

Physique quantique et statistique, Résumé détaillé et expliqué des formules et notions importantes.

1^{ère} année de tronc commun,
Ecole Centrale Paris

Mathieu RAVAUT, *dit Grobamboo*

31 mai 2015

A Jean-Michel Gillet,
A Bruno Palpant,

"L'histoire est un cauchemar dont je cherche à m'éveiller." (James Joyce)

Table des matières

1	(<i>Phi-Q</i>) Nécessité d'une nouvelle physique	1
2	Physique ondulatoire	1
3	Postulats et formalisme	2
4	Dynamique spontanée d'un système quantique et retour vers la physique classique	3
5	Oscillateur harmonique	3
6	Moment cinétique	4
7	Des hydrogénoides aux atomes	7

8	Approximations	8
9	(<i>Phi-stat</i>) Représentation micro-canonique	9
10	Particules en échange avec l'extérieur	10
11	Statistiques quantiques	12
12	Le gaz de fermions : un métal idéal	13
13	Rudiments de noyaux	14
14	(<i>Autres</i>) : Remarques diverses issues d'exercices	15

1 (*Phi-Q*) Nécéssité d'une nouvelle physique

- **Loi de Stefan** : $P = \sigma * T^4$
- **Loi de déplacement de Wien** : $\lambda_{max} * T = cste = 2,9mm.K$
- **Modèle de Balmer** sur la position des raies d'émission de l'atome d'hydrogène : $\frac{1}{\lambda} = R_{inf}(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2})$, corroboré par le **modèle de l'atome planétaire selon Bohr**, impliquant des variations d'énergie lors de changements d'orbites décrites par : $E_1 - E_2 = -\frac{\mu}{2}(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0})(\frac{1}{L_1^2} - \frac{1}{L_2^2})$
- **Longueur d'onde de De Broglie** : $\lambda_b = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$
- **A retenir** : $\mathbf{p} = \frac{h}{2\pi}\mathbf{k}$ et $E = \frac{h}{2\pi}\omega = \frac{p^2}{2m}$ avec ($k = \frac{2\pi}{\lambda}$, $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$)

2 Physique ondulatoire

- La **fonction d'onde** doit satisfaire $\int_{tout l'espace} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r = 1$, ce qui signifie que la particule se trouve forcément *quelque part* (\Rightarrow donne des CLs).
- **Inégalités de Heisenberg** liant les incertitudes sur la position et l'impulsion : $\Delta p \Delta x \geq \hbar$ et $\sigma(x)\sigma(p_x) \geq \frac{\hbar}{2}$
- **Equation de Schrodinger** : $\hat{H}\psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t)$ (linéaire! :))
où \hat{H} est l'opérateur **Hamiltonien** : $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + V(\mathbf{r}) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r})$
avec $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$
- La fonction d'onde ψ peut être cherchée sous la forme générale suivante (somme continue d'ondes monochromatiques) : $\psi(\mathbf{r}, t) = N \int \phi_\omega(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} d\omega$
La fonction ϕ vérifie alors **l'équation aux valeurs propres** :
 $\hat{H}\phi_E(\mathbf{r}) = E\phi_E(\mathbf{r})$ où $E = \hbar\omega$
- De manière analogue à la physique classique, on peut définir un courant de probabilité quantique : $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{i\hbar}{2m} (\psi(\mathbf{r}, t) \overrightarrow{\nabla}_r \psi(\mathbf{r}, t)^* - \psi(\mathbf{r}, t)^* \overrightarrow{\nabla}_r \psi(\mathbf{r}, t))$

