16.23) de Planck].

d'interpolation s'écrit

$$u(\nu,T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1}.$$
(16.23)

Dans cette expression apparaît un paramètre h qui a les dimensions d'une action (énergie multipliée par un temps). Cette formule est en excellent accord avec l'expérience à condition de choisir

$$h \approx 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js.}$$
 (16.24)

La constante de Planck apparaissait ainsi pour la première fois.

Cette formule s'obtient à partir d'un raisonnement fait par Rayleigh et Jeans corrigé par l'emploi de la formule (16.20) de la distribution de Planck. Rayleigh et Jeans ont démontré la relation

$$u(\nu,T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \bar{E},$$
(16.25)

où \overline{E} est l'énergie moyenne du rayonnement à la fréquence considérée, qui dépend de la température T. Cependant, Rayleigh et Jeans ont calculé cette énergie moyenne de manière classique ce qui les a conduit à une formule qui n'est valable qu'à basse fréquence (voir l'annexe 16A).

Avec la formule (16.20), la contribution moyenne des photons d'énergie E à l'énergie totale est $\overline{E} = n(E)E$, c'est-à-dire

$$\bar{E} = \frac{E}{e^{E/k_{\rm B}T} - 1} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_{\rm B}T} - 1}$$
(16.26)

en utilisant $E = h\nu$ [éq. (2.10)]. La formule (16.23) de la densité d'énergie du corps noir par unité de volume découle de (16.25) et (16.26).

16.6 Emission induite et effet laser

Einstein a proposé en 1916 une nouvelle interprétation physique de la formule de Planck pour le corps noir. Cette interprétation a fourni la première indication de l'existence d'un effet qui n'avait pas été suspecté jusque là et qui est à la base du *laser*. Cet effet, l'*émission induite*, correspond à l'émission par un atome excité d'un second photon en présence d'un photon résonnant, c'est-à-dire un photon dont l'énergie correspond exactement à une transition de cet atome. L'énergie du deuxième photon émis est égale à celle du premier et les deux photons sont donc identiques. Cette multiplication de photons identiques est possible du fait que les photons sont des bosons et que leur nombre n'est pas conservé (§7.7 et §16.4).

Avant l'interprétation d'Einstein de la loi de Planck, deux modes d'interaction des rayonnements (c'est-à-dire des photons, dans le vocabulaire actuel) avec les atomes étaient connus. L'émission spontanée a été décrite au chapitre 12 (voir la figure 12.1 et le schéma supérieur sur la figure 16.4). L'atome passe spontanément d'un état excité d'énergie E_j vers un état de plus basse énergie E_i par émission d'un photon d'énergie quasiment égale à $E_j - E_i$ [éq. (12.8)]. Cette transition n'est possible que si certaines lois de conservation et règles de sélection sont respectées [éqs. (12.11) et (12.12)]. Nous supposons que c'est le cas ici.

Le deuxième mode d'interaction est l'absorption. C'est l'inverse de l'émission spontanée (schéma central sur la figure 16.4). Un photon d'énergie $h\nu = E_j - E_i$ est absorbé par un atome dans un état d'énergie E_i . Cet atome passe ainsi dans un état d'énergie supérieure E_j . L'absorption est soumise aux mêmes règles de sélection que l'émission.

En fait, l'interaction entre un photon d'énergie $h\nu = E_j - E_i$ et un atome peut éventuellement conduire, soit à l'absorption de ce photon si l'atome est dans un état d'énergie E_i , soit à l'émission induite d'un second photon identique au premier si l'atome est dans un état d'énergie E_j . Ce processus est aussi soumis au même type de règles de sélection. La mécanique quantique (ou plutôt sa généralisation, l'électrodynamique quantique, une théorie quantique du champ électromagnétique) explique naturellement ces trois effets. Avant Einstein, seuls les deux premiers étaient connus et la loi de Planck ne pouvait être expliquée à partir d'une étude statistique des émissions spontanées et des absorptions des atomes du corps noir. C'est pour résoudre ce problème qu'Einstein a suggéré par un raisonnement phénoménologique l'existence de l'émission induite qui a ultérieurement été confirmée par l'expérience. Cette émission est schématisée sur la partie inférieure de la figure 16.4.

Le raisonnement d'Einstein est basé sur le fait que le corps noir est à l'équilibre, ce qui implique que les apparitions et disparitions de photons se compensent. Considérons un système à deux niveaux d'énergies arbitraires E_i et $E_j > E_i$ et étudions les variations des populations d'atomes dans ces deux niveaux en présence de photons d'énergie $h\nu = E_j - E_i$. Soit N_i le nombre d'atomes dans le niveau E_i et N_j le nombre d'atomes dans le niveau E_j . Par émission spontanée (e.s.), ces populations varient suivant les relations différentielles

$$\left(\frac{dN_i}{dt}\right)_{\text{e.s.}} = -\left(\frac{dN_j}{dt}\right)_{\text{e.s.}} = +A_{ji}N_j.$$
(16.27)

La diminution du nombre d'atomes dans l'état j est proportionnelle à N_j [éq. (12.25)]. Le coefficient positif A_{ji} est une probabilité de transition par unité de temps. On



FIGURE 16.4 – Schéma des trois types de processus d'interaction entre un atome dans un état d'énergie E_i ou E_j (représenté par un point noir) et un ou plusieurs photons d'énergie $h\nu = E_j - E_i$ (représentés par des flèches horizontales).

l'appelle coefficient d'Einstein d'émission spontanée. Avec les notations du chapitre 12, on écrirait $A_{ji} = W_{j \to i}$. Du temps d'Einstein, l'expression explicite de $W_{j \to i}$ n'était pas connue. Pour un atome d'hydrogène, par exemple, cette expression est donnée par l'équation (12A.1).

L'évolution des populations due à l'absorption est proportionnelle au nombre de photons présents qui ont une énergie égale à la différence $E_j - E_i$. Pour une énergie donnée, ce nombre est proportionnel à la densité d'énergie $u(\nu, T)$ par unité de volume introduite au §16.5. La variation de population due à l'absorption (a.) est à la fois proportionnelle à cette densité d'énergie et au nombre d'atomes dans l'état *i*. On peut donc écrire

$$\left(\frac{dN_i}{dt}\right)_{\mathbf{a}.} = -\left(\frac{dN_j}{dt}\right)_{\mathbf{a}.} = -B_{ij}u(\nu, T)N_i, \qquad (16.28)$$

où le coefficient positif B_{ij} est appelé coefficient d'Einstein d'absorption. Ce coefficient peut être calculé par les techniques de la physique quantique mais n'était pas non plus connu d'Einstein. Remarquons le signe moins devant B_{ij} puisqu'ici l'absorption augmente N_j et diminue N_i . En tenant compte seulement de (16.27) et (16.28), la distribution de Planck ne peut pas être expliquée.

Einstein a eu l'idée de postuler l'existence du troisième effet décrit ci-dessus : l'émission induite. Comme cet effet nécessite aussi la présence de photons, il est aussi proportionnel au nombre de photons présents d'énergie $h\nu$ et donc à $u(\nu, T)$. Cependant, cet effet-ci dépeuple le niveau j au profit du niveau i. Pour l'émission induite (e.i.), on peut donc écrire une équation analogue à (16.28),

$$\left(\frac{dN_i}{dt}\right)_{\text{e.i.}} = -\left(\frac{dN_j}{dt}\right)_{\text{e.i.}} = +B_{ji}u(\nu,T)N_j.$$
(16.29)

Le coefficient positif B_{ji} est appelé *coefficient d'Einstein d'émission induite*. Remarquons que la variation est ici proportionnelle au nombre N_j d'atomes dans l'état jpuisque l'émission induite provient de l'action d'un photon sur un état excité, qui provoque la désexcitation de cet état.

