

II- Formulation de la statistique quantique

1. Rappel des notions fondamentales de la mécanique classique

Soit un système de (N points matériels) qui se déplace selon la loi de mécanique classique. L'équation de Lagrange s'écrit :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial \dot{q}_k} - \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial q_k} = 0, k = 1, 2, \dots, s \quad s : \text{est le degré de liberté du système.}$$

$$\mathfrak{L} = T - U$$

\mathfrak{L} : fonction de Lagrange, T : énergie cinétique, U : énergie potentiel.

L'équation d'hamiltonien :

$$q_k = \frac{\partial H}{\partial p_k} \quad q = 1, 2, \dots, s$$

$$p_k = - \frac{\partial H}{\partial \dot{q}_k}$$

$$\text{avec } H = \sum_k p_k \dot{q}_k - \mathfrak{L}, p_k = \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial \dot{q}_k}, \dot{q}_k = \frac{dq_k}{dt}$$

Pour déterminer l'état du système, il faut $2s$ coordonnées généralisées (sq_k, sp_k). Un état de ce système est représenté par un point dans cet espace qui est appelé espace de phase.

a. Description statistique du système mécanique

Pour décrire l'état du système on utilise quelques paramètres macroscopiques qu'on peut mesurer expérimentalement. Chaque paramètre correspond à plusieurs états macroscopiques (l'énergie, l'entropie, pression, ...).

b. Densité de probabilité

On désigne par $\rho(p, q)$ la densité de probabilité du système. La probabilité pour que notre système se trouve dans un volume quelconque dans l'espace de phase est :

$$W_{V_1} = \int_{V_1} \rho(X) dX = \int \rho(p, q) dp dq, \rho(p, q) = \rho(x_1, x_2, \dots, x_{6N}, t)$$

$$dX = dx_1 dx_2 \dots dx_{6N}$$

$$\text{avec } \int_V \rho(X) dX = \int \rho(p, q) dp dq = 1$$

c. La valeur moyenne

$$\bar{A} = \int \rho(X) A(X) dX$$

d. Ecart quadratique

$$\Delta A = \sqrt{(A - \bar{A})^2}$$

2. Les postulats principaux de la physique statistique

La physique statistique est construite à partir de postulats. Ce sont des hypothèses raisonnables choisies à priori.

a) Postulat 1

Tous les micro états accessibles à un système isolé en équilibre sont équiprobables. Si $\Omega(E)$ est le nombre de micro états accessibles à un système isolé en équilibre, la probabilité pour qu'il soit dans un micro état donné est égale à $\frac{1}{\Omega(E)}$. Si ce n'est pas le cas, le système est hors équilibre et il va évoluer de manière à satisfaire au postulat d'équiprobabilité.

b) Postulat 2

La moyenne dans le temps d'un paramètre quelconque est égale à la moyenne de ce paramètre prise sur un ensemble de ce système. La moyenne dans le temps de la grandeur y est définie par :

$$\langle y \rangle_t = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t y(t') dt'$$

Considérons à présent un ensemble $\{\mathcal{E}\}$ de N systèmes au temps t . La moyenne de la variable y , prise sur l'ensemble $\{\mathcal{E}\}$, est égale à :

$$\langle y \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i(t)$$

Où $y_i(t)$ est la valeur de $y(t)$ pour le système i appartenant à l'ensemble $\{\mathcal{E}\}$.

2.1- Modèle quantique de la matière

A basse température, la statistique classique devient non valable, l'énergie E en mécanique classique est continu, alors que l'expérience montre que E est discrète. $(\vec{r}, \vec{p}, E, \dots)$ deviennent des opérateurs $(\hat{r}, \hat{p}, \hat{H}, \dots)$. La solution de l'équation de Shrodinger, nous donne l'énergie et la fonction d'onde.

$$\begin{aligned} \hat{H}|\Psi\rangle &= E_k|\Psi\rangle \\ \hat{H}(p, q) &= \sum_{k=1}^N \frac{p_k^2}{2m} + \hat{U}(q_k) \\ \hat{H}\Psi(q, t) &= E_k\Psi(q, t) \end{aligned}$$

\hat{H} : est l'opérateur d'hamiltonien.

$|\Psi|^2$: la densité probabilité, et la somme des probabilités de toutes les valeurs possibles des coordonnées du système doit, par définition, être égale à l'unité. $\int |\Psi|^2 dq = 1$.

-Si Ψ correspond à un seul valeur de E_k , on dit qu'il y a pas de dégénérescence.