3 Postulats et formalisme

- **Liste des principaux postulats de la physique quantique :**
 - a L'état quantique d'un système physique à l'instant t est décrit par un *vecteur d'état*, noté $|\psi(t)\rangle$
Rq : On note le produit scalaire $\langle \phi_1 | \phi_2 \rangle$, où $\langle \phi_1 |$ est un *bra* et $|\phi_2\rangle$ est un *ket*
 - b Toute grandeur physique mesurable est décrite par une observable à laquelle on associe un *opérateur linéaire hermitien*. Par exemple : le Hamiltonien, l'impulsion, l'énergie cinétique, la position.
 - c La mesure d'une grandeur physique ne peut avoir pour résultat que l'une des valeurs propres de l'opérateur qui lui est associée.
 - d Pour un système se trouvant dans l'état $|\psi(t)\rangle$, la mesure d'une observable décrite par un opérateur A de spectre $(a_n)_n$ donne le résultat particulier a_n avec une probabilité $p_n = |\langle \phi_n | \psi(t) \rangle|^2$
 - e Si le résultat de la mesure d'une observable donne la valeur propre a_n , alors, immédiatement après la mesure, le système se trouve dans l'état propre associé ϕ_n .
 - f Pour un système dont le Hamiltonien est $\hat{H}(t)$, l'évolution temporelle d'un état quantique, représenté par $|\psi(t)\rangle$ se trouve en résolvant l'équation de Schrodinger : $\hat{H}(t)|\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle$.
On a alors : $|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(0) e^{-iE_n t/\hbar} |\phi_n\rangle$. E_n a une probabilité d'être mesurée égale à $c_n(0)^2$.
- **Propriétés et manipulations des opérateurs, bras et kets :**
 - a Tout opérateur \hat{A} peut s'écrire à l'aide de ses valeurs propres et de ses vecteurs propres : $\hat{A} = \sum_n a_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n|$
 - b Relation de fermeture : $\sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n| = \hat{1}$
 - c On appelle *commutateur* de \hat{A} et \hat{B} : $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$.
Rappel : si des opérateurs $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots$ commutent 2 à 2, on peut les co-diagonaliser. Si quelque soit l'état propre ϕ_i , la connaissance de l'ensemble des valeurs propres a_i, b_i, \dots associées à cet état, suffit à totalement définir celui-ci et de manière unique, alors on dit que les observables forment un *Ensemble Complet d'Observables qui Commutent (ECOC)*. Les valeurs propres associées sont appelées *nombres quantiques*.
 - d La *valeur moyenne* de l'observable \hat{A} dans l'état $|\psi(t)\rangle$ s'écrit : $\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$. Pour l'énergie : $\langle E \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$

e Commutateur canonique : $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \hat{1}$

4 Dynamique spontanée d'un système quantique et retour vers la physique classique

- On peut décomposer (identification des parties réelles et imaginaires dans le calcul de l'énergie) : $\psi(\mathbf{r}, t) = \sqrt{\rho(\mathbf{r}, t)} e^{iS(\mathbf{r}, t)/\hbar}$. On a alors les 2 égalités :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= -\nabla \cdot \left(\rho \frac{\vec{\nabla} S}{m} \right) \\ \frac{\partial S}{\partial t} &= \frac{\hbar^2 \nabla^2 \sqrt{\rho}}{2m\sqrt{\rho}} - 0.5m \left(\frac{\vec{\nabla} S}{m} \right)^2 - U \end{aligned}$$

En négligeant le 1er terme de la 2nde équation, on repasse en physique classique.

Remarque : si l'action caractéristique du système est comparable à \hbar , le recours aux règles quantiques doit s'imposer.

- Théorème d'Ehrenfest** : $\frac{d}{dt}(\langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle) = \langle \psi(t) | \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}, \hat{H}] | \psi(t) \rangle$
- Relation d'indétermination temps-énergie : $\Delta E \Delta t \geq \hbar$

- Cas à 1D d'une particule située dans un puits de potentiel infini de largeur d :

$$E_n = \frac{1}{2m} \left(\frac{n\pi\hbar}{d} \right)^2$$

$$\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{d}} \sin\left(\frac{n\pi x}{d}\right) \text{ pour } x \text{ entre } 0 \text{ et } d$$

On observe un étalement du paquet d'ondes, initialement situé au centre du puits.

5 Oscillateur harmonique

- On a $p \geq p_{min} = \frac{\hbar}{2\Delta x}$ et $E \geq E_{min} = \frac{\hbar\omega}{2}$

Ainsi, un oscillateur harmonique quantique possède toujours une énergie non nulle !

- Hamiltonien harmonique : $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2$
- On ne va pas emprunter la méthode algébrique classique qui consiste à résoudre directement $\hat{H}\phi(x) = E\phi(x)$
- On commence par tout adimensionner : $\tilde{H} = \frac{1}{2}(\tilde{x} - i\tilde{p})(\tilde{x} + i\tilde{p}) + \frac{1}{2} = \hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2}$ où \hat{a}^+ est *l'opérateur création* et l'autre, \hat{a} , est *l'opérateur annihilation*.
On a aussi $\hat{H} = (\hat{N} + \frac{1}{2})\hbar\omega$ où $\hat{N} = \hat{a}^+\hat{a}$
- On va donc chercher les kets propres de \hat{N} pour avoir ceux de \hat{H} . On note : $\hat{N}|\nu\rangle = \nu|\nu\rangle$. Propriétés des ν :
 - Les valeurs propres de \hat{N} sont positives ou nulles.
 - Les kets $\hat{a}|\nu\rangle$ et $\hat{a}^+|\nu\rangle$ sont kets propres de \hat{N} avec les valeurs propres respectives $\nu - 1$ et $\nu + 1$
 - Les opérateurs \hat{a}^+ et \hat{a} agissent sur les kets propres de \hat{N} selon :
 $\hat{a}^+|\nu\rangle = \sqrt{\nu + 1}|\nu + 1\rangle$
 $\hat{a}|\nu\rangle = \sqrt{\nu}|\nu - 1\rangle$
 - Les valeurs propres ν sont entières positives ou nulles.
 - Les énergies possibles d'un oscillateur harmonique de pulsation propre ω sont alors : $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$
Remarque : A 3D, $E_n = (n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2})\hbar\omega$.