Supposons que le système, constitué de l'ensemble des atomes et des photons, est à l'équilibre à la température T. A l'équilibre, les populations des niveaux ne varient pas,

$$\frac{dN_i}{dt} = -\frac{dN_j}{dt} = 0. \tag{16.30}$$

Les trois équations (16.27), (16.28) et (16.29) peuvent être sommées et donnent pour $E_j > E_i$,

$$[A_{ji} + B_{ji}u(\nu, T)]N_j = B_{ij}u(\nu, T)N_i.$$
(16.31)

Le rayonnement, c'est-à-dire le sous-système constitué de l'ensemble des photons, est aussi à l'équilibre. Il est alors caractérisé par une distribution d'équilibre $u(\nu, T)$ de la densité d'énergie par unité de volume, c'est-à-dire par la formule (16.23) de Planck.

D'après la distribution de probabilités de Boltzmann (14.20), le rapport des populations des deux niveaux atomiques à l'équilibre est

$$\frac{N_j}{N_i} = \frac{g_j e^{-E_j/k_{\rm B}T}}{g_i e^{-E_i/k_{\rm B}T}} = \frac{g_j}{g_i} e^{-h\nu/k_{\rm B}T},$$
(16.32)

où g_i et g_j sont respectivement les dégénéres cences des niveaux i et j et $h\nu = E_j - E_i$. La fréquence ν dépend de la transition considérée.

En utilisant la relation (16.32), on obtient

$$[A_{ji} + B_{ji}u(\nu, T)] g_j = B_{ij}g_iu(\nu, T) e^{h\nu/k_{\rm B}T}.$$
(16.33)

En réorganisant (16.33), on déduit

$$u(\nu,T) = \frac{(A_{ji}/B_{ji})}{(g_i B_{ij}/g_j B_{ji}) \ e^{h\nu/k_{\rm B}T} - 1}.$$
(16.34)

Pour que cette relation soit identique à la loi (16.23) de Planck, Einstein a proposé les relations

$$g_j B_{ji} = g_i B_{ij} \tag{16.35}$$

 et

$$A_{ji} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{ji}.$$
 (16.36)

La relation (16.36) montre que, par rapport aux transitions spontanées, les transitions induites prennent une importance plus grande aux petites fréquences, c'est-à-dire aux grandes longueurs d'ondes. Les relations (16.35) et (16.36) peuvent actuellement être déduites directement de la physique quantique. En combinant (12A.1) avec (16.35) et (16.36), on peut établir des formules donnant les propriétés des transitions induites et de l'absorption pour un atome d'hydrogène.

Lors de l'émission induite, l'énergie du photon émis est égale à celle du photon incident et les deux photons sont donc identiques. Sous certaines conditions, cette multiplication de photons identiques peut être stimulée. Dans un laser (acronyme de « light amplification by stimulated emission of radiation »), des atomes ou des molécules sont préparés dans un état excité et soumis à un rayonnement dont la fréquence est égale à une de leurs fréquences naturelles de désexcitation. Les photons induits qui sont émis ont exactement les mêmes propriétés que les photons incidents. Dans les lasers, ce processus amplificateur permet de créer des rayonnements monochromatiques extrêmement intenses à partir de quelques photons initiaux. On doit donc ces puissances à la possibilité qu'ont des photons d'être identiquement dans le même état, possibilité qui est liée à leur nature bosonique (le photon est une particule de spin 1). L'effet laser est donc une première manifestation spectaculaire, à l'échelle macroscopique, d'une propriété essentiellement quantique de particules microscopiques. Nous allons voir dans la suite que de tels phénomènes collectifs (superfluidité, supraconductivité) peuvent également se produire pour les particules de matière.

16.7 Statistique de Bose-Einstein

Les particules réelles sont soit des bosons, soit des fermions, même quand ce sont des systèmes composites comme des atomes ou des molécules. Les propriétés d'un gaz dépendent de la nature des particules identiques qui le composent. Nous allons étudier la distribution des énergies des particules pour des bosons identiques dans ce paragraphe et pour des fermions identiques dans le paragraphe 16.9. La statistique correspondant à des bosons est appelée *statistique de Bose-Einstein*.

Rappelons qu'un nombre quelconque de bosons identiques peuvent être placés dans un même niveau microscopique d'énergie E_i . Pour pouvoir utiliser l'approximation des grands nombres, nous allons regrouper les niveaux par paquets. Comme les énergies E_i sont très denses, il existe un très grand nombre de niveaux qui sont situés sur un faible intervalle d'énergies $\delta\epsilon$ (voir le schéma 16.5). Nous sommes au niveau microscopique dans la même situation que sur la figure 13.1. Appelons ϵ_0 , ϵ_1 , ϵ_2 , ... les énergies moyennes de chaque intervalle d'énergie. Il existe respectivement $g_0, g_1, g_2 \dots$ niveaux d'énergie E_i dans ces différents intervalles. Remplaçons cette situation réelle par une



FIGURE 16.5 – Définitions des niveaux ϵ_i et de leurs dégénérescences g_i (les proportions réelles ne sont pas respectées).

situation fictive où les g_j niveaux de chaque intervalle d'énergie sont dégénérés à l'énergie ϵ_j . Cette astuce va nous permettre d'utiliser l'approximation des grands nombres. Elle est possible car la différence d'énergie entre ces g_j niveaux est très faible. Etudions la façon dont les bosons peuvent être distribués sur les différentes énergies moyennes ϵ_j dégénérées g_j fois.

Supposons qu'il y a n_0 bosons sur les g_0 états d'énergie ϵ_0 , n_1 bosons sur les g_1 états d'énergie ϵ_1 , etc... Nous allons calculer le nombre de façons différentes de placer ces bosons sur les niveaux, sans limite d'occupation. Pour un niveau moyen donné d'énergie ϵ_j , le nombre de façons de placer les n_j bosons dans les g_j états est le nombre de combinaisons avec répétition de n_j objets sur g_j places,

$$\Omega_j(n_j) = \begin{pmatrix} n_j + g_j - 1 \\ n_j \end{pmatrix} = \frac{(n_j + g_j - 1)!}{n_j! (g_j - 1)!}$$
(16.37)

(voir l'annexe 16C).

(

Pour des valeurs fixées des nombres n_j de bosons par niveau, le nombre total d'arrangements sur tous les niveaux est donc

$$\Omega^{\rm BE} = \prod_{j} \frac{(n_j + g_j - 1)!}{n_j! (g_j - 1)!}.$$
(16.38)

En fait, les nombres n_j ne sont pas connus. Comme précédemment, nous allons rechercher les valeurs n_j qui maximisent Ω^{BE} en respectant deux conditions. D'une part, le nombre total de bosons est fixé par

$$N = \sum_{j} n_j \tag{16.39}$$

et, d'autre part, l'énergie totale est déterminée par l'énergie interne U

$$U = \sum_{j} n_j \epsilon_j. \tag{16.40}$$

La condition (16.39) est la grande différence entre des bosons de type atome ou molécule dont le nombre total est fixé et des photons dont le nombre total peut varier. Pour maximiser Ω^{BE} ou, de façon équivalente, $\ln \Omega^{BE}$ en tenant compte des conditions (16.39) et (16.40), nous allons comme au §14A.2 utiliser des paramètres de Lagrange $-\alpha$ et $-\beta$. Nous recherchons l'extrémum lié de $\ln \Omega^{BE}$ par la variation

$$\delta\left(\ln\Omega^{\rm BE} - \alpha\sum_{j}n_{j} - \beta\sum_{j}n_{j}\epsilon_{j}\right) = 0.$$
(16.41)

