

# NOTES DE COURS

---

PHYSIQUE STATISTIQUE AVANCÉE

PHQ6003

---

*par*

Dimitri Bonanni-Surprenant

*Remis à*

Maxime Charlebois



Université du Québec  
à Trois-Rivières

Université du Québec à Trois-Rivière  
Faculté des Sciences  
Département de Physique  
**?today?**

---

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Magnétisme</b>	<b>3</b>
1.1	Unités CGS . . . . .	3
1.2	Expension multipolaire . . . . .	4
1.3	Force de Lorentz . . . . .	5
1.4	Densité de courant lié . . . . .	7
1.5	Théorème de Bohr Van-Leuven . . . . .	8
1.6	Équation de Dirac . . . . .	8
1.7	Magnétisme atomique . . . . .	12
1.8	Règles de Hund . . . . .	13
1.9	Clebsh-Gordan . . . . .	14
1.10	Couplage Spin-Orbite . . . . .	14
1.11	Atome dans un Champ Magnétique . . . . .	15
<b>2</b>	<b>Ensembles Statistiques</b>	<b>16</b>
2.1	Opérateur densité réduit . . . . .	17
2.2	Entropie en mécanique statistique . . . . .	17
2.3	Ensembles . . . . .	18
2.3.1	micro-canonique . . . . .	18
2.4	Ensemble canonique . . . . .	19
2.5	Ensemble isotherme-isobar . . . . .	19
2.6	Ensemble Grand-Canonique . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Introduction aux Transitions de Phase</b>	<b>20</b>

# 1 Magnétisme

La magnétostatique débute avec la loi de Biot-Savard:

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{1}{c} \int \mathbf{J}(\mathbf{r}') \times \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|^3} d^3 r'. \quad (1)$$

Ce sera notre point de départ pour expliquer les phénomènes magnétiques classiquement pour commencer. Notre but est de justifier l'Hamiltonien de Pauli, pour ce faire, nous aurons besoin de justifier l'équation de Dirac. On peut calculer que

$$\frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|^3} = -\nabla \left( \frac{1}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} \right). \quad (2)$$

Nous allons utiliser la notation que  $\nabla$  représente la dérivée par rapport au vecteur  $\mathbf{r}$ , nous pourrions aussi utiliser la notation  $\nabla_{\mathbf{r}}$ . Lorsque nous voulons utiliser la dérivée par rapport au vecteur  $\mathbf{r}'$ , nous utilisons  $\nabla'$ .

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{1}{c} \nabla \times \int \frac{\mathbf{J}(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} d^3 r'. \quad (3)$$

On obtient cette équation grâce aux propriétés du gradient:

$$\nabla \times (f \mathbf{J}) = \nabla f \times \mathbf{J} + f \nabla \times \mathbf{J}, \quad (4)$$

en prenant  $f = \frac{1}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|}$ .

$$\nabla \times (f \mathbf{J}) = \nabla \left( \frac{1}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} \right) \times \mathbf{J} + \frac{1}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} \nabla \times \mathbf{J}(\mathbf{r}') \quad (5)$$

Le rotationnel d'une quantité ne dépendant pas explicitement de  $\mathbf{r}$  est le vecteur nul. On voit donc émerger le potentiel vecteur:

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (6)$$

$$\mathbf{A} = \frac{1}{c} \int \frac{\mathbf{J}(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} d^3 r'. \quad (7)$$

Lorsqu'on parle de potentiel vecteur, il est important de bien comprendre la notion de choix de jauge. On peut se faire une image de ce que le choix de jauge est en pensant au choix du zéro de l'énergie potentielle. Le potentiel vecteur est lié à la densité de courant pondérée par la distance.

---

## 1.1 Unités CGS

Les unités CGS sont définies avec le centimètre, le gramme et la seconde comme unités de base, ce qui est différent de SI où l'on utilise le mètre, le kilogramme et la seconde. Les équations de Maxwell en SI sont

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (8)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (9)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \left( \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \mathbf{J} \right) \quad (10)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (11)$$

En CGS, elles s'écrivent plutôt

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (12)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi\rho \quad (13)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c} \left( \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + 4\pi\mathbf{J} \right) \quad (14)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (15)$$

## 1.2 Expansion multipolaire

On peut faire l'expansion de

$$\frac{1}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} = \frac{1}{\|\mathbf{r}\|} + \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{\|\mathbf{r}\|^3} + \dots \quad (16)$$

où cette expression est une bonne approximation pour  $\|\mathbf{r}'\| \ll \|\mathbf{r}\|$ . On peut réécrire le potentiel vecteur

$$\mathbf{A} = \frac{1}{c} \frac{1}{\|\mathbf{r}\|} \int \mathbf{J}(\mathbf{r}') d^3r' + \frac{1}{c} \frac{1}{\|\mathbf{r}\|^3} \int (\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}') \mathbf{J}(\mathbf{r}') d^3r' + \dots \quad (17)$$

On définit donc

$$\mathbf{A}_{\text{dip.}} = -\frac{1}{c} \frac{1}{\|\mathbf{r}\|^3} \sum_i \hat{n}_i \frac{1}{2} \left[ \mathbf{r} \times \int (\mathbf{r}' \times \mathbf{J}) d^3r' \right]_i \quad (18)$$

