Mécanique Quantique I, Série 2

Assistants : joseph.saliba@epfl.ch & pierre.lugan@epfl.ch

Introduction historique :

Le problème du corps noir est celui qui a marqué la naissance de la mécanique quantique, car la physique classique ne parvenait pas à rendre compte des résultats expérimentaux. Parmi les principaux acteurs on retrouve entre autres Planck et Einstein.

Le corps noir est une cavité "étanche" à la lumière, dans le sens où cette dernière ne peut ni y entrer, ni en sortir, sauf de façon marginale par un orifice éventuel qui permet de récolter une fraction petite mais représentative du rayonnement présent dans la cavité ; la dénomination "de corps noir" vient du fait que les parois de la cavité sont opaques et ne réfléchissent pas la lumière, ce qui n'implique pas qu'il n'y a aucune activité électromagnétique dans la cavité. En effet, les parois de la cavité, à une température T, contiennent nombre d'électrons mobiles, des degrés de liberté moléculaires ou atomiques, etc., qui ne cessent d'émettre et d'absorber du rayonnement ; ce rayonnement remplit donc la cavité, et se trouve finalement à l'équilibre thermodynamique avec la cavité, à la température T.

La tâche principale consiste donc à caractériser ce rayonnement en donnant, pour une température fixée, la densité d'énergie par unité de volume et de fréquence : $u_\nu(\nu, T)$. On peut définir la même quantité mais comme fonction de la longueur d'onde, $u_\lambda(\lambda, T)$. L'expérience suggère que $u_\nu(\nu, T)$ suit une loi universelle, indépendante du matériau dont le corps noir est fait et de sa forme.

Avant 1900, deux lois expérimentales majeures étaient connues dans ce contexte. La première est la **loi de Stefan-Boltzmann**, selon laquelle la densité d'énergie électromagnétique par unité de volume dépend de la façon suivante de la température :

$$u = \int_0^\infty u_\nu(\nu, T) d\nu = \int_0^\infty u_\lambda(\lambda, T) d\lambda = \frac{4\sigma}{c} T^4 \qquad \sigma = 5.67 \cdot 10^{-8}\ W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}.$$

La seconde, appelée **loi du déplacement de Wien**, stipule que les courbes $\lambda \mapsto u_\lambda(\lambda, T)$ obtenues pour différentes températures T se laissent superposer pourvu qu'on les trace en fonction du produit λT en abscisse et qu'on rééchelonne également leur amplitude (l'axe des ordonnées) de façon adéquate en fonction de la température (voir question 4 ci-dessous) ; il en découle notamment que pour toute température, la longueur d'onde λ_m à laquelle $u_\lambda(\lambda, T)$ est maximale est inversement proportionnelle à la température. Plus précisément, les résultats expérimentaux indiquent que cette longueur d'onde obéit à la relation

$$\lambda_m T = 2.898 \cdot 10^{-3}\ m \cdot K$$

Rappel de physique classique, loi de Boltzmann :

La loi de Boltzmann (Voir cours de Physique Générale II et IV) dit que, pour un système en contact avec un bain thermique à température T, la probabilité d'un état du système dépend seulement de son énergie. Pour un état d'énergie E, cette probabilité suit la loi

$$P(E) \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \equiv \exp(-\beta E), \qquad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

où k_B est la constante de Boltzmann.

La moyenne statistique d'une quantité $F(E)$, qui est fonction de l'énergie E du système, est donnée par

$$\langle F \rangle = \frac{\int F(E) e^{-E/k_B T} d\Omega}{\int e^{-E/k_B T} d\Omega}$$

où l'intégrale est effectuée sur l'espace des phases Ω de tous les états possibles du système (par exemple pour l'oscillateur harmonique unidimensionnel $d\Omega = dpdq$). La quantité au dénominateur sert à normaliser le résultat et s'appelle "fonction de partition".

$$Z = \int e^{-E/k_B T} d\Omega$$

Exercice 1 :

Considérons un corps noir constitué d'une cavité de forme cubique et de côté L. Le champ électromagnétique à l'intérieur est supposé satisfaire des conditions aux bords périodiques.