Ici aussi, nous traitons chaque nombre n_j comme une variable continue et nous utilisons l'approximation des grands nombres pour les factorielles. Puisque les n_j et g_j sont grands, on peut écrire (16.41) en utilisant (16.38) et (13A.4) sous la forme approchée

$$\delta \left\{ \sum_{j} \left[(n_j + g_j) \ln(n_j + g_j) - (n_j + g_j) \right] - \sum_{j} \left[n_j \ln n_j - n_j \right] - \sum_{j} \left[g_j \ln g_j - g_j \right] - \alpha \sum_{j} n_j - \beta \sum_{j} n_j \epsilon_j \right\} = 0$$

ou, avec (14A.3) et le fait que les g_j sont constants,

$$\sum_{j} \delta n_j \left[\ln(n_j + g_j) - \ln n_j - \alpha - \beta \epsilon_j \right] = 0.$$
(16.42)

L'extrémum est obtenu lorsque les coefficients des variations arbitraires δn_j dans (16.42) sont tous nuls. Les nombres moyens $\langle n_j \rangle$ de bosons par niveau sont donc donnés par

$$\frac{\langle n_j \rangle + g_j}{\langle n_j \rangle} = e^{\alpha + \beta \epsilon_j}$$

ou

$$\langle n_j \rangle = \frac{g_j}{e^{\alpha + \beta \epsilon_j} - 1}.$$
(16.43)

Nous pouvons identifier le paramètre β qui a les dimensions de l'inverse d'une énergie,

$$\beta = \frac{1}{k_{\rm B}T} \tag{16.44}$$

par analogie avec le cas des photons. Il est pratique d'écrire le paramètre sans dimensions α sous la forme

$$\alpha = -\frac{\mu}{k_{\rm B}T}.\tag{16.45}$$

La grandeur μ est appelée *potentiel chimique*. Elle a les dimensions d'une énergie et peut dépendre de la température.

La formule (16.43) est indépendante du choix de $\delta \epsilon$ puisque $\langle n_j \rangle$ et g_j sont tous deux proportionnels à $\delta \epsilon$. Comme le paquet de niveaux centré sur ϵ_j contient g_j niveaux, le quotient $\langle n_j \rangle / g_j$ donne le nombre moyen de bosons par état microscopique individuel d'énergie E_i appartenant à ce paquet. Pour un état d'énergie E, ce quotient s'écrit

$$f^{\rm BE}(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_{\rm B}T} - 1}.$$
(16.46)



FIGURE 16.6 – Distribution de Bose-Einstein en fonction de l'énergie pour différentes valeurs $\mu_2 < \mu_1 < 0$ du potentiel chimique μ à température donnée. Pour $\mu = 0$, la fonction f^{BE} n'est pas bornée en E = 0.

Cette fonction est appelée distribution de Bose-Einstein.

Si nous choisissons $E_0 = 0$, c'est-à-dire si nous prenons E_0 comme zéro des énergies, tous les E_i sont positifs et le potentiel chimique μ doit être *négatif* pour que les nombres moyens de bosons (16.46) soient toujours positifs. La distribution de Bose-Einstein est représentée pour différentes valeurs de μ sur la figure 16.6. La distribution de Planck (16.20) est un cas particulier de (16.46) qui montre que le potentiel chimique d'un gaz de photons est nul.

La température et le potentiel chimique sont reliés au nombre N de particules et à l'énergie interne U par les conditions (16.39) et (16.40),

$$N = \sum_{i=0}^{\infty} N_i(\mu, T) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{e^{(E_i - \mu)/k_{\rm B}T} - 1}$$
(16.47)

 et

$$U = \sum_{i=0}^{\infty} N_i(\mu, T) E_i = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{E_i}{e^{(E_i - \mu)/k_{\rm B}T} - 1}$$
(16.48)

où $N_i(\mu, T)$ est le nombre moyen de bosons dans l'état d'énergie E_i à la température T pour un potentiel chimique μ donné. Dans (16.47) et (16.48), la somme sur j porte sur tous les états microscopiques. En pratique, on utilise généralement la température T comme variable indépendante de préférence à l'énergie interne U. Le potentiel chimique dépend alors de la température de façon implicite par l'intermédiaire de la relation (16.47). La relation (16.48) permet ensuite de calculer l'énergie interne.

16.8 Condensation de Bose-Einstein

Pour un nombre N de bosons donné, un phénomène remarquable apparaît à basse température. Pour le décrire, séparons la somme (16.47) en deux termes,

$$N = N_0(\mu, T) + N_*(\mu, T).$$
(16.49)

Le premier terme donne le nombre de bosons dans l'état fondamental et vaut

$$N_0(\mu, T) = \frac{1}{e^{-\mu/k_{\rm B}T} - 1} \tag{16.50}$$

puisque $E_0 = 0$. Remarquons que $N_0(\mu, T)$ n'est pas borné supérieurement lorsque μ tend vers 0. Le deuxième terme

$$N_*(\mu, T) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{e^{(E_i - \mu)/k_{\rm B}T} - 1}$$
(16.51)

donne le nombre total de bosons dans les états excités. Rappelons que μ est une fonction $\mu(T)$ de la température *définie* par (16.47) ou (16.49). Comme μ est négatif, la fonction $N_*(\mu, T)$ est majorée par $N_*(0, T)$,

$$N_*(\mu, T) < N_*(0, T). \tag{16.52}$$

Comme chacun de ses termes, $N_*(0,T)$ est une fonction monotone croissante de T. Définissons une *température critique* T_c par la relation

$$N_*(0, T_c) = N. (16.53)$$

Nous allons discuter les propriétés de la solution de l'équation (16.49) lorsque N est fixe et que l'on diminue la température.

Lorsque T est supérieure à T_c , l'égalité (16.49) est réalisée pour une certaine valeur $\mu(T)$ du potentiel chimique et on obtient $N_*(\mu(T), T) \gg N_0(\mu(T), T)$. Les bosons peuvent se répartir sur un grand nombre de niveaux très proches les uns des autres et, très naturellement, chaque état individuel est relativement peu peuplé. En particulier, l'état fondamental est peu peuplé. Lorsque T est inférieur à T_c , on a

$$N_*(\mu, T) < N_*(0, T) < N, \tag{16.54}$$

quel que soit μ . L'équation (16.49) peut cependant encore être satisfaite car le premier terme N_0 n'est pas borné. De ce fait, le premier terme de (16.49) ou de la somme (16.47) vaut approximativement

$$N_0(\mu, T) \approx N - N_*(0, T)$$
 (16.55)

en remplaçant N_* par sa borne supérieure. D'après (16.50), le potentiel chimique est alors donné par

$$-\frac{\mu}{k_{\rm B}T} \approx \frac{1}{N - N_*(0,T)} \ll 1.$$
(16.56)

Contrairement aux températures supérieures à T_c où les bosons se répartissent harmonieusement sur un grand nombre de niveaux, aux températures inférieures à T_c , un



FIGURE 16.7 – Condensation de Bose-Einstein de $N = 10^6$ bosons dans une boîte : nombre N_0 de bosons dans l'état fondamental [éq. (16.50)] en fonction de la température T. Le potentiel chimique $\mu(T)$ est obtenu en résolvant l'équation (16.47). La température critique T_c est définie par l'équation (16.53).

très grand nombre $N - N_*(0, T)$ de bosons se retrouvent dans le seul état fondamental. Cet effet est connu sous les noms de *condensation de Bose* ou *condensation de Bose-Einstein*. Il a été proposé par Einstein en 1925 sur base des travaux de Bose.