• En gardant en tête toutes les propriétés précédentes, $\hat{a}|0\rangle = |\emptyset\rangle$ ce qui donne $\phi_0(x)$, puis $|1\rangle = \hat{a}^+|0\rangle$ ce qui donne $\phi_1(x)$ puis de proche en proche on obtient $\phi_n(x) = (\frac{m\omega}{\pi\hbar})^{\frac{1}{4}} \sqrt{\frac{1}{2^n n!}} \exp(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}) H_n(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x)$ où H_n est le n-ième *polynôme d'Hermite* : $H_n(y) = (-1)^n \exp(y^2) \frac{\partial^n}{\partial y^n} \exp(-y^2)$

• *Remarque* (HP) : souvent, un système en vibration est assimilable à un oscillateur harmonique 1D. Une transition d'un état $|n\rangle$ vers un état $|n'\rangle$ (via l'émission ou l'absorption d'un photon par exemple) n'est possible que si $|\langle n|x|n'\rangle|^2$ est non nulle, ce qui revient à $n' = n + 1$ ou $n' = n - 1$.

6 Moment cinétique

- En physique classique, on définit le moment cinétique $L = r * p$ (produit vectoriel), ce qui donne les composantes :

$$L_x = yp_z - zp_y$$

$$L_y = zp_x - xp_z$$

$$L_z = xp_y - yp_x$$

On va maintenant introduire l'opérateur moment cinétique orbital, dont les composantes sont $\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y$, etc...

- On pose $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$

- Commutations : $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z$, $[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x$, $[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y$

et $[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$

• **Propriétés générales des états propres et valeurs propres du moment cinétique :**

\hat{L}^2 et \hat{L}_z forment un ECO pour traduire la rotation pure d'un objet. On note leurs valeurs propres :

$$\hat{L}^2|\lambda^2, \mu\rangle = \lambda^2\hbar^2|\lambda^2, \mu\rangle$$

$$\hat{L}_z|\lambda^2, \mu\rangle = \mu\hbar|\lambda^2, \mu\rangle$$

a Pour une valeur fixée $\lambda^2 : \mu^2 \leq \lambda^2$

b $\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2$ peut s'écrire à l'aide d'opérateurs hermitiens conjugués l'un de l'autre :

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y$$

$$\hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y$$

On a $\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 = \frac{1}{2}(\hat{L}_+\hat{L}_- + \hat{L}_-\hat{L}_+)$

c $\hat{L}_+|\lambda^2, \mu\rangle = c_+|\lambda^2, \mu+1\rangle$

$$\hat{L}_-|\lambda^2, \mu\rangle = c_-|\lambda^2, \mu-1\rangle \text{ (opérateurs de décalage)}$$

d Valeurs propres bornées $-n/2 \leq \mu \leq n/2$

$$\hat{L}_+|\lambda^2, \mu_{max}\rangle = 0 = \hat{L}_-|\lambda^2, \mu_{min}\rangle$$

En fait, on a $\mu_{max} = n/2$ et $\mu_{min} = -n/2$. De plus, les valeurs possibles de μ varient de 1 en 1.

• **Etats propres du moment cinétique orbital, harmoniques sphériques** (cas particulier d'une particule isolée en rotation en coordonnées sphériques) :

a Les valeurs propres d'une composante \hat{L}_z du moment cinétique orbital sont des valeurs entières de \hbar .

b Les fonctions propres communes à \hat{L}^2 et \hat{L}_z sont les harmoniques sphé-

riques :

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \frac{(-1)^{l+m}}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} \exp(im\phi) \sin^m(\theta) \frac{d^{l+m}}{d(\cos(\theta))^{l+m}} \sin^{2l}(\theta)$$

et $Y_l^{-m}(\theta, \phi) = (-1)^m (Y_l^m(\theta, \phi))^*$ pour $m > 0$

Par exemple, $Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos(\theta)$ et $Y_{1,1} = -e^{i\phi} \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\theta)$

- Le moment magnétique porté par un atome dont le moment cinétique orbital électronique est L est donné par $\mu = \gamma L$ où $\gamma = \frac{-e}{2m}$ est le *rapport gyromagnétique*.

- *Expérience de Stern et Gerlach* : l'électron possède aussi un moment cinétique intrinsèque dit *de spin* noté S du au fait qu'il tourne sur lui-même. On a $\mu = \frac{-e}{2m} g S = \gamma_e S$ où g est le *facteur de Landé*. L'observable \hat{S}_z possède un spectre réduit à $\hbar/2, -\hbar/2$. Le spin ne possède pas d'équivalent classique.

