

Que reste-t-il du déterminisme ?

- La conservation de l'énergie pour les systèmes isolés : **intégrale isolante.**
- De manière plus générale, toutes les intégrales isolantes.
- **Le théorème de Liouville.**

Le théorème de Liouville

Le volume occupé par un système dans l'espace des phases est inchangé au cours de l'évolution hamiltonienne.

$$dV = \prod_i d^3 p_i(t) d^3 q_i(t) \rightarrow \prod_i d^3 p_i(t+dt) d^3 q_i(t+dt)$$

$$d(\ln(dV)) = \sum_i \left[\frac{1}{dq_i(t)} d\left(\frac{\partial q_i}{\partial t}\right) + \frac{1}{dp_i(t)} d\left(\frac{\partial p_i}{\partial t}\right) \right] \times dt$$

$$= \sum_i \left[\frac{1}{dq_i(t)} d\left(\frac{\partial H}{\partial p_i}\right) - \frac{1}{dp_i(t)} d\left(\frac{\partial H}{\partial q_i}\right) \right] \times dt$$

$$= \sum_i \left[\left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} \right) - \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} \right) \right] \times dt = 0$$

Une nouvelle description : la densité de probabilité dans l'espace des phases

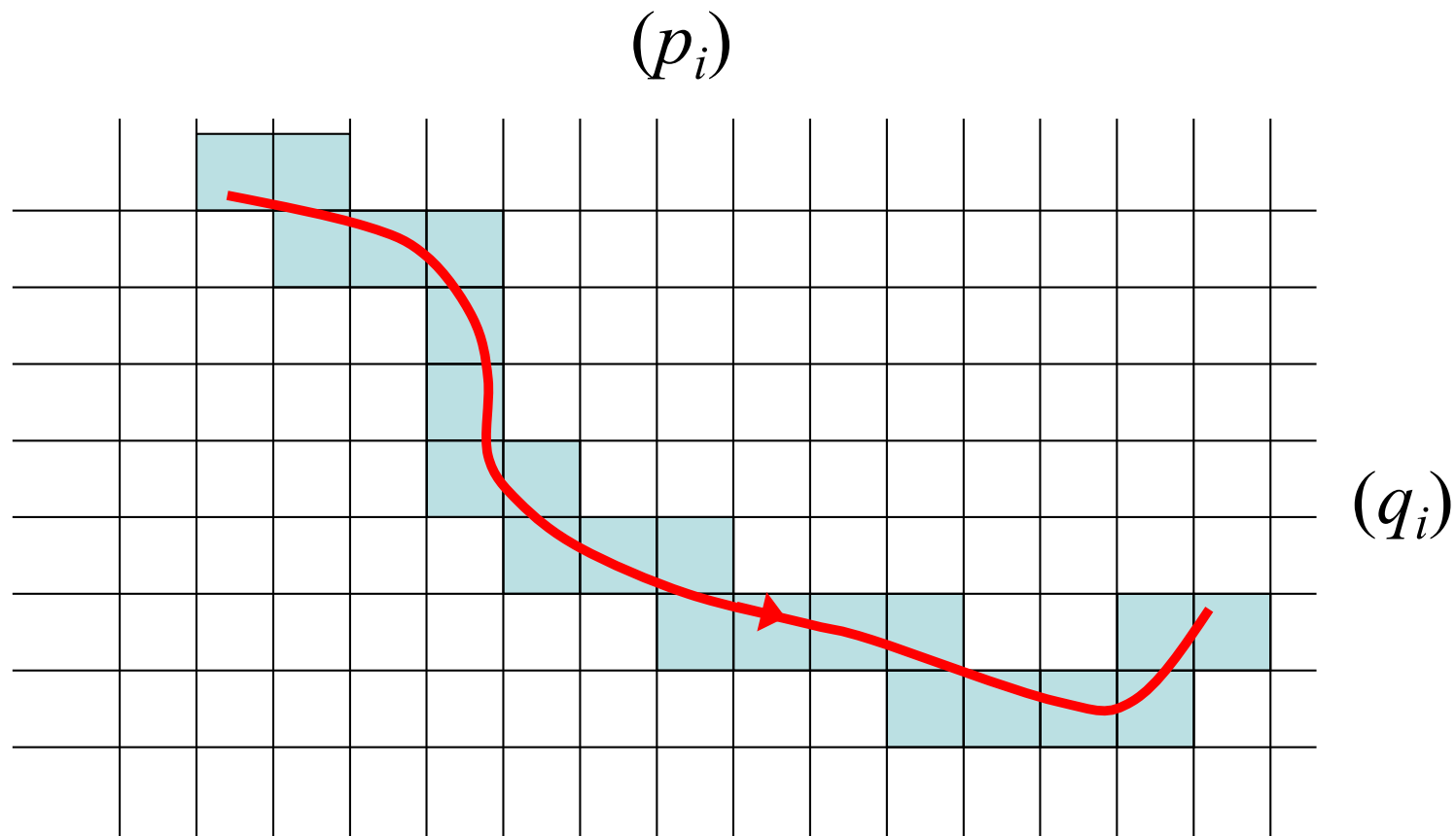
Plutôt que de décrire précisément le système par l'ensemble de ses coordonnées (p_i, q_i) dans l'espace des phases, on va considérer que l'on doit se contenter d'une **densité de probabilité**.