-Si Ψ correspond à plusieurs valeurs de E_k , on dit qu'il y a de dégénérescence appelé g_k . (g_k : ordre de dégénérescence).

Soit $\varphi_n(q)$ un ensemble complet de fonctions orthonormées, c'est-à-dire :

$$\int \varphi_m(q)\varphi_n(q) dq = \delta_{nm}$$

$$\delta_{nm} = \begin{cases} 1, si, n=m \\ 0, si, n \neq m \end{cases}$$

δ_{nm} :le symbole de Kronecker.

On peut développer la fonction Ψ sur la base formé par les fonctions φ_n :

$$\Psi(q,t) = \sum_n C_n(t)\varphi_n(q)$$

La valeur moyenne au sens de la mécanique quantique d'une grandeur physique \mathfrak{S} représenté par un opérateur (qui sera désigné par même lettre dans l'état Ψ) est :

$$\begin{aligned} \langle \mathfrak{S} \rangle &= \int \Psi^* \mathfrak{S} \Psi dq \\ \langle \mathfrak{S} \rangle &= \sum_{n,m} C_m^*(t) C_n(t) \int \varphi_m^* \mathfrak{S} \varphi_n dq \\ &= \sum_{n,m} C_m^*(t) C_n(t) \mathfrak{S}_{mn} \end{aligned}$$

Où \mathfrak{S}_{mn} est l'élément de matrice de l'opérateur \mathfrak{S} entre les états φ_m et φ_n . Il est clair que la connaissance des \mathfrak{S}_{mn} et de la matrice d'élément $C_m^*(t)C_n(t)$ suffit pour déterminer $\langle \mathfrak{S} \rangle$.

Pour avoir l'expression moyenne de \mathfrak{S} pour un système formé d'un grand nombre de particules, on effectue, en plus de la moyenne quantique, une moyenne sur l'ensemble.

$$\langle \bar{\mathfrak{S}} \rangle = \sum_{n,m} \overline{C_m^*(t)C_n(t)} \mathfrak{S}_{mn}$$

Où le signe $\bar{\quad}$ désigne une moyenne apprenre sur l'ensemble. Si on pose $\rho_{mn} = \overline{C_m^*(t)C_n(t)}$, la moyenne de \mathfrak{S} s'écrit :

$$\langle \bar{\mathfrak{S}} \rangle = \sum_{m,n} \rho_{nm} \mathfrak{S}_{mn} = Tr(\rho \mathfrak{S}), \text{ où } Tr \text{ désigne la trace.}$$

On a $Tr \rho = 1$, car Ψ doit être normé à 1. Signalons encore que la matrice densité $\rho(q, q')$ est liée à la matrice ρ_{mn} par : $\rho(q, q') = \sum_{n,m} \rho_{mn} \Psi_n^*(q') \Psi_m(q)$.

2.2- La matrice de densité

a) Ensemble micro canonique

La forme explicite de la densité de probabilité $\rho(E)$ dépend de la nature du système que l'on décrit. Considérons tout d'abord un système isolé. Son énergie interne E est déterminée avec une incertitude de δE : $E_0 \leq E \leq E_0 + \delta E$. On décrit un système isolé par une densité de probabilité, constant dans la couche de l'espace des phases et nulle en dehors de celle-ci ($E_0, E_0 + \delta E$) :

$$\begin{aligned} \rho(A) &= A, E_0 \leq E \leq E_0 + \delta E \\ &= 0, \text{ autrement.} \end{aligned}$$

On peut l'écrire : $\rho = A \delta(E - E_0)$, δ : la distribution de Dirac.

b) Ensemble canonique

L'ensemble canonique est défini en se donnant une matrice de densité ρ sous forme

$$\text{d'opérateur, } \rho = \exp[\beta(F - H)] = A \exp(-\beta H), \beta = \frac{1}{K_B T}$$

F : l'énergie libre, $F = U - TS$, F : est une fonction.

H : L'opérateur d'Hamiltonien.