- Fonction d'onde $\psi(x_1, \dots, x_n)$ de n particules : Soit elle est invariante par permutation de 2 particules (totalement symétrique), c'est le cas d'un ensemble de particules de spin entier, que l'on nomme *bosons* ; soit elle est totalement anti-symétrique, c'est le cas d'un ensemble de particules de spin demi-entier, que l'on nomme *fermions*.

Principe de Pauli : La fonction d'un système de n fermions indiscernables est totalement anti-symétrique.

Autrement dit : la densité de probabilité est nulle de trouver 2 fermions identiques, dans le même état de spin, au même point de l'espace.

Conséquence : la stabilité des étoiles. Plus la gravitation tend à comprimer le gaz de fermions, plus l'énergie totale de ces derniers doit augmenter pour satisfaire le principe de Pauli. Or le système tend à minimiser son énergie, donc lutte contre son confinement. C'est la *pression quantique*, qui compense la gravité et permet l'équilibre de certains systèmes d'étoiles.

- *Remarque* : Le hamiltonien d'une rotation rigide de rayon r_0 s'écrit $H = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{L^2}{2I}$ où $I = \mu r_0^2$ est le moment d'inertie.

7 Des hydrogénoides aux atomes

- On pose Ze la charge du noyau et $-e$ celle de l'électron. Hamiltonien du système hydrogénoïde :

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2M} + \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\hat{r}}$$

- On découpe le problème en 2 en séparant la fonction d'ondes : $\psi_{tot} = \psi_e \psi_\nu$

On a alors 2 équations aux valeurs propres :

$$\frac{\hat{P}^2}{2M} \psi_\nu(\mathbf{R}) = E_\nu \psi_\nu(\mathbf{R})$$

$$\frac{\hat{p}^2}{2m} \psi_e(\mathbf{r}) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\hat{r}} \psi_e(\mathbf{r}) = E_e \psi_e(\mathbf{r})$$

- Si le système est contenu dans un volume fini V , on trouve facilement la fonction d'onde du noyau.

On s'attaque maintenant à la fonction d'onde électronique. On se place en coordonnées sphériques. EOC possible : $\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z$.

On écrit $\psi_e(r) = R(r)Y_{lm_l}(\theta, \phi)$

On se ramène ensuite, en posant $P(r) = rR(r)$ à

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} P(r) + V_{eff}(r)P(r) = E_e P(r) \text{ où } V_{eff}(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$$

- On résout ensuite (sale histoire) :

$$R_{n,l}(r) = \sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]}} \exp^{-Zr/na_0} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)$$

où $L_n(x) = \exp(x) \frac{d^n}{dx^n} [x^n \exp(-x)]$ est le n -ième *polynôme de Laguerre*

On a aussi introduit $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0,53 * 10^{-10}m$ le *rayon de Bohr*

Rappel sur les sous-couches électroniques :

$l = 0 \Rightarrow s, l = 1 \Rightarrow p, l = 2 \Rightarrow d, \dots$

Cas particulier $n = 1, l = 0$: $\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$

- Energie (grâce à l'expression de R précédente) :

$$E_e = -\frac{1}{2}mc^2 \left(\frac{Z\alpha}{n}\right)^2 \text{ avec } \alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} = 1/137 \text{ est la } \textit{constante de structure fine}$$

soit $E_e = -\left(\frac{Z}{n}\right)^2 13,6 \text{ eV}$

Commentaires :

Puisque l'énergie est indépendante de l et de m_l , elle est *dégénérée*. Comme $0 \leq l \leq n-1$ et $-l \leq m_l \leq l$, en tenant compte du spin, la dégénérescence est d'ordre $2n^2$. n est nommé *nombre quantique principal*. L'énergie est d'autant plus grande que la fonction R possède de passages en 0. Pour l'atome

d'hydrogène, le niveau fondamental correspond à $n=1$ et vaut $-13,6$ eV. C'est l'énergie qu'il faut fournir pour séparer l'électron de l'atome.

Les états liants sont en nombre infini car l'énergie n'atteint 0 que pour $n \rightarrow \infty$

- Probabilité que l'électron soit situé à une distance r à dr près :

$$dp = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \exp\left(\frac{-2Zr}{a_0}\right) r^2 dr. \text{ Maximum atteint en } r = a_0/Z$$

- Atomes à N électrons :

Le Hamiltonien du système se sépare en une somme de N Hamiltoniens, tout comme la fonction totale qui se sépare en produit :

$\psi(x_1, \dots, x_N) = \psi_1(x_1) \dots \psi_N(x_N)$, connue sous le nom de *fonction de Hartree*. Mais une fonction de ce type ne peut satisfaire au principe de Pauli. On s'intéresse alors à quelque chose de la forme :

$$\psi(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \dots & \psi_N(x_1) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(x_N) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix}$$

aussi nommé *déterminant de Slater* (le déterminant permet l'anti-symétrie)

8 Approximations

L'objet de ce chapitre est de s'approcher, parfois de façon infinitésimale, d'une solution exacte.