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2c} \mathbf{r} \times \mathbf{J}(\mathbf{r}), \quad (19)$$

où  $\mathbf{M}$  est la densité de moment magnétique dipolaire.

$$\mathbf{A}_{\text{dip.}} = -\frac{1}{\|\mathbf{r}\|^3} \mathbf{r} \times \int \mathbf{M}(\mathbf{r}') d^3r' \quad (20)$$

$$= -\frac{\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{m}}{r^2}, \quad (21)$$

où  $\mathbf{m}$  est le moment magnétique dipolaire. On peut écrire le champ magnétique lié au potentiel vecteur dipolaire que nous avons écrit

$$\mathbf{B}_{\text{dip.}}(\mathbf{r}) = \nabla \times \mathbf{A}_{\text{dip.}}(\mathbf{r}) \quad (22)$$

$$= \frac{3\hat{r}(\hat{r} \cdot \mathbf{m}) - \mathbf{m}}{\|\mathbf{r}\|^3} \quad (23)$$

Soit prenons le rotationnel du potentiel vecteur et utilisons l'identité de Jacobi

$$\nabla \times \mathbf{A}_{\text{dip.}} = -\nabla \times \left( \frac{\hat{r} \times \mathbf{m}}{r^2} \right) \quad (24)$$

$$= -\left( \mathbf{m} \times \left( \nabla \times \frac{\hat{r}}{r^2} \right) - \hat{r} \times \left( \nabla \times \frac{\mathbf{m}}{r^2} \right) \right). \quad (25)$$

Or,  $\frac{\hat{r}}{r^2}$  est irrotationnel, donc

$$\nabla \times \mathbf{A}_{\text{dip.}} = \hat{r} \times \left( \nabla \times \frac{\mathbf{m}}{r^2} \right) \quad (26)$$

:(

qui est une propriété à démontrer pour le prochain cours. On peut considérer le solide comme un ensemble de petites boucles de courant, ce qui ferait émerger le magnétisme

$$\mathbf{m} = \frac{I}{2c} \int \mathbf{r} \times d\boldsymbol{\ell} \quad (27)$$

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \sum_i q_i \mathbf{v}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (28)$$

$$\mathbf{m} = \sum_i \gamma_i \mathbf{L}_i \quad (29)$$

$$\gamma_i = \frac{q_i}{2M_i r}, \quad (30)$$

qui est l'image classique du magnétisme microscopique.

### 1.3 Force de Lorentz

La force de Lorentz est

$$\mathbf{F} = q \left( \mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B} \right). \quad (31)$$

On peut aussi exprimer le lagrangien non-relativiste

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}mv^2 - V \quad (32)$$

$$V = q\phi(\mathbf{r}) - \frac{q}{c}\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t), \quad (33)$$

où  $\phi(\mathbf{r})$  est le potentiel électrostatique tel que  $\mathbf{E} = -\nabla\phi$ . On peut montrer que les équations différentielles sont équivalentes en utilisant les équations d'Euler-Lagrange.

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q} = 0 \quad (34)$$

$$\frac{d}{dt} \left( m\mathbf{v} - \frac{q}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right) - q\nabla\phi(\mathbf{r}) + \frac{q}{c}\nabla(\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)) = 0 \quad (35)$$

$$m\ddot{\mathbf{r}} - \frac{q}{c} \frac{d\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{dt} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -q\mathbf{E} - \frac{q}{c}\nabla(\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}) \quad (36)$$

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} = \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + \mathbf{v}(\nabla \cdot \mathbf{A}) \quad (37)$$

$$m\ddot{\mathbf{r}} = -q\mathbf{E} - \frac{q}{c}(\nabla(\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}) - \mathbf{v}(\nabla \cdot \mathbf{A})) \quad (38)$$

Qui dit écrire un lagrangien, on peut maintenant travailler sur un Hamiltonien. Commençons par définir le moment canonique

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} + \frac{q}{c}\mathbf{A} \quad (39)$$

$$\mathcal{H} = \mathbf{p} \cdot \mathbf{v} - \mathcal{L} \quad (40)$$

$$\mathbf{v} = \frac{1}{m}\mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A} \quad (41)$$

$$\mathcal{H} = \frac{1}{m}\mathbf{p} \cdot \left( \mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A} \right) - \left( \frac{1}{2} \frac{m}{m^2} \left( \mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A} \right)^2 - q\phi + \frac{q}{c} \left( \mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A} \right) \cdot \mathbf{A} \right) \quad (42)$$

$$= \frac{\left( \mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A} \right)^2}{2m} + q\phi \quad (43)$$

$$= \frac{p^2}{2m} - \frac{q}{2mc}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + \frac{q^2}{2mc^2}A^2 + q\phi, \quad (44)$$

ce qui représente l'électrodynamique classique. Avec un champ magnétique constant, on peut utiliser la jauge symétrique

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2}\mathbf{r} \times \mathbf{B}. \quad (45)$$