Le nombre N_0 de bosons dans l'état fondamental est représenté en fonction de la température sur la figure 16.7 pour un million de bosons placés dans une boîte cubique. Les niveaux d'énergie E_i sont donnés par la formule (15.6) dont on a soustrait l'énergie de l'état fondamental $(n_x = n_y = n_z = 1)$ pour respecter la convention $E_0 = 0$. A haute température, très peu de bosons sont dans l'état fondamental. Ce nombre augmente lentement lorsque la température diminue et approche de la température critique T_c . Dès que la température T devient plus petite que T_c , le nombre de bosons dans l'état fondamental augmente très rapidement. On parle de condensation par analogie avec un changement de phase comme la condensation d'une vapeur. Lorsque T = 0, tous les bosons sont dans l'état fondamental [éq. (16.13)] mais la propriété remarquable est qu'il est possible d'avoir un grand nombre de bosons dans un seul état à des températures basses mais strictement positives, accesssibles expérimentalement.

La condensation de Bose-Einstein est considérée comme l'explication des propriétés surprenantes de l'hélium 4 liquide à très basse température. Les atomes d'hélium 4 constitués d'un noyau ⁴He à deux protons et deux neutrons (voir le chapitre 11) et de deux électrons sont des bosons car le nombre total de six fermions qui les constituent est pair. Ce liquide devient *superfluide*, c'est-à-dire perd toute viscosité, en dessous de la température de 2.2 K proche de la température critique prédite théoriquement. Cependant, les interactions entre atomes d'hélium 4 ne sont pas négligeables dans un liquide et ce superfluide n'est pas vraiment un condensat de Bose-Einstein.

Les physiciens espéraient depuis longtemps réaliser un condensat de Bose-Einstein gazeux à partir d'atomes qui interagissent faiblement. Pour atteindre ce but, il faut réussir à refroidir un gaz jusqu'à des températures de l'ordre de 1 μ K, sans que ce

gaz se liquéfie ou se solidifie. Cela impose de travailler avec des densités très faibles. Cette expérience remarquable a été réalisée pour la première fois en 1995 avec un gaz d'atomes alcalins de rubidium 87 (Z = 37), puis avec des gaz de sodium 23 (Z = 11) et de lithium 7 (Z = 3). Ces atomes comportent un nombre impair d'électrons et un noyau avec un nombre impair de nucléons. Ce sont donc des bosons puisqu'ils sont constitués d'un nombre total pair de fermions. Plus récemment, des physiciens ont réalisé le plus simple de ces condensats à partir d'atomes d'hydrogène. Ils espèrent ainsi rendre plus simple la comparaison entre théorie et expérience. Ces expériences sur les condensats de Bose-Einstein devraient permettre de mieux comprendre et analyser les propriétés d'un système quantique macroscopique.

16.9 Statistique de Fermi-Dirac

Dans ce paragraphe, nous allons étudier la distribution des énergies des particules pour un système de fermions identiques. La statistique correspondant à des fermions identiques est appelée *statistique de Fermi-Dirac*.

Nous supposons que les fermions sont tous dans le même état de spin : $\chi_{+1/2}$ par exemple [éq. (8.20)]. Il suffira de multiplier les résultats par deux pour tenir compte de l'existence de l'autre état de spin. Lorsque les particules sont des fermions dans le même état de spin, chaque état quantique microscopique ne peut être occupé que par une seule particule au maximum. Pour pouvoir travailler avec de grands nombres, nous regroupons les niveaux d'énergie E_i sur de petits intervalles $\delta\epsilon$ comme au §16.7 (voir la figure 16.5). Même pour des valeurs petites de $\delta\epsilon$, le nombre g_j de niveaux disponibles pour une énergie moyenne ϵ_j peut être très grand.

Sur un nombre g_j d'états dégénérés d'énergie ϵ_j , le nombre de façons distinctes de répartir n_j fermions $(n_j < g_j)$ est donné par le nombre de façons de placer n_j objets identiques sur g_j places,

$$\Omega_j(n_j) = \begin{pmatrix} g_j \\ n_j \end{pmatrix} = \frac{g_j!}{(g_j - n_j)! n_j!}.$$
(16.57)

Pour des valeurs données des nombres n_j , le nombre total de répartitions sur les niveaux d'énergie moyenne ϵ_j vaut

$$\Omega^{\rm FD} = \prod_{j} \frac{g_j!}{(g_j - n_j)! \, n_j!}.$$
(16.58)

Pour maximiser Ω^{FD} en tenant compte des conditions (16.39) sur le nombre de fermions et (16.40) sur l'énergie totale, on introduit des paramètres de Lagrange $-\alpha$ et $-\beta$ et on effectue la variation

$$\delta\left(\ln\Omega^{\rm FD} - \alpha\sum_{j}n_{j} - \beta\sum_{j}n_{j}\epsilon_{j}\right) = 0.$$
(16.59)

En utilisant le fait que n_j et g_j sont grands, on peut écrire avec (13A.4) l'expression

approchée

$$\delta \left\{ \sum_{j} \left[g_j \ln g_j - g_j \right] - \sum_{j} \left[(g_j - n_j) \ln(g_j - n_j) - (g_j - n_j) \right] - \sum_{j} \left[n_j \ln n_j - n_j \right] - \alpha \sum_{j} n_j - \beta \sum_{j} n_j \epsilon_j \right\} = 0$$

qui devient avec (14A.3),

$$\sum_{j} \delta n_j \left[\ln(g_j - n_j) - \ln n_j - \alpha - \beta \epsilon_j \right] = 0,$$

puisque les g_j sont constants. L'extrémum lié est obtenu pour des nombres moyens $\langle n_j \rangle$ de fermions par niveau donnés par

$$\frac{g_j - \langle n_j \rangle}{\langle n_j \rangle} = e^{\alpha + \beta \epsilon_j}$$

ou

$$\langle n_j \rangle = \frac{g_j}{e^{\alpha + \beta \epsilon_j} + 1}.$$
(16.60)

Cette expression est indépendante du choix de $\delta\epsilon$ puisque $\langle n_j \rangle$ et g_j sont tous deux proportionnels à $\delta\epsilon$. Avec les définitions (16.44) et (16.45) de la température et du potentiel chimique, le quotient $\langle n_j \rangle / g_j$ donne le nombre moyen de fermions par état individuel d'énergie E_i . Cette distribution s'écrit pour une énergie E donnée

$$f^{\rm FD}(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_{\rm B}T} + 1}.$$
(16.61)

Cette fonction est appelée distribution de Fermi-Dirac.

Cette distribution est représentée sur la figure 16.8 pour différentes températures, avec un potentiel chimique positif. On observe qu'elle est toujours comprise entre 0 et 1 ce qui est prévisible puisqu'un état individuel ne peut qu'être occupé par une seule particule ou inoccupé.

La température et le potentiel chimique sont fixés par les relations (16.39) et (16.40),

$$N = \sum_{i=0}^{\infty} N_i(\mu, T) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{e^{(E_i - \mu)/k_{\rm B}T} + 1}$$
(16.62)

 et

$$U = \sum_{i=0}^{\infty} N_i(\mu, T) E_i = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{E_i}{e^{(E_i - \mu)/k_{\rm B}T} + 1}$$
(16.63)

où $N_i(\mu, T)$ est le nombre moyen de fermions dans l'état d'énergie E_i pour une température T et un potentiel chimique μ . On observe que ce nombre moyen est bien inférieur à 1. Seule la première de ces relations est nécessaire si la variable d'état utilisée est la température. Ici, il n'y a pas de restriction sur le signe du potentiel chimique. Comme



FIGURE 16.8 – Distribution de Fermi-Dirac en fonction de l'énergie à différentes températures $0 < T_1 < T_2 < T_3$ pour un potentiel chimique μ positif.

 μ peut être positif, nous allons voir que la résolution de l'équation (16.62) ne pose pas de problème à basse température.