- Méthode des perturbations *stationnaires* :

On connaît déjà les solutions de $\hat{H}_0 |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle$

On perturbe un peu et le Hamiltonien devient $\hat{H}_0 + \hat{W}$ où $\hat{W} = \epsilon \hat{V}$

On cherche $|\psi\rangle$ sous la forme : $|\psi\rangle = \sum_k \epsilon^k |\psi_i^{(k)}\rangle$

Puisque les états propres du système non-perturbé forment une base, on peut écrire : $|\psi_i^{(n)}\rangle = \sum_j c_j^{(n)} |\psi_j^{(0)}\rangle$

En reportant :

$$\hat{H}_0 \sum_{n \geq 0} \epsilon^n |\psi_i^{(n)}\rangle + \hat{V} \sum_{n \geq 0} \epsilon^{n+1} |\psi_i^{(n)}\rangle = \sum_{n \geq 0} E_i^{(n)} \sum_{n' \geq 0} \epsilon^{n+n'} |\psi_i^{(n')}\rangle = 0$$

et chaque ordre donné de ϵ doit être nul !

$$\text{Ordre } n=1 : |\psi^{(1)}\rangle = c_i^{(1)} |\psi_i^{(0)}\rangle + \sum_{j \neq i} c_j^{(1)} |\psi_j^{(0)}\rangle$$

Pour un niveau initial non dégénéré : il n'y a qu'un seul état correspondant au niveau d'énergie $E_i^{(0)}$. On a $E_i^{(1)} = \langle \psi_i^{(0)} | \hat{V} | \psi_i^{(0)} \rangle$. Ainsi, la

correction à l'énergie au 1er ordre est égale à la valeur moyenne du potentiel perturbant prise dans l'état non perturbé.

- **Méthode variationnelle :**

Le système est représenté par $\hat{H}|\psi_i\rangle = E_i|\psi_i\rangle$

On construit une fonction d'onde d'essai $|\phi_t\rangle = \sum_i c_i |\psi_i\rangle$ dont certains paramètres auront des valeurs ajustables au grès des observations. On fait l'hypothèse qu'on connaît le Hamiltonien exact, mais par contre, les états propres sont inaccessibles. On peut quand même calculer l'énergie moyenne : $\langle \hat{H} \rangle_t = \sum_i |c_i|^2 E_i \geq E_0 \sum_i |c_i|^2$ puisque l'état fondamental est celui de plus basse énergie.

Ainsi, $\frac{\langle \phi_t | \hat{H} | \phi_t \rangle}{\langle \phi_t | \phi_t \rangle} \geq E_0$

Physiquement : la valeur moyenne de l'énergie prise dans un état représenté par une fonction d'essai quelconque est toujours supérieure à l'énergie exacte de l'état fondamental. De plus, la modélisation est d'autant meilleure que l'énergie moyenne à laquelle elle conduit elle basse. On se ramène donc à un problème de minimisation d'une fonctionnelle de ϕ_t .

9 (*Phi-stat*) Représentation micro-canonique

C'est au passage du microscopique au macroscopique que s'attache la physique statistique. *Attention* : tous les résultats qui suivent ne sont vrais qu'en représentation micro-canonique, c'est-à-dire pour un système **à l'équilibre macroscopique isolé de l'extérieur**.

- On rappelle la définition des grandeurs intensives suivantes :

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{N,V,x}, P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{N,S,x}, \mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V,x}$$

- Il existe généralement plusieurs états microscopiques compatibles avec un état macroscopique donné. De plus, tous ces états microscopiques sont alors réalisables avec *la même probabilité*.

- Moyenne d'une grandeur G sur tous les états possibles :

$$\overline{G} = \sum_i p_i \langle \psi_i | \hat{G} | \psi_i \rangle$$

Les fluctuations autour d'une valeur moyenne sont d'autant plus grandes en valeur relative que le nombre de particules est faible.

- Le système se dirige vers son état d'équilibre macroscopique, qui est l'état le plus probable car c'est celui auquel correspond le plus grand nombre d'états microscopiques compatibles.

- L'équilibre, c'est là où nous avons le plus grand manque d'information (MI). $\overline{MI} = -k \sum_i p_i \log(p_i) = k \log(\Omega)$ avec $k = k_B = 1,38 * 10^{-23} J.K^{-1}$ (**constante de Boltzmann**)
L'entropie statistique fait le lien entre une réalité micro et une mesure macro.