On se justifie par

$$\nabla \times \mathbf{A} = \frac{1}{2} \nabla \times (\mathbf{r} \times \mathbf{B}) \quad (46)$$

$$= \frac{1}{2} ((\mathbf{B} \cdot \nabla) \mathbf{r} - (\mathbf{r} \cdot \nabla) \mathbf{B} + \mathbf{r}(\nabla \cdot \mathbf{B}) - \mathbf{B}(\nabla \cdot \mathbf{r})) \quad (47)$$

$$= \frac{1}{2} (\mathbf{B} - (\mathbf{r} \cdot \nabla) \mathbf{B} + 0 - 3\mathbf{B}) \quad (48)$$

$$= \mathbf{B} + \frac{1}{2} (\mathbf{r} \cdot \nabla) \mathbf{B}, \quad (49)$$

ce qui représente effectivement un champ magnétique constant. Continuons le développement du hamiltonien

$$\mathcal{H}_{\text{class.}} = \frac{p^2}{2m} + \frac{q}{2mc} \mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{B}) + \frac{q^2}{2mc^2} A^2 + q\phi \quad (50)$$

$$= \frac{p^2}{2m} - \gamma \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} + \frac{q^2}{2mc^2} A^2 + q\phi, \quad (51)$$

où l'on voit apparaître le terme de Zeeman et le terme diamagnétique.

## 1.4 Densité de courant lié

Dans un solide, une boucle de courant présente une densité de moment magnétique

$$\mathbf{J}_M = c \nabla \times \mathbf{M}(\mathbf{r}) \quad (52)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c} \left( \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + 4\pi \int \mathbf{J}(\mathbf{r}) + \mathbf{J}_M(\mathbf{r}) d^3r \right) \quad (53)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J} \quad (54)$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{B} - 4\pi \mathbf{M}(\mathbf{r}), \quad (55)$$

en réponse linéaire, nous avons que

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H}. \quad (56)$$

Ceci est une approximation, en général, la réponse pourrait ne pas être linéaire.

$$\mathbf{B} = \mathbf{H}(1 + 4\pi \chi_m) \quad (57)$$

$$= \mu \mathbf{H} \quad (58)$$

Les différents régimes possible de  $\mu$  sont le diamagnétisme, soit  $\mu < 1$ , le paramagnétisme  $\mu \geq 1$  et le ferromagnétisme  $\mu \gg 1$ .

## 1.5 Théorème de Bohr Van-Leuven

Posons un petit dipole magnétique. On cherche sa fonction de partition

$$Z_i = \int \int \frac{d^3 r_i d^3 p_i}{h^3} e^{-\beta \mathcal{H}} \quad (59)$$

$$= \int \int \frac{d^3 r_i d^3 p_i}{h^3} e^{-\beta (\mathbf{p} - \frac{q}{c} \mathbf{A})^2 / 2m}. \quad (60)$$

On peut se rendre compte qu'en effectuant le changement de variable  $\mathbf{p}' = \mathbf{p} - \frac{q}{c} \mathbf{A}$ , l'intégrale devient la même que pour le cas sans champ magnétique. Il est donc impossible d'avoir des effets magnétiques statistique en utilisant seulement la physique classique.

$$\langle \mathbf{m}_i \rangle = \int \int \frac{d^3 r_i d^3 p'_i}{h^3} e^{-\beta (\mathbf{p}')^2 / 2m} = 0. \quad (61)$$

Comme il s'agit d'une fonction paire.

## 1.6 Équation de Dirac

Partons de l'hamiltonien, maintenant quantique

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} - \gamma (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + \frac{q^2}{2mc^2} A^2 \quad (62)$$

$$= \frac{p^2}{2m} - \gamma \mathbf{L} \cdot \mathbf{H} + \frac{q^2}{2mc^2} A^2 \quad (63)$$

L'équation de Schrödinger n'est pas invariante de Lorentz. Ceci est un problème pour la relativité. Il faut donc modifier l'Hamiltonien de sorte à obtenir l'équation de Dirac

$$E_{\text{class.}} = \frac{p^2}{2m} \quad (64)$$

$$E_{\text{rel.}} = p^2 c^2 + m^2 c^4 \quad (65)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \mathcal{H} |\psi(t)\rangle \quad (66)$$

On peut donc postuler

$$\mathcal{H} = c \vec{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2 \quad (67)$$

$$\mathcal{H}^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4 \quad (68)$$

$$= c^2 (\vec{\alpha} \cdot \mathbf{p})^2 \beta^2 m^2 c^4 + c \vec{\alpha} \cdot \mathbf{p} \beta mc^2 + \beta mc^2 \vec{\alpha} \cdot \mathbf{p} \quad (69)$$



Calculons le produit scalaire  $\vec{\alpha} \cdot \mathbf{p}$

$$\vec{\alpha} \cdot \mathbf{p} = (\alpha_i p_i)^2 \quad (70)$$

$$= \alpha_i p_i \alpha_j p_j \quad (71)$$

$$= \alpha_i^2 p_i^2 + \sum_{i \neq j} \{\alpha_i, \alpha_j\} p_i p_j \quad (72)$$