La condition de normalisation $Tr \rho = 1$, s'écrit :

$$\text{Tr}[\exp \beta(F - H)] = 1$$

$$\text{Tr}[\exp(\beta F)] \text{Tr}[\exp(-\beta H)] = 1$$

$$\exp(\beta F) \cdot \text{Tr}[\exp(-\beta H)] = 1$$

$$\exp(-\beta F) = \text{Tr}[\exp(-\beta H)]$$

Dans la base Ψ_k des fonctions propres de l'hamiltonien, $\exp(-\beta H)$ est diagonal.

$$\exp(-\beta H) = 1 - \frac{\beta H}{1!} + \dots + \frac{\beta^n H^n}{n!} + \dots; \exp(x) = \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{x^n}{n!}. \text{ D'où :}$$

$$\exp(-\beta F) = \sum_k \exp(-\beta E_k), \text{ si les } E_k \text{ ne sont pas dégénérées.}$$

$$\text{Et } \exp(-\beta F) = \sum_k g_k \exp(-\beta E_k), \text{ si les } E_k \text{ sont dégénérées.}$$

On introduit la fonction de partition Z par :

$$Z = \sum_k g_k \exp(-\beta E_k), \text{ on obtient :}$$

$$\exp(-\beta F) = Z, \text{ soit : } F = -\frac{1}{\beta} \log Z.$$

c) Ensemble grand canonique

Considérons un système constitué d'un grand nombre de particules non fixées. Soit $\hat{H}(N)$

l'opérateur hamiltonien du système formé de N particules. Soit \hat{N} l'opérateur nombre de particules du système, et $\Psi_k(N)$ les fonctions propres de l'hamiltonien.

$$H\Psi_k(N) = E_k(N)\Psi_k(N)$$

$$E_k = \sum_l n_l \varepsilon_l$$

$$n_0 \rightarrow \varepsilon_0$$

$$n_1 \rightarrow \varepsilon_1$$

$$n_2 \rightarrow \varepsilon_2$$

.

.

.

$$\hat{N} \Psi_k(N) = N \Psi_k(N)$$

représentation de nombre d'occupation :

$$\hat{N} = \sum_l n_l$$

$\Psi_k(N)$ représente un état du système contient N particules, de l'énergie $E_k(N)$.

L'ensemble grand canonique sera représenté par un opérateur densité ρ par :

$$\rho = \exp[\beta(\Psi + \mu N - H)]$$

avec Ψ : grand potentiel, μ : le potentiel chimique.

On peut généraliser l'ensemble grand canonique pour décrire un système formé de particules de type 1,2,...,r.

$$\rho = \exp \left[\beta \left(\Psi + \sum_i N^{(i)} \mu_i - H \right) \right]$$

La valeur moyenne de la grandeur \mathfrak{S} dans l'ensemble grand canonique sera :

$\langle \mathfrak{S} \rangle = Tr(\rho \mathfrak{S})$. On a :

$$\rho \Psi_k(N) = \exp[\beta(\Psi + \mu N - E_k(N))]$$

L'élément de matrice $\rho_{K,N,K',N'}$ est définie par :

$$\rho_{K,N,K',N'} = \int \Psi_K^*(N) \Psi_{K'}(N) dq_N,$$

Où q_N est l'ensemble des coordonnées de N particules.

$$\rho_{K,N,K',N'} = \exp[\beta(\Psi + \mu N - E_k(N))] \delta_{KK'} \delta_{NN'}$$

L'opérateur ρ est diagonal dans la base $\Psi_K(N)$. La condition de normalisation de ρ s'écrit :

$$Tr \rho = 1$$

$$\sum_{N,K} \exp[\beta(\Psi + \mu N - E_k(N))] = 1$$

$$\exp(\beta\Psi) \cdot \sum_{K,N} \exp[\beta(\mu N - E_k(N))] = 1$$

$$\exp(-\beta\Psi) = \sum_{K,N} [\beta(\mu N - E_k(N))] = \Xi$$

Ξ : la fonction de partition de grand système canonique.

$$\Psi = -\frac{1}{\beta} \log \Xi = -K_B T \log \Xi$$

$$\Xi = \sum_{K,N} \exp[\beta(\mu N - E_k(N))]$$

Comme les particules sont supposées être sans interaction, on a :

$$E_k(N) = \sum_i n_i \varepsilon_i, \text{ et } N = \sum_i n_i.$$

avec $k = \{n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\}$ un état quantique à N particules est donc déterminé par la donnée de $\{n_1, \dots, n_i, \dots\}$ de somme N .

$$\Xi = \sum_{\{n_i\}} \exp \left[\sum_i \beta(\mu n_i - n_i \varepsilon_i) \right]$$

Où nous avons remplacé N par son expression, en fonction de n_i : la somme entre parenthèse porte sur tous les micro états à une particule. Ceux-ci sont numérotés de zéro à l'infini. La seconde sommation porte sur tous les ensembles $\{n_i\}$ des nombres d'occupations.