- Pour un grand nombre de particules : $\Omega(E) \propto E^f$ avec E l'énergie, Ω le nombre d'états, et f le nombre de degrés de liberté. Pour de grandes énergies, dans une couronne d'énergie, il y aura un très grand nombre d'états. Tout se passe alors comme si la distribution d'états était quasi-continue : c'est *l'approximation classique*. C'est par ex le cas si $\Delta E_n \ll k_B T$

- Température statistique : $\beta = \frac{\partial \ln[\Omega(E)]}{\partial E}$. Equivalence avec la température thermodynamique si $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

- Pour 2 systèmes en contact : $\frac{\Delta E_1}{E_1} = \sqrt{\frac{f_2}{f_1(f_1+f_2)}}$ (trivial)

10 Particules en échange avec l'extérieur

- On traite du cas d'un système "s" en contact avec un réservoir "R". L'ensemble $s \cup R$ est isolé.

Thermostat : $E_r \gg E_s$. *Réservoir de particules* : $N_r \gg N_s$

A l'équilibre, on a vu que $T_s = T_r$ et $\mu_r = \mu_s$

Quelle est la probabilité des micro-états du système s lorsqu'il n'est plus isolé ? 2 visions distinctes :

ensemble représentatif canonique : échange de chaleur (N et V fixés)

ensemble représentatif grand canonique : échange de chaleur + particules

- Soit p_s la proba d'un micro-état de s conduisant à la valeur E_s .

En canonique : $p_s = \frac{e^{-\beta_r E_s}}{Z}$ avec Z la *fonction de répartition*

En grand canonique : $p_s = \frac{e^{-\beta_r E_s + \beta_r \mu_r N_s}}{Z}$

$Z = \sum_s g_s e^{-\beta_r E_s}$ en discret (ou $Z = \int e^{-\beta E} \frac{d\Gamma}{h^n}$ en continu) est la grandeur qui permet de calculer les propriétés moyennes du système s. Z peut être partitionnée en autant de sommes qu'il existe de contributions à l'énergie.

- Canonique :

$$U = \bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}, (\Delta \bar{E})^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}, S = k_B \ln Z + k_B \beta \bar{E}$$

Grand canonique :

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} + \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \mu}, \bar{N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \mu}, S = k_B \ln Z + k_B \beta (\bar{E} - \mu \bar{N})$$

- $d\bar{E} = \sum_s p_s dE_s + \sum_s dp_s E_s = \delta W + \delta Q$

Or $dE_s = \vec{\nabla}_x E_s \cdot d\mathbf{x}$ donc $\delta W = \mathbf{X} \cdot d\mathbf{x}$

avec la force généralisée $\mathbf{X} = \sum_s p_s \vec{\nabla}_x E_s = -\frac{1}{\beta} \vec{\nabla}_x \ln Z$

- **Cas particulier (et important) du gaz parfait :**

a L'énergie est uniquement d'ordre cinétique. Ainsi :

$$E_s = \sum_{1 \leq j \leq N_s} \frac{p_{s,j}^2}{2m_j} \text{ donc } Z_{GP} = \zeta^N \text{ avec } \zeta = V \left(\frac{m}{2\pi\beta_r \hbar^2} \right)^{3/2}$$

Mais cela suppose les particules discernables... En vrai : $Z_{GP} = \frac{\zeta^N}{N!}$

ζ est la fonction de répartition pour une seule particule.

b $U = \frac{3N}{2} k_B T$

c $\Delta E = \sqrt{\sigma^2(E)} = \sqrt{\frac{3N}{2\beta^2}}$ donc $\frac{\Delta E}{E} = \sqrt{\frac{2}{3N}}$

d $S_{GP} = k_B N \left[\ln \left(\frac{V}{N \lambda^3} \right) + \frac{5}{2} \right]$ (**formule de Sackur-Tétrode**) avec $\lambda = \sqrt{\beta \frac{2\pi \hbar^2}{m}}$
la *longueur d'onde thermique de De Broglie*

Remarque : En utilisant $Z_{GP} = \zeta^N$, on aboutit au **paradoxe de Gibbs**, dans lequel l'entropie n'est plus extensive !

e Pour un GP enfermé dans un piston dont seule une dimension L_x peut changer, on peut calculer la force : $\mathbf{F} = -N k_B T \frac{e_x}{L_x}$. On en déduit ensuite la pression, puis on tombe sur $PV = N k_B T$! C'est beau la physique.

f $\frac{\Delta N}{N} = \sqrt{\frac{1}{N}}$ et ceci ne se limite pas aux GP. Ainsi, les variations relatives du nombre de particules deviennent négligeables pour des grands systèmes. Tout se passe aussi comme si l'énergie de s était fixe. Les 3 représentations micro-canonique, canonique, grand canonique donnent des résultats identiques : c'est la *limite thermodynamique*.

- On pose : $F = \bar{E} - TS$ (*énergie libre*). A température et quantité de matière constantes, c'est la portion d'énergie qui peut être transformée en travail. En canonique, on a $F = -\frac{1}{\beta} \ln(Z)$, $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$, $\mu = \frac{\partial F}{\partial N}$

11 Statistiques quantiques

L'indiscernabilité des particules est un problème quantique qui persiste même à des températures élevées. On ne va étudier ici que des systèmes de particules dites indépendantes : leurs interactions entre elles sont décrites par un *champ moyen*.