Comme précédemment, nous choisissons $E_0 = 0$, c'est-à-dire nous prenons E_0 comme zéro des énergies. Lorsque T tend vers 0, μ doit être positif pour que le membre de droite de (16.62) ne tende pas vers zéro et on obtient les inégalités suivantes

$$e^{(E_i - \mu)/k_{\rm B}T} \ll 1 \qquad E_i < \mu$$
 (16.64)

 et

$$e^{(E_i - \mu)/k_{\rm B}T} \gg 1 \qquad E_i > \mu.$$
 (16.65)

Par conséquent, (16.62) devient pour T = 0,

$$\sum_{i}^{E_i < \mu} 1 = N.$$
 (16.66)

Les niveaux d'énergie les plus bas (et eux seuls) sont occupés à température nulle [voir l'équation (16.12) et la figure 16.1]. Le potentiel chimique à température nulle est souvent aussi appelé énergie de Fermi. Lorsque la température tend vers 0, la variation de la distribution devient de plus en plus rapide au voisinage de μ (voir la figure 16.8). A température nulle, elle a la forme d'un échelon.

Une application particulièrement importante de la distribution de Fermi-Dirac concerne les électrons dans les solides. La position relative de l'énergie de Fermi par rapport au haut de la bande de valence et au bas de la bande de conduction détermine par exemple le comportement isolant, conducteur ou semiconducteur du matériau. L'élargissement de la distribution avec la température permet aussi de comprendre pourquoi la conductivité électrique d'un semiconducteur augmente avec la température, contrairement au cas des métaux.

En revanche, le phénomène de *supraconductivité* (annulation de la résistivité électrique), dont les applications pourraient un jour totalement révolutionner nos technologies, en particulier dans le domaine du transport et du stockage de l'énergie, ne peut s'expliquer dans ce modèle simple. Comme l'effet laser ou la superfluidité, il s'agit en effet d'un comportement collectif de particules microscopiques (les électrons de conduction, en l'occurrence). Or, les électrons étant des fermions, ils ne peuvent a priori pas se trouver à plusieurs dans le même état. La supraconductivité est due à un phénomène plus subtil, nommé BCS car identifié par Bardeen, Cooper et Schrieffer en 1957 : les *phonons*, particules associées aux vibrations du réseau cristallin (voir l'annexe 16D pour une introduction à la description quantique des vibrations dans un solide), peuvent créer un couplage entre deux électrons de spins opposés. La paire d'électrons ainsi créée, dite paire de Cooper, possède donc un spin total nul et est un boson, ce qui ouvre la possibilité à une condensation de Bose-Einstein, non pas pour les électrons individuels mais pour les paires d'électrons.

16.10 Distribution classique de Maxwell-Boltzmann

Nous nous limitons d'abord au cas d'un potentiel chimique négatif,

$$\mu < 0.$$
 (16.67)

A haute énergie,

$$E \gg k_{\rm B}T,\tag{16.68}$$

les distributions de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein tendent vers la même limite

$$\begin{cases} f^{\rm BE}(E) \\ f^{\rm FD}(E) \end{cases} \xrightarrow[E \to \infty]{} f^{\rm MB}(E).$$
 (16.69)

La fonction $f^{MB}(E)$ est la distribution de Maxwell-Boltzmann,

$$f^{\rm MB}(E) = e^{-(E-\mu)/k_{\rm B}T},\tag{16.70}$$

qui est également définie pour $\mu > 0$. Cette distribution peut être obtenue directement par des arguments classiques pour des particules qui ne sont pas discernables. Ce n'est qu'à basse énergie que les effets quantiques qui différencient les bosons et les fermions de particules classiques indiscernables se font sentir.

Les trois types de distribution sont comparés sur la figure 16.9. La comparaison est faite en fonction de $E - \mu$. Seules les valeurs positives de $E - \mu$ sont autorisées pour la distribution de Bose-Einstein. Pour de petites valeurs positives de $E - \mu$, il y a beaucoup plus de particules par niveau dans la distribution de Bose-Einstein que dans celle de Fermi-Dirac, comme on pouvait s'y attendre. La distribution de Maxwell-Boltzmann occupe une position intermédiaire.



FIGURE 16.9 – Comparaison des distributions de Fermi-Dirac, Maxwell-Boltzmann et Bose-Einstein en fonction du paramètre $(E - \mu)/k_{\rm B}T$.

Annexe 16A: Le corps noir et les quantas

La physique quantique est indispensable pour l'étude des systèmes microscopiques que sont les atomes, les noyaux atomiques, etc... Curieusement, la théorie quantique et la constante célèbre qui lui est attachée doivent leur origine à des tentatives d'interprétation d'un système macroscopique appelé corps noir (§16.5). Les problèmes que le corps noir a posé aux physiciens du dix-neuvième siècle ont montré que la physique classique n'est pas capable d'expliquer ses propriétés. Vu la grande importance historique du corps noir, nous allons le considérer dans cette annexe mais de façon schématique.

De façon schématique, la situation de l'étude du corps noir avant 1900 était la suivante. La grandeur dont le comportement ne pouvait être expliqué était la densité d'énergie par unité de volume $dU/d\lambda$ des radiations de longueur d'onde λ émises par un corps noir à la température T. C'est le quotient de l'énergie dU émise par unité de volume dans un intervalle de longueurs d'onde $[\lambda, \lambda + d\lambda]$ par la longueur $d\lambda$ de cet intervalle. Il est plus simple de travailler avec les fréquences des rayonnements

$$\nu = c/\lambda. \tag{16A.1}$$

Nous noterons donc $u(\nu, T) = dU/d\nu$ la densité d'énergie par unité de volume en fonction de la fréquence. En l'intégrant sur toutes les fréquences (ou toutes les longueurs d'onde), on en déduit l'énergie totale par unité de volume U, dans la cavité.

La forme de cette densité d'énergie a été l'objet d'études effectuées par plusieurs physiciens célèbres. A partir d'arguments thermodynamiques généraux, Wilhelm Wien a établi en 1893 la propriété qui porte maintenant son nom, la *loi de Wien*

$$u(\nu, T) = \nu^3 f(\nu/T),$$
 (16A.2)

où T est la température absolue en degrés Kelvin et f est une fonction d'une seule variable, qui restait à déterminer. Cette loi, qui est exacte, réduisait la recherche de la fonction u de deux variables à celle d'une fonction f d'une seule variable. Wien a montré en 1896 que les données à haute fréquence ν pouvaient être ajustées avec une expression simple contenant deux paramètres $f = \alpha \exp(-\gamma \nu/T)$. La formule obtenue, l'approximation de Wien

$$u(\nu, T) = \alpha \nu^3 e^{-\gamma \nu/T},\tag{16A.3}$$

n'est cependant pas bonne à basse fréquence.

En 1900, John Rayleigh et James Jeans ont calculé u dans le cadre de la physique statistique classique. Ils ont déterminé le nombre de modes de vibration entre ν et $\nu + d\nu$ et l'ont multiplié par l'énergie moyenne \overline{E} de chaque mode. Leur résultat est

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \bar{E}(T).$$
 (16A.4)

Si l'on suppose que ces modes sont répartis suivant la distribution de Maxwell-Boltzmann (14.11), l'énergie moyenne est donnée par

$$\bar{E}(T) = \frac{\int_0^\infty E \, e^{-E/k_B T} dE}{\int_0^\infty e^{-E/k_B T} dE} = k_B T.$$
(16A.5)


FIGURE 16A.1 – Densité d'énergie par unité de volume $dU/d\lambda = (d\nu/d\lambda)u(\nu,T)$ en fonction de la longueur d'onde λ . Comparaison de la formule de Planck (16A.7) avec les approximations de Wien (16A.3) et de Rayleigh-Jeans (16A.6) pour T = 6000 K.

Dans cette formule, on suppose aussi que l'énergie de vibration varie de manière continue mais c'était la seule hypothèse vraisemblable à cette époque. L'expression (16A.4) devient donc l'approximation de Rayleigh-Jeans

$$u(\nu, T) = \nu^3 \, \frac{8\pi k_B}{c^3} \, \frac{T}{\nu},\tag{16A.6}$$

qui est en accord avec la loi de Wien (16A.2). Cette fois-ci, l'accord avec l'expérience est bon à basse fréquence mais pas à haute fréquence. De plus, l'énergie totale par unité de volume de la cavité, qui s'obtient en intégrant (16A.6) sur toutes les fréquences ν , est infinie, ce qui n'a pas de sens!