On doit poser  $\{\alpha_i, \alpha_i\} = 0$ , ce qui implique que les symboles  $\alpha_i$  anti-commutent. On peut donc continuer

$$mc^2 \{\alpha_i, \beta\} p_i = 0 \quad (73)$$

$$\Rightarrow \{\alpha_i, \beta\} = 0. \quad (74)$$

On peut trouver des matrices qui respectent ces conditions. Les matrices de Dirac sont

$$\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (75)$$

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \quad (76)$$

l'équation de Schrödinger se transforme donc en

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = (c\vec{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2) |\psi\rangle \quad (77)$$

$$E\psi(\mathbf{r}) = (c\vec{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2)\psi(\mathbf{r}) \quad (78)$$

$$\psi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \chi(\mathbf{r}) \\ \phi(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \quad (79)$$

$$E \begin{pmatrix} \chi \\ \phi \end{pmatrix} = \left( \begin{pmatrix} 0 & c\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ c\vec{\alpha} \cdot \mathbf{p} & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} mc^2 & 0 \\ 0 & -mc^2 \end{pmatrix} \right) \begin{pmatrix} \chi \\ \phi \end{pmatrix} \quad (80)$$

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E - mc^2 & -c\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ -c\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p} & E + mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi \\ \phi \end{pmatrix} \quad (81)$$

Lorsqu'on utilise le couplage minimal, il faut faire la substitution  $\mathbf{p} \rightarrow \vec{\pi} = \mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A}$ . On souhaite retrouver l'équation de Schrödinger.

$$(E - mc^2)\chi - c\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}\phi = 0 \quad (82)$$

$$(-c\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})\chi + (E + mc^2)\phi = 0 \quad (83)$$

$$\Rightarrow \phi = \frac{c\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}}{E_s + 2mc^2}\chi \quad (84)$$

Où  $E_s = E - mc^2$ . Dans la limite non-relativiste,  $E_s \sim 0$ , donc

$$\phi \simeq \frac{c\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}}{2mc^2}\chi \quad (85)$$

$$E_s\chi - c\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi} \left( \frac{c\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}}{2mc^2}\chi \right) = 0 \quad (86)$$

$$E_s\chi = \frac{(\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})^2}{2m}\chi \quad (87)$$

qui est une équation à la Schrödinger.

$$\vec{\pi} = \mathbf{p} \quad (88)$$

$$(\vec{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\vec{\sigma} \cdot \mathbf{B}) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} + i(\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \cdot \vec{\sigma} \quad (89)$$

$$(\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p})^2 = p^2 \quad (90)$$

On ajoute maintenant un potentiel

$$\mathcal{H} = c\vec{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2 + V(\mathbf{r}) \quad (91)$$

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} E - V - mc^2 & -c\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ -c\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p} & E - V + mc^2 \end{pmatrix} \quad (92)$$

$$-c\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p}\chi + (E - V + mc^2)\phi = 0 \quad (93)$$

$$\phi = \frac{1}{E_s - V + 2mc^2} c\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p}\chi \quad (94)$$

La limite non-relativiste est donc maintenant

$$\phi = \frac{1}{2mc^2} \left( 1 + \frac{E_s - V}{2mc^2} \right) c\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p}\chi (E_s - V)\chi - c\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p}\phi = 0 \quad (95)$$

$$(E_s - V)\chi = c\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p} \left( \frac{1}{2mc^2} \left( 1 - \frac{E - V}{2mc^2} c\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p}\chi \right) \right) \quad (96)$$

$$E_s\chi = \left( \frac{c\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2mc^2} \left( 1 - \frac{E_s - V}{2mc^2} \right) c\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p} + V \right) \chi \quad (97)$$

$$E_s = \left( \left( \frac{p^2}{2m} + V \right) - \frac{1}{2m} (\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p})(E_s - V)(\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \right) \chi. \quad (98)$$

On veut simplifier le second terme.

$$[V(\mathbf{r}), \mathbf{p}] = V\mathbf{p} - \mathbf{p}V \quad (99)$$

$$(E_s - V)(\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p}) = \vec{\sigma} \cdot ((E_s - V)\mathbf{p}) \quad (100)$$

$$= \vec{\sigma} \cdot (\mathbf{p}(E_s - V) - [V, \mathbf{p}]) \quad (101)$$

$$E_s\chi = H_0 - \frac{1}{2m} (\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \left( (\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \frac{E_s - V}{2mc^2} - \frac{1}{2mc^2} \vec{\sigma} \cdot [V, \mathbf{p}] \right) \quad (102)$$

$$= H_0 - \frac{1}{2m} \frac{p^2}{2mc^2} \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{4m^2c^2} (\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p})(\vec{\sigma} \cdot [V, \mathbf{p}]) \quad (103)$$

$$= H_0 - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\mathbf{p} \cdot [V, \mathbf{p}] + i\vec{\sigma} \cdot (\mathbf{p} \times [V, \mathbf{p}])}{4m^2c^2} \quad (104)$$

$$[\mathbf{p}, V(\mathbf{r})] = -i\hbar \nabla V(\mathbf{r}) = -i\hbar e^2 \frac{\mathbf{r}}{r^3} \quad (105)$$

$$-i \frac{e^2}{4m^3c^2} \vec{\sigma} \cdot \left( \mathbf{p} \times \left( -i\hbar e^2 \frac{\mathbf{r}}{r^3} \right) \right) = \frac{e^2}{2m^3c^2r^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (106)$$