- **Pour les bosons :**

Fonction de partition : $Z_b = \prod_i \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}}$

Nombre moyen de bosons présents sur un niveau d'énergie ϵ_i :

$\bar{n}_{BE}(\epsilon_i, N, T) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1}$ dite **statistique de Bose-Einstein** (c'est un *taux d'occupation*). Cette statistique traduit une vibration de phonons suite à un empilement d'atomes.

A très basse T, quasi toutes les particules sont sur le niveau fondamental.

Remarque : si le zéro de l'énergie est choisi pour correspondre à l'état fondamental, alors $\mu < 0$.

- **Pour les fermions** (ex : électrons) :

Fonction de partition : $Z_f = \prod_i (1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)})$

Nombre moyen de fermions présents sur un niveau d'énergie ϵ_i :

$\bar{n}_{FD}(\epsilon_i, N, T) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1}$ dite **statistique de Fermi-Dirac**

A très basse T, tous les niveaux en-dessous de μ sont occupés, et tous ceux au-dessus sont vides.

- A très basse T : $\bar{n}_{BE}(\epsilon_i, N, T) \approx \bar{n}_{FD}(\epsilon_i, N, T) \approx e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}$ dite **distribution de Maxwell-Boltzmann**. Les bosons et fermions ont un comportement similaire : on est à la *limite classique*. C'est par exemple le cas si $\zeta \gg N$.

De plus, $Z_{b,f} = \sum_N e^{\beta N \mu} \frac{\zeta^N}{N!}$

- Pour des particules discernables, la probabilité qu'une particule a soit dans un état d'énergie ϵ_i est $P_{a,i} = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{\zeta}$

- Pour $n\lambda^3 \ll 1$, un traitement classique devient complètement justifié.

- GP de bosons : à quelle condition l'état fondamental se met à accueillir un nombre macroscopique N_{macro} de particules ?

$\mu_c := -\frac{1}{N_{macro}\beta}$. A la température de Bose, pour laquelle $\mu \approx \mu_c$, la plupart d'entre eux sont dans l'état de plus basse énergie. Les particules ont condensé

dans une zone réduite de l'espace des impulsions : on parle de **condensat de Bose**.

- **Photons :**

Les photons sont de spin entier. A cause (entre autres) des collisions avec les parois, ils ne sont pas en nombre constant ! Le potentiel chimique des photons est nul.

- La limite classique n'est plus vérifiée lorsque λ devient du même ordre que $n^{-1/3}$. Pour le H_2 supposé parfait à pression atmosphérique, il faudrait descendre sous 1K pour quitter la limite classique !
Par contre, la limite classique n'est quasiment jamais satisfaite pour les électrons d'un métal.

12 Le gaz de fermions : un métal idéal

- Pour décrire le déplacement des électrons dans un conducteur, le **modèle de Drude** introduit une force de frottement visqueux $-\frac{\vec{p}}{\tau}$ avec τ le temps moyen entre 2 collisions d'un électron contre les ions. Dans ce modèle : $\vec{j} = \frac{\rho q^2 \tau}{m} \vec{E}$ et $\sigma = \frac{\rho q^2 \tau}{m}$

Ce modèle est cool car on peut reproduire la **loi de Wiedeman et Franz** sur le lien entre conductivité thermique et électronique : $\frac{\kappa}{\sigma} = c_p \frac{mv^2}{3q^2}$

On pose $\omega_p = \frac{pq^2}{m\epsilon_0}$ (**fréquence de plasmon** du système). C'est la fréquence propre d'oscillation du gaz d'électrons.

On définit l'indice optique : $n = \sqrt{\epsilon_r}$ avec $\epsilon_r \approx 1 - \frac{pq^2}{m\epsilon_0\omega^2}$ (HF)

- On passe maintenant au **modèle de Sommerfeld**.

- L'enceinte est assimilée à un cube de côté L. **Condition aux limites de Born-von Karman** : $\psi(x, y, z) = \psi(x+L, y, z) = \psi(x, y+L, z) = \psi(x, y, z+L)$
On a alors $\psi(\mathbf{r}) = Ce^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ avec seulement certaines valeurs discrètes possibles pour \mathbf{k} : $k_x = \frac{2\pi}{L}n_x, etc...$

L'énergie est de la forme : $E = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$

- Avant, on s'intéressait à un seul électron dans la boîte. Quand il y en a plein, à $T = 0K$, des états qui forment une sphère compacte. Il y a 2 types d'électrons, ceux de *coeur*, qui bougent pas, et ceux de *valence*,

qui bougent.