Vers la fin de l'année 1900, Max Planck a trouvé une formule empirique en accord avec (16A.3) à haute fréquence et avec (16A.6) à basse fréquence (voir la figure 16A.1). Cette formule d'interpolation s'écrit

$$u(\nu,T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1}.$$
(16A.7)

Dans cette expression, il ne reste plus qu'un seul paramètre h qui a les dimensions d'une action (énergie multipliée par un temps, voir le §2.2). Cette formule vérifie la loi de Wien et est en excellent accord avec l'expérience à condition de choisir $h \approx 6.63 \times 10^{-34}$ J s. C'est ainsi que Planck a découvert la constante qui porte à présent son nom. Notons enfin qu'avec (16A.7), l'énergie totale par unité de volume est bien finie.

Toujours en 1900, pour tenter de justifier physiquement l'origine de sa formule empirique (16A.7), Planck a eu une deuxième idée géniale. Plutôt que refaire son raisonnement tel qu'il l'a fait, nous allons tenter de le comprendre par analogie. L'idée de Planck revient à conserver (16A.4) mais à remplacer les intégrales dans l'expression (16A.5) par des sommes sur des valeurs discrètes $E_n = n\epsilon$. On obtient ainsi (voir l'annexe 16B)

$$\bar{E}(T) = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\epsilon \, e^{-n\epsilon/k_B T}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\epsilon/k_B T}} = \frac{\epsilon}{e^{\epsilon/k_B T} - 1}.$$
(16A.8)

Si, dans cette expression, on fait tendre ϵ vers 0, on retrouve le résultat (16A.5), comme on pouvait s'y attendre. Mais si, au contraire, on pose comme Planck l'a fait [éq. (2.9)]

$$\epsilon = h\nu, \tag{16A.9}$$

alors (16A.4) et (16A.8) permettent de retrouver (16A.7). Planck a donc ainsi proposé que l'énergie dans le corps noir est *quantifiée*, c'est-à-dire qu'elle ne peut prendre que des valeurs discrètes sous la forme

$$E_n = nh\nu. \tag{16A.10}$$

Le quantum d'énergie ϵ doit être proportionnel à la fréquence ν . La constante de proportionnalité h qui n'était qu'un paramètre dans (16A.7) acquiert ainsi une nouvelle interprétation physique. En fait, Planck supposait que les atomes de la paroi de la cavité étaient la cause de cette propriété. Il pensait qu'ils ne pouvaient rayonner de l'énergie que sous une forme de quantités discrètes appelées quantums ou quanta. Cette interprétation incomplète allait être améliorée par Einstein quelques années plus tard.

En 1905, en réanalysant l'interprétation de Planck du corps noir, Einstein en est venu à proposer que la quantification de l'énergie n'est pas due à une propriété spéciale des parois de la cavité mais à une propriété intrinsèque des rayonnements. D'après lui, un rayonnement ne peut exister que sous forme de quantums discrets d'énergie proportionnelle à la fréquence de ce rayonnement. Bien entendu, comme Planck, Einstein obtient que l'énergie de ces quanta est proportionnelle à une fréquence mais c'est à présent la fréquence du *rayonnement*. Lorsqu'un rayonnement de longueur d'onde λ et de fréquence ν reliés par $\lambda = c/\nu$ est émis, l'énergie de ce rayonnement est émise sous forme de quantités discrètes ou quanta de la forme

$$E = h\nu. \tag{16A.11}$$

Contrairement à la formule (16A.9), la relation (16A.11) n'est plus seulement interprétée comme une propriété du corps noir mais comme une propriété générale des rayonnements.

Annexe 16B: Energie moyenne des photons d'un corps noir

L'expression (16A.8),

$$\bar{E}(T) = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\epsilon \, e^{-n\epsilon/k_B T}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\epsilon/k_B T}},\tag{16B.1}$$

peut s'écrire sous la forme

$$\bar{E}(\beta) = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} n\epsilon \, e^{-n\epsilon\beta} \tag{16B.2}$$

avec la relation (14A.5),

$$\beta = 1/k_B T, \tag{16B.3}$$

et la fonction de partition (14.12) avec $E_n = n\epsilon$,

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\epsilon\beta}.$$
 (16B.4)

La fonction Z est facile à calculer,

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\epsilon\beta}\right)^n$$
$$= \frac{1}{1 - e^{-\epsilon\beta}}, \qquad (16B.5)$$

en utilisant $(1-x)^{-1} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n$ [éq. (15.42)] puisque $e^{-\epsilon\beta} < 1$. La dérivée de Z est obtenue en dérivant (16B.4) terme à terme,

$$\frac{dZ}{d\beta} = -\sum_{n=0}^{\infty} n\epsilon \, e^{-n\epsilon\beta},\tag{16B.6}$$

ou, en utilisant (16B.5),

$$\frac{dZ}{d\beta} = -\frac{\epsilon e^{-\epsilon\beta}}{(1 - e^{-\epsilon\beta})^2}.$$
(16B.7)

En combinant (16B.6), (16B.7) et (16B.5) dans (16B.2), il vient

$$\bar{E}(T) = -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta}
= \frac{\epsilon e^{-\epsilon\beta}}{1 - e^{-\epsilon\beta}}
= \frac{\epsilon}{e^{\epsilon/k_B T} - 1}.$$
(16B.8)

Annexe 16C: Combinaisons avec répétition

Recherchons le nombre de combinaisons avec répétition de n objets dans g cases. Nous nous intéressons au nombre de façons de placer ces objets dans les différentes cases en permettant un nombre quelconque de ces objets dans chacune des cases. Ce problème d'analyse combinatoire peut être ramené à un problème dont la solution est bien connue.

En effet, comme le montre le schéma 16C.1, le nombre de façons de placer les objets correspond aux nombres de combinaisons des objets et de "cloisons" imaginaires qui séparent les différentes cases. On peut ainsi placer tous les objets dans la case (1)



FIGURE 16C.1 – Quelques exemples des 84 façons de placer n = 6 objets dans g = 4 cases (k) (k = 1 à g, à gauche). Exemples correspondants parmi les 9!/6!3! = 84 permutations de n = 6 objets identiques et de g - 1 = 3 cloisons identiques (à droite).

(première ligne à gauche). Cela revient à placer tous les objets à gauche de la première cloison (première ligne à droite). On peut placer deux objets dans les cases (1) et (3), et un seul dans les cases (2) et (4) (deuxième ligne à gauche). Cela revient à placer deux objets suivis d'une cloison, un objet suivi d'une cloison, deux objets suivis d'une cloison, et finalement l'objet restant (deuxième ligne à droite). Et ainsi de suite.

Comme il y a g-1 cloisons identiques qui séparent n objets identiques, le nombre de façons de placer n objets dans g cases est égal au nombre de combinaisons des n objets parmi les n+g-1 objets et cloisons. Ce nombre de combinaisons est donné par la formule

$$\Omega = \begin{pmatrix} n+g-1\\ n \end{pmatrix} = \frac{(n+g-1)!}{n!(g-1)!}.$$
(16C.1)

C'est aussi le nombre de combinaisons avec répétition recherché.

Annexe 16D: Modèle d'Einstein de la chaleur spécifique d'un solide

Les formules que nous avons établies au §16.4 pour un gaz de photons peuvent être adaptées avec de légères modifications à d'autres situations physiques. En 1906, Einstein a utilisé ce genre d'idée pour décrire les propriétés thermiques de solides. C'était la première application de l'idée de quantification à autre chose qu'aux radiations.