L'exponentiel de l'équation peut aussi s'écrire :

$$\exp \left[\beta \sum_i (\mu n_i - n_i \varepsilon_i) \right] = \prod_i \exp[\beta(\mu n_i - n_i \varepsilon_i)]; \text{ d'où :}$$

$$\Xi = \sum_{\{n_i\}} \prod_i \exp[\beta(\mu n_i - \varepsilon_i n_i)] = \prod_{i=1}^N \xi_i = \xi_i^N$$

avec $\xi_i = \sum_{\{n\}} \exp[\beta(\mu n_i - \varepsilon_i n_i)]$, ce qui conduit à :

$$\log \Xi = \sum_i \log \xi_i, \text{ et nous permet de calculer le grand potentiel } \Psi :$$

$$\Psi = -K_B T \log \Xi = -K_B T \sum_i \log \xi_i = -\sum_i \Psi_i$$

Où Ψ_i est le grand potentiel associé au micro état i . Le nombre d'occupation moyen du niveau micro état est donné par l'équation :

$$\bar{n}_i = \langle n \rangle = - \frac{\partial \Psi_i}{\partial \mu} = K_B T \frac{\partial \ln \xi_i}{\partial \mu}$$

L'équation au dessus est valable si les particules sont identiques mais discernables sans interaction.

Si, les particules sont indiscernables : la probabilité d'occupation d'un niveau à une particule est faible, ce qui implique une réduction d'un facteur à $N!$.

3. Système de particules indiscernables

Introduction à la méthode de second quantification

a) Espace de fock

C'est l'espace de Hilbert \mathcal{E}_H formé par une somme directe des espaces de Hilbert :

$\mathcal{E}_H^{(0)}, \mathcal{E}_H^{(1)}, \dots, \mathcal{E}_H^{(N)}$, à $0, 1, \dots, N$ particules indiscernables, bosons ou fermions.

- fermions : particules antisymétriques de spin demi entier.
- Bosons : particules symétriques de spin entier.

Nous choisissons pour base de l'espace $\mathcal{E}_H^{(1)}$ l'ensemble de vecteurs propres d'hamiltonien à un corps $H^{(1)}$.

Les états de base q et les valeurs propres correspondantes ε_q s'obtiennent en résolvant l'équation de Schrödinger.

Passons aux états à deux particules, formant l'espace de Hilbert $\mathcal{E}_H^{(2)}$, pour des particules sans interaction, l'hamiltonien à la forme :

$$H^{(2)} = H_1^{(1)} + H_2^{(1)}$$

Où les deux termes se réfèrent séparément à chacune des particules 1 et 2. Si on ne tient pas compte de l'indiscernabilité, les fonctions propres de $H^{(2)}$ s'obtiennent simplement comme un produit de deux fonctions, $q(1)$ pour la particule 1 et $q'(2)$ pour la particule 2, et leurs énergies vaut $\varepsilon_q + \varepsilon_{q'}$.

Cependant pour des fermions, l'espace de Hilbert $\mathcal{E}_H^{(1)}$ est celui des fonctions antisymétriques.

$$\Phi^F = \frac{1}{\sqrt{2}} [q(1)q'(2) - q(2)q'(1)]$$

Pour des bosons, les fonctions de $\mathcal{E}_H^{(2)}$ doivent être symétriques.

$$\Phi^B = \frac{1}{\sqrt{2}} [q(1)q'(2) + q(2)q'(1)]$$

Ce raisonnement s'étend facilement à des états à N particules.

Donc nous avons construit, à partir de la base des états q à une particule de l'espace de Hilbert $\mathcal{E}_H^{(1)}$, une base complète d'états de l'espace de Fock à un nombre quelconque de particules.

$$\mathcal{E}_H = \mathcal{E}_H^{(0)} \oplus \mathcal{E}_H^{(1)} \oplus \mathcal{E}_H^{(2)} \oplus \dots$$

dans les deux cas où les fonctions d'ondes doivent être antisymétriques (fermions) ou symétriques (bosons). Chaque état de cette base, noté : $|n_1, n_2, \dots, n_q, \dots\rangle$, est caractérisé par la donnée des nombres quantiques n_q , dont chacun peut prendre les valeurs 0,1 pour les fermions, ou 0,1,2,... ∞ pour les bosons.

Cette base porte le nom de base de Fock associé à la base q des états à une particule.

La construction de la base de Fock à partir de l'espace des états à une particule s'appelle 'la seconde quantification'.