Ce terme est le couplage spin-orbite.

$$W_D = \frac{-\mathbf{p}}{4m^2c^2} \cdot [\mathbf{p}, V] \quad (107)$$

$$W_D^\dagger = \frac{[V^\dagger, \mathbf{p}^\dagger] \cdot \mathbf{p}^\dagger}{4m^2c^2} \quad (108)$$

$$W_D \neq W_D^\dagger \quad (109)$$

Ce terme n'est pas hermitien, ce qui est un problème. Ceci vient du fait que nous avons pris pour acquis que la composante  $\phi$  du spineur de Dirac est petite, ce qui peut ne pas être vrai.

$$\int (|\phi|^2 + |\chi|^2) d^3r = 1 \quad (110)$$

$$\int \left( \chi^* \frac{p^2}{4m^2c^2} \chi + \chi^* \chi \right) d^3r \quad (111)$$

$$\int \left( \left( 1 + \frac{p^2}{8m^2c^2} \right) \chi \right)^\dagger \left( 1 + \frac{p^2}{8m^2c^2} \right) \chi d^3r = 1 \quad (112)$$

$$\int |\chi_s|^2 d^3r \quad (113)$$

On peut donc réécrire notre équation avec  $\chi_s$  maintenant,

$$E_s \chi = E_s \frac{\chi_s}{\left( 1 + \frac{p^2}{8m^2c^2} \right)} \quad (114)$$

$$= \mathcal{H}_{\text{eff.}} \chi \quad (115)$$

$$E_s \frac{\chi_s}{1 + \frac{p^2}{8m^2c^2}} = \mathcal{H} \frac{\chi_s}{1 + \frac{p^2}{8m^2c^2}} \quad (116)$$

$$\simeq \mathcal{H}_{\text{eff.}} \chi_s + \left[ \frac{p^2}{8m^2c^2}, \mathcal{H}_{\text{eff.}} \right] \chi_s \quad (117)$$

$$= \mathcal{H}_{\text{eff.}} \chi_s + \frac{1}{8m^2c^2} [p^2, V] \chi_s. \quad (118)$$

Retournons au  $W_D$ ,

$$W'_D = W_D + H_{\text{corr.}} \quad (119)$$

$$= \frac{[p^2, V]}{8m^2c^2} - \frac{1}{4m^2c^2} \mathbf{p} \cdot [\mathbf{p}, V] \quad (120)$$

$$= \frac{1}{8m^2c^2} (-\mathbf{p} \cdot [\mathbf{p}, V] + [\mathbf{p}, V] \cdot \mathbf{p}) \quad (121)$$

$$= \frac{1}{8m^2c^2} [[\mathbf{p}, V] \mathbf{p}] \quad (122)$$

$$= \frac{(i\hbar)^2}{8m^2c^2} \nabla^2 V \quad (123)$$

$$V = -\frac{e^2}{r} \quad (124)$$

$$\nabla^2 V = -4\pi e^2 \delta(\mathbf{r}) \quad (125)$$

$$W_D = \frac{\pi \hbar e^2}{2m^2c^2} \delta(\mathbf{r}). \quad (126)$$

On nomme ce terme le terme de Darwin. Cette petite correction d'énergie intervient pour les orbitales  $s$ , comme elle est la seule orbitale qui a un poids non nul à  $\mathbf{r} = 0$ . Avec tous ces développements, on peut maintenant écrire le Hamiltonien de structure fine

$$\mathcal{H}_{\text{sf.}} = H_0 + H_{mv} + H_{so} + H_D \quad (127)$$

$$= H_0 + \frac{p^4}{8m^3c^4} + \frac{e^2}{2m^2c^2r^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \frac{\pi e^2 \hbar^2}{2m^2c^2} \delta(\mathbf{r}) \quad (128)$$

## 1.7 Magnétisme atomique

Dans un atome, il y a  $Z$  électrons.

$$\mathcal{H} = H_0 + \sum_{i=1}^Z (-\gamma(\mathbf{L}_i \times \mathbf{S}_i) \cdot \mathbf{H}) + \lambda(r_i) \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i + \frac{e^2}{8mc^2} (\mathbf{H} \times \mathbf{R}_i)^2 \quad (129)$$