Un solide cristallin est constitué d'atomes qui peuvent vibrer autour de leur position d'équilibre. D'un point de vue classique, l'énergie de ces vibrations peut être quelconque. L'originalité d'Einstein est d'avoir envisagé bien avant la naissance de la physique quantique que ces énergies de vibration pouvaient être quantifiées. Si l'on généralise l'équation (5.38) à trois dimensions, les niveaux d'énergie d'un oscillateur sont donnés par

$$\epsilon_n = \epsilon_0 + (n_x + n_y + n_z)\hbar\omega. \tag{16D.1}$$

Cette équation décrit les vibrations des atomes en tenant compte de ce qu'il existe trois directions de vibration indépendantes possibles. L'énergie ϵ_0 correspond à l'énergie d'un des atomes qui constituent le cristal dans son état fondamental. Elle inclut trois fois l'énergie de point zéro $\frac{1}{2}\hbar\omega$ (une fois par dimension). L'hypothèse simplificatrice d'Einstein est que tous les atomes vibrent isotropiquement avec la même fréquence ω . La fonction de partition du système s'écrit alors

$$Z = \sum_{n_{1x}n_{1y}n_{1z}} \sum_{n_{2x}n_{2y}n_{2z}} \cdots \sum_{n_{Nx}n_{Ny}n_{Nz}} e^{-[\epsilon_0 + (n_{1x} + n_{1y} + n_{1z})\hbar\omega + \epsilon_0 + (n_{2x} + n_{2y} + n_{2z})\hbar\omega + \dots]/k_{\rm B}T}$$

$$= e^{-N\epsilon_0/k_{\rm B}T} \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\hbar\omega/k_{\rm B}T}\right)^{3N}, \qquad (16D.2)$$

où N est le nombre d'atomes dans le cristal. La correction de Gibbs n'est pas nécessaire car les positions des atomes dans le cristal rendent les différents modes de vibration discernables. L'expression (16D.2) est très proche de (16.16) et se calcule de la même façon. Elle vaut

$$Z = e^{-N\epsilon_0/k_{\rm B}T} \left(1 - e^{-\hbar\omega/k_{\rm B}T}\right)^{-3N}$$
$$= \frac{e^{-N(\epsilon_0 - 3\hbar\omega)/k_{\rm B}T}}{\left(e^{\hbar\omega/k_{\rm B}T} - 1\right)^{3N}}.$$
(16D.3)

L'énergie libre du cristal est donc d'après (14.31),

$$F = N(\epsilon_0 - 3\hbar\omega) + 3Nk_{\rm B}T\ln\left(e^{\hbar\omega/k_{\rm B}T} - 1\right).$$
(16D.4)

Nous pouvons en déduire les différentes fonctions d'état thermodynamiques.

L'entropie est donnée par (14.34) sous la forme

$$S = 3Nk_{\rm B}\,s(\hbar\omega/k_{\rm B}T)\tag{16D.5}$$

avec

$$s(x) = \frac{xe^x}{e^x - 1} - \ln(e^x - 1).$$
(16D.6)



FIGURE 16D.1 – Chaleur spécifique molaire due aux vibrations d'un solide en fonction de la température dans le modèle d'Einstein. La loi de Dulong et Petit est représentée en traits interrompus.

La capacité calorifique à volume constant s'écrit d'après (14.37) et en utilisant dx/dT = -x/T,

$$C_V = 3Nk_{\rm B} E(\hbar\omega/k_{\rm B}T), \qquad (16D.7)$$

où E(x) = -xs'(x) est la fonction d'Einstein

$$E(x) = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}.$$
(16D.8)

Elle est représentée sur la figure 16D.1. Lorsque $x \to 0$, c'est-à-dire à haute température, on a

$$E(x) \underset{x \to 0}{\to} 1. \tag{16D.9}$$

Pour une mole, on retrouve ainsi la loi découverte en 1819 par Pierre Dulong et Alexis Petit pour la chaleur spécifique molaire d'un certain nombre de solides cristallins monoatomiques

$$c_V \xrightarrow[T \to \infty]{} 3N_A k_{\rm B} = 3R.$$
 (16D.10)

A basse température, les effets quantiques conduisent à une expression très différente. Avec l'approximation

$$E(x) \xrightarrow[x \to \infty]{} x^2 e^{-x},$$
 (16D.11)

on voit que la chaleur spécifique tend vers 0 à basse température. La figure 16D.1 montre que E(x) décroît rapidement pour x > 2. Einstein réussit ainsi à expliquer le

comportement observé pour la chaleur spécifique du diamant en fonction de la température. A la température ambiante, cette chaleur spécifique est beaucoup plus petite que la limite de Dulong et Petit. Cependant, à très basse température, la formule d'Einstein n'est plus en accord avec l'expérience ce qui a conduit Peter Debye à proposer un 1912 une théorie plus élaborée.

Liste des symboles de physique quantique

Le nombre entre parenthèses indique le numéro du chapitre où le symbole apparaît pour la première fois.

a: portée (1), valeur propre (4) a_0 : rayon de Bohr (6) A: opérateur (4), nombre de nucléons (11) α : constante de structure fine (8) b: paramètre d'oscillateur (5) B: opérateur (4), énergie de liaison d'un noyau (11) \vec{B} : champ d'induction (8) c: vitesse de la lumière dans le vide (1) C_a : coefficient de Fourier (4) D: domaine de **R** (4), énergie de dissociation (10) ΔA_{ψ} : incertitude sur l'observable A pour un système préparé dans l'état ψ (4) e: charge élémentaire (1) E, E_n : énergie (2) $E_{\rm CM}$: énergie du centre de masse (7) ϵ_0 : permittivité du vide (5) η : paramètre de Sommerfeld (5) F: nombre quantique de moment cinétique total en structure hyperfine (8) \vec{F} : force (8), opérateur de moment cinétique total en structure hyperfine (8) φ : fonction d'onde (3), angle azimutal (6) Φ : fonction d'onde (3) g_n, g_{nl} : dégénérescence (6,9) g_e : facteur gyromagnétique de l'électron (8) g_p : facteur gyromagnétique du proton (8) γ : photon (2) Γ : largeur (12) h : constante de Planck (2) \hbar : constante de Planck réduite (2) H: hamiltonien (3) H_n : polynôme d'Hermite (5) I: nombre quantique de spin nucléaire (8) \mathcal{I} : moment d'inertie (10) j: nombre quantique de moment cinétique (8) J: nombre quantique de moment cinétique total (8) \vec{J} : opérateur de moment cinétique (8), courant de probabilité (4B) k, K: nombre d'onde (3) \vec{k}, \vec{K} : vecteur d'onde (3) χ_{m_s} : spineur (8) χ_{SM_S} : spineur de deux électrons (9) l: nombre quantique de moment cinétique orbital (6) L: nombre quantique de moment cinétique orbital total (9) \hat{L} : opérateur de moment cinétique orbital (6) ou de moment cinétique orbital total (9) $\lambda, \lambda_{\gamma}$: longueur d'onde (2) m: masse (1), nombre quantique magnétique (6)