1. En utilisant vos connaissances d'électrodynamique classique, déterminer la densité spectrale $n(\nu)$ (nombre de modes par unité de fréquence et par unité de volume) des modes électromagnétiques dans la limite $L \to \infty$. Pour y parvenir, on observera/on se souviendra que les modes propres sont des ondes planes données par les solutions de l'équation de Helmholtz $(\nabla^2 + k^2)\vec{A} = 0$, où $k = |\vec{k}| = \omega/c = 2\pi\nu/c$, avec pour chaque solution scalaire deux degrés de liberté de polarisation. En tenant compte de la dégénerescence liée aux deux polarisations, chaque mode occupe donc un volume $\frac{1}{2}(2\pi/L)^3$ dans l'espace réciproque (espace Fourier ; espace des vecteurs d'onde). Pour déterminer $n(\nu)$, on calculera d'abord la densité spectrale intégrée, $\mathcal{N}(\nu) = \int^{\nu} d\nu' n(\nu')$, c'est-à-dire le nombre de modes de fréquence inférieure à ν par unité de volume, dans la limite $L \to \infty$, puis l'on prendra la dérivée de $\mathcal{N}(\nu)$.
2. Intéressons nous à l'énergie contenue dans le champ électromagnétique. Nous allons admettre que la distribution d'énergie parmi les modes du champ correspond à la distribution d'énergie d'une collection d'oscillateurs harmoniques (un cours d'optique quantique plus tard dans le cursus vous apprendra que le champ électromagnétique est en effet une collection d'oscillateurs harmoniques). Dans le cadre de cet exercice et pour ne pas trop entrer dans les détails, nous allons supposer que ces oscillateurs sont des oscillateurs harmoniques usuels, massifs, dont l'énergie est donnée par
$$E_\nu(p,q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} q^2,$$
avec p une quantité de mouvement, q la position associée, m la masse et $\omega = 2\pi\nu$ la pulsation de l'oscillation. A l'aide du rappel de physique statistique *classique* donné en première page, calculer l'énergie moyenne $\langle E_\nu \rangle_T$ de l'oscillateur de fréquence ν à l'équilibre thermodynamique.
3. La densité spectrale d'énergie $u_\nu(\nu, T)$ (énergie par unité de volume et de fréquence) est donnée par
$$u_\nu(\nu, T) = n(\nu)\langle E_\nu \rangle_T.$$
En utilisant les deux points précédents, on peut donc définir la densité prédite classiquement, dite de **Rayleigh-Jeans**, $u_\nu^{\mathrm{RJ}}(\nu, T)$. Discuter l'adéquation de ce résultat avec les lois de déplacement de Wien et de Stefan-Boltzmann, ainsi que la pathologie qui en découle pour l'énergie totale par unité de volume $\int_0^{+\infty} d\nu\, u_\nu^{\mathrm{RJ}}(\nu, T)$.
Cette pathologie est appelée **catastrophe ultraviolette**, étant donnée qu'elle est associée au comportement à hautes fréquences de $u_\nu^{\mathrm{RJ}}(\nu, T)$. **Wien** a montré en 1896 que cette région du spectre pouvait être décrite par :
$$u_\nu^{\mathrm{W}}(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3}\nu^3 e^{-\frac{h\nu}{k_B T}},$$
où h est la constante de Planck (introduite plus tard par Planck, en 1900). Expliquer en quoi la densité $u_\nu^{\mathrm{W}}(\nu, T)$ donnée par Wien n'est pas sujette à catastrophe ultraviolette.
4. Montrer que les lois de déplacement de Wien et de Stefan-Boltzmann présentées en première page imposent la forme fonctionnelle suivante :
$$u_\lambda(\lambda, T) = \alpha_1 T^5 f\left(\lambda T/\alpha_2\right),$$
où f est sans dimension, et $\alpha_{1,2}$ sont deux constantes de dimensions respectives $[J\cdot \mathrm{m}^{-4} \cdot K^{-5}]$ et $[m\cdot\mathrm{K}]$. En déduire également la forme fonctionnelle de $u_\nu(\nu, T)$.