Pour certaines molécules, seulement le terme diamagnétique reste, comme il ne dépend ni de  $\mathbf{L}$ , ni de  $\mathbf{S}$ . Prenons un champ magnétique constant

$$\mathcal{H} = H_0 + \sum_{i=1}^Z \frac{e^2}{8mc^2} (\mathbf{H} \times \mathbf{R}_i)^2 \quad (130)$$

$$W = \frac{e^2 H^2}{8mc^2} \sum_{i=1}^Z (x^2 + y^2) \quad (131)$$

$$\Delta E_0 = \langle 0 | W | 0 \rangle \quad (132)$$

$$= \frac{e^2 H^2}{8mc^2} \sum_{i=1}^Z \langle 0 | x^2 + y^2 | 0 \rangle \quad (133)$$

$$\langle 0 | x^2 | 0 \rangle = \langle 0 | y^2 | 0 \rangle = \frac{1}{3} \langle 0 | R_i^2 | 0 \rangle \quad (134)$$

$$\Delta E_0 = \frac{e^2 H^2}{12mc^2} \sum_{i=1}^{Z_{\text{eff}}} \langle 0 | R_i^2 | 0 \rangle \quad (135)$$

$$m_d = \frac{\delta \Delta E_0}{\delta H} = \chi_d H \quad (136)$$

$$\chi_d = -\frac{e^2}{4mc^2} \sum_{i=1}^{Z_{\text{eff}}} \langle 0 | R_i^2 | 0 \rangle \quad (137)$$

## 1.8 Règles de Hund

Il y a trois règles qu'il faut respecter pour remplir les couches électroniques

1. Il faut maximiser  $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{S}_i$ .
2. Il faut maximiser  $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{L}_i$ .
3. Partant du terme spin orbite,  $W_{so} = \sum_i \lambda_i \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i = \tilde{\lambda} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ , avec  $\tilde{\lambda} > 0$  si plus que demi-rempli. Il faut donc minimiser  $J$  si nous sommes à plus que demi-rempli, et maximiser  $J$  lorsqu'on est à moins que demi-rempli.

$$W_{so} = \tilde{\lambda} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (138)$$

$$\Delta E_0 = \tilde{\lambda} \langle J, M, S | \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | J, M, S \rangle \quad (139)$$

Rappel

$$J_i^2 |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle = j_i(j_i + 1)\hbar^2 |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \quad (140)$$

$$J_{i,z} |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle = m_i \hbar |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \quad (141)$$

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 \quad (142)$$

$$J^2 |j, m\rangle = j(j + 1)\hbar^2 |j, m\rangle \quad (143)$$

$$J_z |j, m\rangle = m \hbar |j, m\rangle \quad (144)$$

$$J_{1\pm} |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle = \hbar \sqrt{j_1(j_1 + 1) - m_1(m_1 \pm 1)} |j_1, j_2, m_1 \pm 1, m_2\rangle \quad (145)$$

$$J_{\pm} |j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j + 1) - m(m \pm 1)} |j, m \pm 1\rangle \quad (146)$$

$$|j, m\rangle = |j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle \quad (147)$$

$$= \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} |j_1, j_2; j_1 - 1, j_2\rangle + \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} |j_1, j_2; j_1, j_2 - 1\rangle \quad (148)$$

Les bons nombre quantiques sont donc  $j, m, j_1, j_2$ .

## 1.9 Clebsh-Gordan

$$|J, m_J, L, S\rangle = \sum_{m_\ell} \sum_{m_s} |L, m_\ell, S, m_s\rangle \langle L, m_\ell, S, m_s | J, m_J, L, S\rangle \quad (149)$$

Voir tableau dans les notes. Faire la figure des moments cinétiques.

## 1.10 Couplage Spin-Orbite

Pour le cas d'un électron autour d'un atome, il faut combiner les moments cinétiques car le moment cinétique orbital et le moment cinétique intrinsèque ne commutent plus avec le Hamiltonien.

$$H_{s.o.} = \tilde{\lambda} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (150)$$

$$[H_{s.o.}, \mathbf{L}] \neq 0 \quad (151)$$

Allons chercher la perturbation en supposant  $\tilde{\lambda}$  très petit

$$\Delta E = \tilde{\lambda} \langle j, m_J, \ell, s | j, m_J, \ell, s \rangle \quad (152)$$

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (153)$$

$$J^2 = L^2 + S^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (154)$$

$$\Rightarrow \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2) \quad (155)$$

$$\Delta E = \tilde{\lambda} \left\langle j, m_J \left| \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2) \right| j, m_J \right\rangle \quad (156)$$

$$= \frac{\tilde{\lambda} \hbar^2}{2} (j(j + 1) - \ell(\ell + 1) - s(s + 1)) \quad (157)$$

## 1.11 Atome dans un Champ Magnétique

Pour traiter de ce problème, nous allons utiliser le Hamiltonien suivant

$$H = H_0 - \gamma(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{H}. \quad (158)$$

Nous allons avoir de besoin du théorème de Wigner-Eckart. Soit si  $\mathbf{V}$  est tel que

$$[J_i, V_i] = i\epsilon_{ijk} V_k \quad (159)$$

alors  $\mathbf{V}$  est un opérateur vectoriel, qui respecte

$$\alpha = \frac{\langle \mathbf{J} \cdot \mathbf{V} \rangle_\xi}{\hbar^2 j(j+1)} \quad (160)$$

$$\mathbf{V} = \frac{\langle \mathbf{J} \cdot \mathbf{V} \rangle_\xi}{\hbar^2 j(j+1)} \mathbf{J}. \quad (161)$$

On peut donc réexprimer nos opérateurs en terme de  $\mathbf{J}$ .