3.2- Statistique de Fermi Dirac

La fonction de partition s'écrit :

$$\Xi = \prod_i \xi_i \text{ avec } \xi_i = \sum_{\{n_i\}} \exp[\beta(\mu n_i - \varepsilon_i n_i)]$$

Pour les fermions $n_i = 0,1$, d'où :

$$\xi_i = 1 + \exp \beta(\mu - \varepsilon_i)$$

Le nombre d'occupation moyen du micro état est :

$$\bar{n}_i = \langle n_i \rangle = - \frac{\partial \Psi_i}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \xi_i}{\partial \mu}$$

$$n_i^{FD} = \frac{1}{\beta} \frac{\beta e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}}{1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1}$$

Pour les fermions μ peut être positif, négatif ou nul.

3.3- Statistique de Bose Einstein

On a : $\xi_i = \sum_{\{n_i\}} e^{\beta(\mu n_i - \varepsilon_i n_i)}$

Pour les bosons $n_i = 0,1,\dots,\infty$

$$\xi_i = \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{\beta(\mu n_i - \varepsilon_i n_i)}$$

C'est une série géométrique de raison $e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)} < 1$ dont le premier terme est égal à 1.

Le résultat vaut : $\sum_{n=0}^{\infty} e^{-an} = \frac{1}{1 - e^{-a}}$, d'où :

$$\xi_i = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\mu - \varepsilon_i)}}$$

Le nombre d'occupation moyen du micro état i vaut :

$$\bar{n}_i = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \xi_i}{\partial \mu}, \ln \xi_i = -\ln(1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)})$$

$$\bar{n}_i = \frac{\beta e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}}{\beta [1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}]}$$

$$\bar{n}_i^{BE} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1}$$

Cette série converge si $\exp \beta(\mu - \varepsilon_i) < 1$, donc, $\mu \leq 0$ pour les bosons.

3.4- Limite classique

La limite classique s'obtient quand $\langle n_i \rangle \ll 1$, ce qui impose que les facteur exponentiels présents dans les formules de Fermi Dirac ou de Bose Einstein soient grand devant 1, quelque soit ε_i .

$e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} \gg 1$, cette formule est vraie aussi pour $\varepsilon_i = 0$ (l'énergie fondamentale), $e^{-\beta\mu} \gg 1$, ou $\beta\mu \leq 0$.

Dans la limite classique, les deux statistiques (Fermi Dirac et de Bose Einstein) tendent toutes les deux vers la statistique de Maxwell Boltzmann.

$$\langle n_i \rangle = e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} = e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}$$

$$\langle n_i \rangle = e^{\beta\mu} e^{-\beta\varepsilon_i} = \frac{N}{Z} e^{-\beta\varepsilon_i}$$

3.5- Système de particules libres

Considérons un système constitué de N particules continues dans un volume V . L'énergie du système est exclusivement sous forme cinétique ;

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}; \text{ ou } m : \text{ la masse des particules du gaz et } p_i : \text{ l'impulsion de la particule } i. \text{ Le}$$

nombre Ω de micro états accessibles au système, dont l'énergie est comprise entre E_0 et $E_0 + \delta E$, est égal au volume de l'espace de phase auquel peut avoir accès, divisé par le

$$\text{volume de la cellule élémentaire qui vaut } h^{3N}. \quad \Omega = \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int d^{3N} q d^{3N} p.$$

L'intégrale est de dimension $6N$.

$$\Omega = \left[\frac{1}{h^3} \int d^3 q d^3 p \right]^N = \left[\int \int g(p) dp \right]^N$$

$$\text{Où } g(p) dp : \text{ la densité d'état. } g(p) dp = \frac{V}{h^3} 4\pi p^2 dp.$$

a) La fonction de partition

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int \exp\left(-\beta \frac{\sum p_i^2}{2m}\right) d\vec{r}_i d\vec{p}_i \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} \prod_{i=1}^N \int \exp\left(-\beta \frac{p_i^2}{2m}\right) d\vec{r}_i d\vec{p}_i \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} \left[\int \exp\left(-\beta \frac{p_i^2}{2m}\right) d\vec{r}_i d\vec{p}_i \right]^N \\ &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left[\int \exp\left(-\beta \frac{p_i^2}{2m}\right) d\vec{p}_i \right]^N \\ &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} (4\pi)^N \left[\int_0^\infty \exp\left(-\beta \frac{p_i^2}{2m}\right) p_i^2 dp_i \right]^N \end{aligned}$$

On utilise l'intégral : $\int_0^\infty x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \alpha^{-\frac{3}{2}}$, on pose : $\alpha = \frac{\beta}{2m}$, d'où :

$$\begin{aligned} Z &= \frac{V^N (4\pi)^N}{N! h^{3N}} \left[\frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{\beta}{2m}\right)^{-\frac{3}{2}} \right]^N \\ &= \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} \right]^N \end{aligned}$$