5. Supposer maintenant, comme Planck l'a fait en 1900, que pour une fréquence donnée, l'énergie des oscillateurs ne puisse prendre que des valeurs discrètes

$$E_\nu(n) = nE_\nu^0 \qquad E_\nu^0 > 0,\ n = 0, 1, 2...$$

En remplaçant les intégrales de physique statistique classique par les sommes discrètes

$$\langle F \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{+\infty} F(E(n))\, e^{-E(n)/k_B T}$$

$$Z = \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-E(n)/k_B T},$$

montrer que l'énergie moyenne d'un oscillateur de fréquence ν est

$$\langle E_\nu \rangle_T^P = \frac{E_\nu^0}{e^{E_\nu^0/k_B T} - 1}$$

6. On peut alors, comme précédemment, définir une densité d'énergie $u_\nu^{\mathrm{P}}(\nu, T) = n(\nu)\langle E_\nu \rangle_T^P$.
   — Montrer que, dans l'hypothèse où pour toute fréquence ν on a $E_\nu^0 = h\nu$, avec h une constante indépendante de T, alors $u_\nu^{\mathrm{P}}(\nu, T)$ satisfait tant la loi de déplacement de Wien que celle de Stefan-Boltzmann. Pour obtenir les relations exactes, on utilisera $\int_0^{+\infty} \frac{x^{-5}}{e^{1/x}-1}\, dx = \frac{\pi^4}{15}$.
   — Inversement, en supposant que $u_\nu^{\mathrm{P}}(\nu, T)$ satisfasse les lois de Wien et de Stefan-Boltzmann, appliquer la forme fonctionnelle déduite à la question 4 à $u_\nu^{\mathrm{P}}(\nu, T)$ pour montrer que $E_\nu^0 = h\nu$, et donner la dimension de h.

   L'hypothèse de la discrétisation $E_\nu(n) = nh\nu$ et la densité d'énergie qui en découle se sont révélées en parfait accord avec les mesures de l'époque, ce qui a rendu plausible l'hypothèse de Planck.
7. Montrer que les densités spectrales de Rayleigh-Jeans et de Wien sont des limites de la densité spectrale de Planck dans les régimes asymptotiques suivants :

$$u_\nu^{\mathrm{P}}(\nu, T) \quad \xrightarrow{\frac{h\nu}{k_B T} \ll 1} \quad u_\nu^{\mathrm{RJ}}(\nu, T)$$

$$u_\nu^{\mathrm{P}}(\nu, T) \quad \xrightarrow{\frac{h\nu}{k_B T} \gg 1} \quad u_\nu^{\mathrm{W}}(\nu, T)$$

   Esquisser les trois densités spectrales.
8. On peut également étudier les fluctuations d'énergie à chaque fréquence, caractérisées par la variance

$$\delta E_\nu^2 \equiv \langle E_\nu^2 \rangle - \langle E_\nu \rangle^2.$$

   On comprend dès lors que la notation $u_\nu(\nu, T)$ représente une densité spectrale moyenne, et que les fluctuations autour de cette moyenne sont données par

$$\delta u_\nu^2(\nu, T) \equiv n(\nu)^2 \delta E_\nu^2.$$

   En utilisant les expressions classique puis quantique pour $\langle F \rangle$ et Z, montrer dans les deux cas que les fluctuations satisfont l'égalité

$$\delta u_\nu^2(\nu, T) = n(\nu) k T^2 \frac{\partial u_\nu(\nu, T)}{\partial T}$$

9. Calculer δu_ν^2 en utilisant successivement pour u_ν
   — la loi de Planck,
   — la loi de Rayleigh-Jeans,
   — la loi de Wien,

   et en déduire que, qualitativement, la distribution de Planck vérifie :

$$\delta u_\nu^2(\mathit{Planck}) = \delta u_\nu^2(\mathit{Wien}) + \delta u_\nu^2(\mathit{Rayleigh\text{-}Jeans})$$