$$H = H_0 - \gamma(g_L \mathbf{L} + g_s \mathbf{S}) \cdot \mathbf{H} \quad (162)$$

$$= H_0 - \gamma \left( g_L \frac{\langle \mathbf{J} \cdot \mathbf{L} \rangle_\xi}{\hbar^2 j(j+1)} + g_s \frac{\langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{J} \rangle_\xi}{\hbar^2 j(j+1)} \right) \mathbf{J} \cdot \mathbf{H} \quad (163)$$

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{J} = \frac{1}{2}(J^2 + L^2 - S^2) \quad (164)$$

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{J} = \frac{1}{2}(J^2 + S^2 - L^2) \quad (165)$$

$$H = H_0 - \gamma g_J \mathbf{J} \cdot \mathbf{H} \quad (166)$$

$$g_J = \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \left( \frac{\ell(\ell+1) - s(s+1)}{j(j+1)} \right) \quad (167)$$

Où  $g_J$  est le facteur de Landé.

Soit le Hamiltonien

$$H = H_0 + \lambda \sum_{\langle i,j \rangle}^3 \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \quad (168)$$

## 2 Ensembles Statistiques

On définit la matrice densité

$$\rho = \sum_{\lambda} q_{\lambda} |\psi_{\lambda}\rangle \langle \psi_{\lambda}|, \quad (169)$$

pour  $q_{\lambda} \in [0, 1]$ . À partir de ça, on peut avoir la probabilité

$$\mathcal{P}_{\lambda}(a_{\lambda}) = |\langle \psi_{\lambda} | a_{\lambda} \rangle|^2 \quad (170)$$

$$\mathcal{P}(a_{\lambda}) = \sum_{\lambda} q_{\lambda} \lambda(a_{\lambda}). \quad (171)$$

Grâce à la matrice densité, on peut représenter les mélanges statistiques d'états quantiques. On peut utiliser ce formalisme pour écrire les valeurs moyennes.

$$\langle U \rangle = \sum_a u_a \mathcal{P}_a \quad (172)$$

$$= \sum_a u_a \sum_{\lambda} q_{\lambda} \langle \psi_{\lambda} | u_a \rangle \langle u_a | \psi_{\lambda} \rangle \quad (173)$$

$$= \sum_{\lambda} q_{\lambda} \langle \psi_{\lambda} | \left( \sum_a u_a |u_a\rangle \langle u_a| \right) | \psi_{\lambda} \rangle \quad (174)$$

$$= \sum_{\lambda} q_{\lambda} \langle \psi_{\lambda} | U | \psi_{\lambda} \rangle \quad (175)$$

$$= \sum_{\lambda, k} q_{\lambda} \langle \psi_{\lambda} | U | u_k \rangle \langle u_k | \psi_{\lambda} \rangle \quad (176)$$

$$= \sum_{\lambda, k} q_{\lambda} \langle u_k | \psi_{\lambda} \rangle \langle \psi_{\lambda} | U | u_k \rangle \quad (177)$$

$$= \sum_k \langle u_k | \rho U | u_k \rangle \quad (178)$$

$$= \text{tr}[\rho U] \quad (179)$$

L'opérateur densité a plusieurs propriétés.

- Hermiticité

$$\rho = \rho^{\dagger} \quad (180)$$

- Normalisation

$$\text{tr}[\rho] = 1 \quad (181)$$

- Semi-positivité

$$\rho \succ 0 \quad (182)$$



- Valeurs propres

$$\sum_i d_i = 1 \quad (183)$$

- Évolution temporelle

$$i\hbar \frac{d\rho}{dt} = [H, \rho] \quad (184)$$

$$U(t) = e^{-iHt/\hbar} \quad (185)$$

$$\rho(t) = \sum_{\lambda} q_{\lambda} U(t) |\psi_{\lambda}\rangle \langle \psi_{\lambda}| U^{\dagger}(t) \quad (186)$$

$$= \sum_{\lambda} q_{\lambda} |\psi_{\lambda}(t)\rangle \langle \psi_{\lambda}(t)| \quad (187)$$

## 2.1 Opérateur densité réduit

Soit un espace de Hilbert

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^A \otimes \mathcal{H}^B \quad (188)$$

$$\rho = \rho_a \otimes \rho_b \quad (189)$$

La valeur moyenne d'un observable est donc

$$\langle A \rangle = \langle A_a \otimes \mathbb{1}_b \rangle \quad (190)$$

$$= \text{tr}[\rho(A_a \otimes \mathbb{1}_b)] \quad (191)$$

## 2.2 Entropie en mécanique statistique

$$S = -k_B \sum_{\lambda} q_{\lambda} \ln q_{\lambda} \quad (192)$$

$$= -k_B \text{tr}[\rho \ln \rho] \quad (193)$$

Les propriétés de l'entropie

- Positivité

$$S \geq 0 \quad (194)$$

- Maximum

$$q_{\lambda} = \frac{1}{\Omega} \quad (195)$$

Dans ce cas là, on retrouve l'ensemble micro-canonique.