On note k_f le **vecteur de Fermi**, correspondant à l'état occupé de plus haute énergie. La surface qui, dans l'espace des k , sépare les états occupés des états libres se nomme **surface de Fermi**.

On a $k_f = (3\rho\pi^2)^{1/3}$ (vecteur d'onde le plus grand contenu dans la sphère),
 $\epsilon_f = \hbar^2 \frac{(3\rho\pi^2)^{2/3}}{2m}$ (**énergie de Fermi**).

- On définit la **température de Fermi** : $T_f = \frac{\epsilon_f}{k_B}$ de l'ordre de 10 000 K => la description faite à 0K est donc assez proche de ce qui se passe à température ordinaire.

On introduit la *densité d'états par élément d'énergie* : $g(\epsilon)d\epsilon = 2 \frac{g(\mathbf{k})}{V} d^3\mathbf{k}$

$$u = u(T=0) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g(\epsilon_f)$$

$$E = V \int_0^\infty \epsilon g(\epsilon) \bar{n}_\epsilon d\epsilon$$

$$N = V \int_0^\infty g(\epsilon) \bar{n}_\epsilon d\epsilon$$

- Pour les électrons libres : $g(\epsilon) = \frac{\sqrt{2m^3}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\epsilon}$ et $u = \frac{3}{5} N \epsilon_f + \frac{(2m)^{3/2}}{6\hbar^3} (k_B T)^2 \sqrt{\epsilon_f}$

- $c_v := \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 g(\epsilon_f) T$ ($\frac{\pi^2 T}{2T_f} k_B \rho$ pour les électrons libres)

Résultat général qui ne dépend pas du modèle employé! Différence avec un traitement classique : $c_v = \frac{3}{2} \rho k_B$ (**loi de Dulong et Petit**).

On a donc $c_v = \frac{\pi^2 T}{3T_f} c_v^{class}$ ce qui diminue la contribution électronique à T ambiante.

13 Rudiments de noyaux

- Le noyau a une taille de l'ordre du Fermi ($10^{-15}m$).

- **L'interaction forte** assure la cohésion du noyau en luttant contre la répulsion coulombienne. Les particules de cette force sont nommés **gluons**. Elle a une expression en $ge^{-\frac{\mu r}{r}}$.

- Les nucléons sont des fermions de spin 1/2.

- A nucléons = Z protons + N neutrons.

- Le **modèle de Bethe et Weizsacker** sur la forme générale de l'énergie de

cohésion :

$$B = -E = a_v A - a_s A^{2/3} - a_c \frac{Z^2}{A^{1/3}} - a_a \frac{(A-2Z)^2}{A}$$

4 termes : volume + surface + coulomb + asymétrie entre Z et N.

- Courbe de stabilité : $Z = \frac{A}{2 + \frac{a_c A^{2/3}}{2a_a}}$

- *Fission* : on casse en 2 un atome d'uranium 235. Pour un gramme d'uranium, $0,6 \times 10^9 J$ sont libérés. De manière générale, on est à quelques MeV de libérés pour un nucléon. La fission n'est intéressante que pour $A \geq 56$, car c'est dans ce domaine que l'énergie de liaison est décroissante.

Fusion : on réunit 2 atomes de deutérium H^2 en un atome d'hélium He^4
 \Rightarrow libère $3,25 MeV$ mais il faut franchir la barrière de répulsion coulombienne, sachant qu'une énergie de $10 keV$ pour le deutérium correspond à $T \approx 10^7 - 10^8 K$! C'est chaud quoi.

14 (*Autres*) : Remarques diverses issues d'exercices

- On définit l'aimantation : $M(T) = \frac{1}{V}(\mu n^+ - \mu n^-)$

- La *bande de conduction* correspond au niveau d'énergie des électrons le plus élevé.

- Espace des phases ($d\Gamma$) : espace des positons (par ex L^3) * espace des impulsions (par ex : $4\pi p^2 dp$)

- *Approche quantique* de la densité d'états : $dN = \rho(E)dE$, avec dN le volume élémentaire (par ex $4\pi r^2 dr$ en sphérique) divisé par le volume d'un état, et $E = \frac{\hbar^2 \pi^2 r^2}{2mL^2}$

Approche classique : on raisonne sur l'espace des phases $d\Gamma$, puis $dN = \frac{d\Gamma}{v_{1\text{état}}}$, où $v_{1\text{état}}$ est un volume dans l'espace des phases.

- NRJ de cohésion = NRJ totale du système - somme des NRJ des électrons libres.

- Définir une température caractéristique du système : $\bar{E}_m = \frac{3}{2}Nk_B T$
- Si un élément absorbe dans une couleur, il apparaît dans la couleur complémentaire.
- Dans le cas d'un potentiel du type $V(x) = \frac{a}{x^2} - \frac{b}{x}$, les énergies strictement positives correspondent à des états libres donc instables.
