

## Complément à l'article « La théorie de l'état de transition : un outil de dynamique réactionnelle appliqué à des réactions gaz-surface », Aurélie Perrier, Laurent Bonnet et Jean-Claude Rayez (*L'Act. Chim.*, 2009, 332, p. 27)

### Notions de densité et de nombre d'états. Relation entre un nombre d'états classiques et un volume d'une portion de l'espace des phases

Une densité d'états (« density of states », DOS)  $\rho(E)$  à l'énergie  $E$  est définie comme la dérivée par rapport à  $E$  d'un nombre d'états (« sum of states », SOS)  $N(E)$  compris entre 0 et l'énergie  $E$  :

$$\rho(E) = \frac{dN(E)}{dE} \quad \text{ou encore} \quad N(E) = \int_0^E \rho(E') \cdot dE'$$

Par définition, le volume  $\Omega(E)$  de l'espace des phases associé à un système à  $3N$  degrés de liberté ( $N$  étant le nombre d'atomes), pour un domaine d'énergie compris entre 0 et  $E$ , est donné par l'intégrale :

$$\Omega(E) = \int dq_1 \dots dq_{3N} \cdot dp_1 \dots dp_{3N} \cdot \Theta [E - H(q_1 \dots q_{3N} \cdot p_1 \dots p_{3N})]$$

dans laquelle les  $q_i$  sont les coordonnées d'espace et les  $p_i$  les moments conjugués.  $H$  est la fonction de Hamilton des  $6N$  variables de l'espace des phases.  $\Theta(x)$  est la fonction unité de Heaviside qui vaut 1 si  $x \geq 0$  et 0 dans le cas contraire. Son rôle est de restreindre l'espace des phases à la région où l'énergie  $H$  est au plus égale à  $E$ . Par suite, le volume de l'espace des phases  $\omega(E)$  à l'énergie  $E$  est la dérivée  $d\Omega(E)/dE$  :

$$\omega(E) = \frac{d\Omega(E)}{dE} = \int dq_1 \dots dq_{3N} \cdot dp_1 \dots dp_{3N} \cdot \delta [E - H(q_1 \dots q_{3N} \cdot p_1 \dots p_{3N})]$$

La fonction delta de Dirac  $\delta(x)$  apparaissant dans cette expression est la dérivée par rapport à  $x$  de la fonction  $\Theta(x)$  :  $\delta(x) = d\Theta(x)/dx$ . C'est une fonction (c'est en toute rigueur mathématique une distribution) qui est nulle partout, sauf en  $x = 0$  où elle est infinie. Elle est considérée comme la limite, lorsque  $\varepsilon$  tend vers 0, d'un créneau rectangulaire de largeur  $\varepsilon$  et de hauteur  $1/\varepsilon$  centré en  $x = 0$ . Sa surface  $\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) \cdot dx$  est donc égale à l'unité, quel que soit  $\varepsilon$ . La présence de cette fonction limite l'énergie à la valeur  $H = E$ .

Un état en mécanique classique est un point de l'espace des phases. Compter le nombre de points dans un volume fini n'a pas de sens. Par suite, si pour un système à un degré de liberté, on invoque la relation d'incertitude d'Heisenberg  $\Delta q \cdot \Delta p \approx h$ , on peut attribuer un état à un petit « volume » de dimension  $h$  au lieu d'un point. Cela est cohérent avec l'impossibilité de connaître en même temps la position et l'impulsion d'une particule en mécanique quantique. Si l'on a affaire à un système à  $n$  degrés de liberté, on a autant de relations d'incertitude que de degrés de liberté. Par suite, il convient d'attribuer un « volume »  $h^n$  à un état donné. Le décompte d'un nombre d'états revient alors à diviser le volume de l'espace des phases concerné par  $h^n$ . On a donc (ici  $n = 3N$ ) :

$$N(E) = \frac{\Omega(E)}{h^{3N}} = \frac{1}{h^{3N}} \int dq_1 \dots dq_{3N} \cdot dp_1 \dots dp_{3N} \cdot \Theta [E - H(q_1 \dots q_{3N} \cdot p_1 \dots p_{3N})],$$

le nombre d'états compris entre 0 et  $E$ , et :

$$\rho(E) = \frac{\omega(E)}{h^{3N}} = \frac{1}{h^{3N}} \int dq_1 \dots dq_{3N} \cdot dp_1 \dots dp_{3N} \cdot \delta [E - H(q_1 \dots q_{3N} \cdot p_1 \dots p_{3N})],$$

la densité d'états à l'énergie  $E$ .