## 2 Ensembles Statistiques

- Dans le devoir

$$S \leq -k_B \text{tr}[D \ln D'] \quad \forall D' \quad (196)$$

- Additivité  
Pour des corrélations nulles,

$$D = D_1 \otimes D_2 \quad (197)$$

$$\Rightarrow S = S_1 + S_2 \quad (198)$$

- Sous-additivité

$$D \neq D_1 \otimes D_2 \quad (199)$$

$$\Rightarrow S \leq S_1 + S_2 \quad (200)$$

- Concavité (Devoir)

$$S\left(\sum_j \mu_j D_j\right) \geq \sum_j \mu_j S(D_j) \quad (201)$$

## 2.3 Ensembles

### 2.3.1 micro-canonique

$$q_\lambda = \frac{1}{M} \quad \forall \lambda \quad (202)$$

$$S = -k_B \text{tr}[\rho \ln \rho] = k_B \ln M \quad (203)$$

$$\Omega(E) = \rho(E) \delta E = M \quad (204)$$

On peut obtenir la température

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T} \quad (205)$$

$$= k_B \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \quad (206)$$

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \beta \quad (207)$$

$$F = S(D) - \sum_i \zeta_i \langle A_i \rangle - \zeta_i \text{tr}[D] \quad (208)$$

$$\delta F = 0 \quad (209)$$

$$D = \frac{e^{-\sum_i \zeta_i A_i}}{Z} \quad (210)$$

L'entropie se trouve à partir de la fonction de partition

$$S = -k_B \operatorname{tr}[D \ln D] \quad (211)$$

$$= k_B \ln Z + k_B \sum_i \zeta_i \langle A_i \rangle \quad (212)$$

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad (213)$$

$$dS = k_B \sum_i \zeta_i d \langle A \rangle_i \quad (214)$$

$$\frac{\partial S}{\partial \langle A_i \rangle} = k_B \zeta_i \quad (215)$$

## 2.4 Ensemble canonique

On peut obtenir l'ensemble canonique à partir de ce que l'on a trouvé pour l'ensemble micro-canonique.

$$F(T, V, N) = S(D) - \beta \langle H \rangle \quad (216)$$

$$D = \frac{e^{-\beta H}}{Z} \quad (217)$$

$$S = k_B \ln Z + k_B \beta E \quad (218)$$

$$-k_B \ln Z = E - TS \quad (219)$$

Où l'on voit apparaître l'énergie libre de Helmholtz.

## 2.5 Ensemble isotherme-isobar

$$S = k_B \ln Z + k_B \sum_i \zeta_i \langle A_i \rangle \quad (220)$$

$$= k_B \ln Z + k_B \beta \langle H \rangle + k_B p \beta \langle V \rangle \quad (221)$$

$$TS = k_B T \ln Z + E + pV \quad (222)$$

$$G = -k_B T \ln Z_I = E + pV - TS \quad (223)$$

Où l'on voit apparaître l'énergie libre de Gibbs.

## 2.6 Ensemble Grand-Canonique

$$TS = k_B \ln \Xi + k_B \beta E + pV - \mu N \quad (224)$$

### 3 Introduction aux Transitions de Phase

Il existe plusieurs sortes de transitions de phases. Selon la classification de Erhenfest, les transitions aux premier ordre et au second ordre.

1. Au premier ordre, la première dérivée de l'énergie est discontinue.  $Q \neq 0$ .
2. Au second ordre, la seconde dérivée de l'énergie est discontinue.  $Q = 0$ .

La quantité la plus appropriée pour traiter des transitions de phase est l'énergie libre de Gibbs. On peut donc évaluer les potentiels chimiques pour une transition du premier ordre

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P) \quad (225)$$

$$\mu_1(T + \delta T, P + \delta P) = \mu_2(T + \delta T, P + \delta P) \quad (226)$$

$$\left[ \frac{\partial \mu_1}{\partial T}_P - \frac{\partial \mu_2}{\partial T}_P \right] dT = dP \left[ \frac{\partial \mu_2}{\partial P}_T - \frac{\partial \mu_1}{\partial P}_T \right] \quad (227)$$

On peut calculer la dérivée du potentiel chimique selon la température à pression constante. Partons de la relation de Gibbs-Duhem

$$-S dT + V dP - N d\mu = 0 \quad (228)$$

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = \frac{S}{N} = s \quad (229)$$

Ceci nous mène à la relation de Clausius-Clapeyron

$$-(s_1 - s_2) dT = (v_2 - v_1) dP \quad (230)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2} \quad (231)$$

---

## ?refname?

- [1] Donald E. Knuth. Literate programming. *The Computer Journal*, 27(2):97–111, 1984.
- [2] Donald E. Knuth. *The T<sub>E</sub>X Book*. Addison-Wesley Professional, 1986.
- [3] Leslie Lamport. *L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X: a Document Preparation System*. Addison Wesley, Massachusetts, 2 edition, 1994.
- [4] Michael Lesk and Brian Kernighan. Computer typesetting of technical journals on UNIX. In *Proceedings of American Federation of Information Processing Societies: 1977 National Computer Conference*, pages 879–888, Dallas, Texas, 1977.
- [5] Frank Mittelbach, Michel Gossens, Johannes Braams, David Carlisle, and Chris Rowley. *The L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X Companion*. Addison-Wesley Professional, 2 edition, 2004.