 m_e : masse de l'électron (6) m_p : masse du proton (7) m_s : projection du nombre quantique de spin (6) M: masse totale (7), projection du moment cinétique total (8) $\vec{M}, \vec{M}_L, \vec{M}_s$: moments magnétiques (8) μ : masse réduite (7) μ_B : magnéton de Bohr (8) n: nombre quantique (5), nombre quantique principal (6) n_r : nombre de noeuds radiaux (6) N: nombre de neutrons (11), nombre de particules dans un état (12) ν : fréquence (2) ω : pulsation et fréquence angulaire (2) p, P: impulsion (1) \mathcal{P} : probabilité (4) P_n^m : polynôme de Legendre (6) ψ, Ψ : fonction d'onde (3) ψ_{nlm} : fonction d'onde de l'hydrogène (6) r: coordonnée radiale (6) \vec{r} : coordonnée (3), coordonnée relative (7) \vec{r}_i : coordonnée de la particule j (7) R: coefficient de réflexion (5), rayon nucléaire (11) R : coordonnée du centre de masse (7B) R_{nl} : fonction d'onde radiale Ryd : énergie de Rydberg ρ : densité de probabilité de présence (4), densité nucléaire (11) s: nombre quantique de spin (8) \vec{s} : opérateur de spin (8) S: action (5), nombre quantique de spin total (9) S: opérateur de spin total (9) $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$: matrices de Pauli (8) t: temps (3) $t_{1/2}$: demi-vie (11) T: énergie cinétique (3), coefficient de transmission (5) T_i : énergie cinétique de la particule j (7) θ : colatitude (6) τ : durée de vie moyenne (12) u_a : fonction propre de valeur propre a (4) u_{n_rl} : fonction d'onde radiale multipliée par r (6) v: vitesse (1) V: potentiel (3) V_{ij} : potential d'interaction entre les particules *i* at *j* (7) W: opérateur de perturbation (8C), majorant de l'énergie (9), probabilité de transition par unité de temps (12)x, y, z: coordonnées cartésiennes de \vec{r} (3) X, Y, Z: coordonnées cartésiennes du centre de masse (7B) Y_{l}^{m} : harmoniques sphériques (6) Z: charge du noyau (9) et nombre atomique (11)

Le nombre entre parenthèses indique le numéro du chapitre où le symbole apparaît pour la première fois.

 A_{ii} : coefficient A d'Einstein d'émission spontanée (16) α : multiplicateur de Lagrange (14), $-\mu/k_BT$ (16) B_{ii} : coefficient *B* d'Einstein d'absorption (16) B_{ii} : coefficient B d'Einstein d'émission induite (16) β : multiplicateur de Lagrange, $1/k_BT$ (14) C_P : capacité calorifique à pression constante (13) c_V : chaleur spécifique à volume constant (15) $c_{V,\text{rot}}$: chaleur spécifique à volume constant due aux rotations des molécules (15) $c_{V,vib}$: chaleur spécifique à volume constant due aux vibrations des molécules (15) C_V : capacité calorifique à volume constant (13) $C_{V}^{(1)}$: capacité calorifique à volume constant due à une particule (15) $C_{V,\text{rot}}$: capacité calorifique à volume constant due aux rotations des molécules (15) $C_{V,\text{trans}}$: capacité calorifique à volume constant due aux translations des molécules (15) $C_{V,vib}$: capacité calorifique à volume constant due aux vibrations des molécules (15) δE : imprécision sur la mesure de l'énergie (13) ΔE : écart d'énergie entre niveaux microscopiques (13) E, E_i, E_n : énergie (13) E_0 : énergie de l'état fondamental (16) $E_{\rm rot}$: énergie de rotation (15) $E_{\rm tot}$: énergie totale (14) E_{trans} : énergie de translation (15) $E_{\rm vib}$: énergie de vibration (15) ϵ_i : énergie moyenne d'un paquet de niveaux (16) f^{BE} : nombre moyen de bosons par niveau d'énergie (16) $f^{\rm FD}$: nombre moyen de fermions par niveau d'énergie (16) $f^{\rm MB}$: nombre moyen de particules classiques par niveau d'énergie (16) F: énergie libre (13) g_n : dégénérescence (14) H: hamiltonien (3,16) \mathcal{I} : moment d'inertie (10,15) $k_{\rm B}$: constante de Boltzmann (13) l: nombre quantique de moment cinétique orbital (6,15) m: masse (1,15), nombre quantique magnétique (15) m_i : nombre de systèmes de l'ensemble canonique dans l'état accessible i (14) M: nombre total de copies d'un système dans l'ensemble canonique (14) μ : potentiel chimique (16) n(E): nombre moyen de photons d'énergie E (16) n_i : nombre de bosons d'un paquet de niveaux (16) $\langle n_i \rangle$: nombre moyen de bosons d'un paquet de niveaux (16) N: nombre de particules (13) N_A : nombre d'Avogadro (13) N_i : nombre de particules dans le niveau i (16) N_0 : nombre de bosons dans le niveau fondamental (16)

 N_* : nombre total de bosons dans tous les états excités (16)

- ν : fréquence (2,16)
- Ω : nombre d'états accessibles (13)
- Ω^{BE} : nombre de façons de placer les bosons (16)
- Ω^{FD} : nombre de façons de placer les fermions (16)
- p_i : probabilité d'occupation du niveau d'énergie E_i (14)
- P: pression (13)
- $P^{(1)}$: pression due à une particule (15)
- ψ, Ψ : fonction d'onde (3,14)
- $\psi_{\alpha}, \psi_{\beta}$: orbitale individuelle (16)
- R: constante des gaz parfaits (15)
- S : entropie (13)
- $S^{(1)}$: entropie due à une particule (15)
- t: temps (16)
- T: température (13)
- T_c : température critique de condensation (16)
- θ_r : température caractéristique de rotation (15)
- θ_v : température caractéristique de vibration (15)
- u: densité d'énergie (16)
- U: énergie interne (13)
- v, \vec{v} : vitesse (13)
- v_{max} : vitesse correspondant au maximum de la distribution de Maxwell (15)
- $v_{\rm moy}$: vitesse moyenne de la distribution de Maxwell (15)
- V: volume (13)
- Z: fonction de partition (14)
- $Z^{(1)}$: fonction de partition d'une particule (15)
- $Z_{\rm rot}$: fonction de partition de rotation (15)
- Z_{trans} : fonction de partition de translation (15)
- $Z_{\rm vib}$: fonction de partition de vibration (15)

Principales constantes de la physique microscopique

Constantes universelles	
Vitesse de la lumière : c Charge du proton : e Constante de Planck : \hbar Constante de structure fine : α hc	$\begin{array}{l} 2.99792458\times10^8~{\rm ms^{-1}}\\ 1.602177\times10^{-19}~{\rm C}\\ 1.054573\times10^{-34}~{\rm Js}\\ 1/137.03599\\ 1.239842\times10^{-6}~{\rm eVm} \end{array}$
Masses	
Masse de l'électron : m_e Masse du proton : m_p m_p/m_e Masse du neutron : m_n m_n/m_p Unité de masse atomique : uma	$\begin{array}{l} 9.109390\times 10^{-31} \ \mathrm{kg} \\ 510.99891 \ \mathrm{keV}/c^2 \\ 1.672623\times 10^{-27} \ \mathrm{kg} \\ 1836.15 \\ 1.674928\times 10^{-27} \ \mathrm{kg} \\ 1.001378 \\ 1.6605388\times 10^{-27} \ \mathrm{kg} \\ 931.49403 \ \mathrm{MeV}/c^2 \end{array}$
Constantes atomiques	
Rayon de Bohr : a_0 Magnéton de Bohr : μ_B Facteur gyromagnétique de l'électron : g_e	$\begin{array}{l} 0.52917725\times10^{-10}~{\rm m}\\ 5.788383\times10^{-5}~{\rm eV}{\rm T}^{-1}\\ 2.00231930438 \end{array}$
Constantes de physique statistique	
Nombre d'Avogadro : $N_{\rm A}$ Constante de Boltzmann : $k_{\rm B}$	$\begin{array}{l} 6.02214 \times 10^{23} \\ 1.38066 \times 10^{-23} \ \mathrm{JK^{-1}} \\ 8.6174 \times 10^{-5} \ \mathrm{eVK^{-1}} \end{array}$
Unités d'énergie	
Electronvolt : eV Energie de Rydberg : Ryd	$1.602177 \times 10^{-19} \text{ J}$ 13.60570 eV