$$\left\{ q_i(t), p_i(t) \right\}_{1 \leq i \leq N} \rightarrow D(\{q_i, p_i\}, t)$$

La probabilité que le système se trouve dans le volume élémentaire $dV = \left(\prod_{i=1}^N d^3 q_i d^3 p_i \right)$ est :

$$dP = D(\{q_i, p_i\}, t) \frac{C_N}{h^{3N}} dV$$

« Granulation » de l'espace des phases



Taille de la cellule élémentaire : $\Delta p \Delta q = h$

La mesure d'un paramètre physique

$$\int D(\{q_i, p_i\}, t) \underbrace{\frac{C_N}{h^{3N}} \left(\prod_i d^3 q_i d^3 p_i \right)}_{d\tau} = 1$$

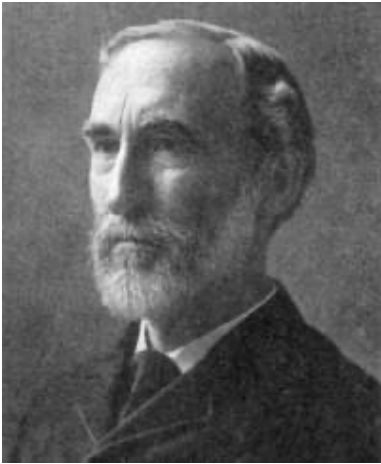
Moyenne de A

$$\langle A(t) \rangle = \int A(\{q_i, p_i\}) D(\{q_i, p_i\}, t) d\tau$$

Ecart-type de A

$$\sigma_A^2(t) = \langle A^2(t) \rangle - \langle A(t) \rangle^2$$

« Ensembles statistiques »



Josiah Willard Gibbs
(1839 - 1903)

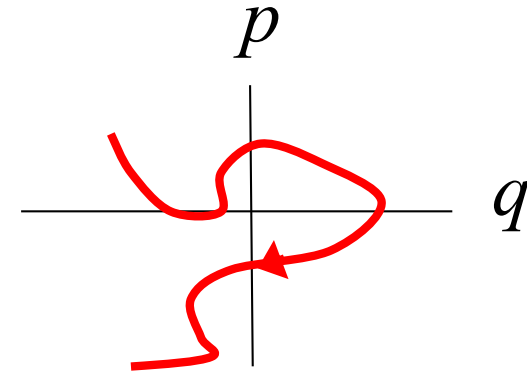
Pour calculer les fonctions thermodynamiques, il n'est pas nécessaire de connaître le détail du système, on peut se contenter d'une **mesure de probabilité** sur l'espace des phases.

Trois « ensembles » principaux

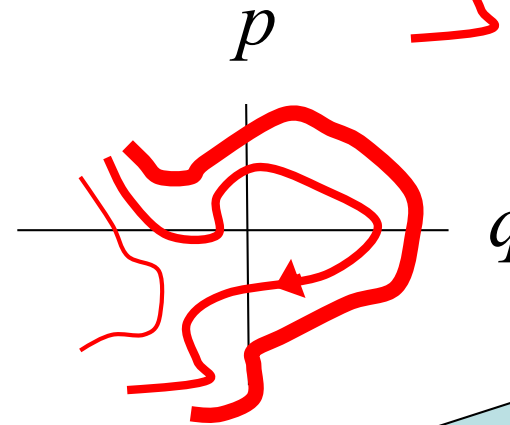
- ➡ Ensemble **microcanonique**
l'énergie et le nombre de particules sont fixés
- ➡ Ensemble **canonique**
l'énergie peut varier mais le nombre de particules est fixé
- ➡ Ensemble **grand canonique**
l'énergie et le nombre de particules peuvent varier

Ensembles statistiques

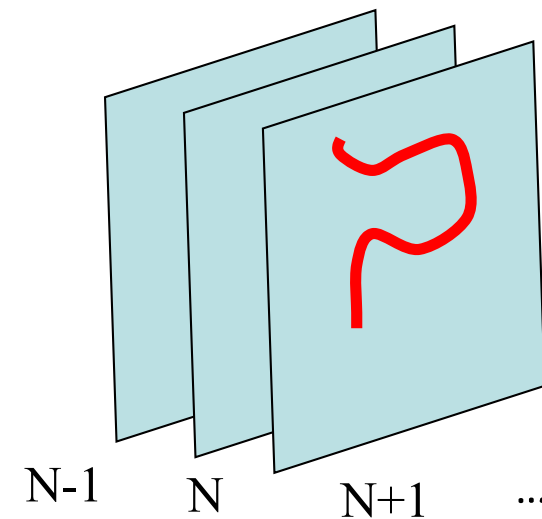
Ensemble micro-canonique



Ensemble canonique



Ensemble grand-canonique



L'ergodicité

Deux moyennes possibles

➡ Dans le temps :

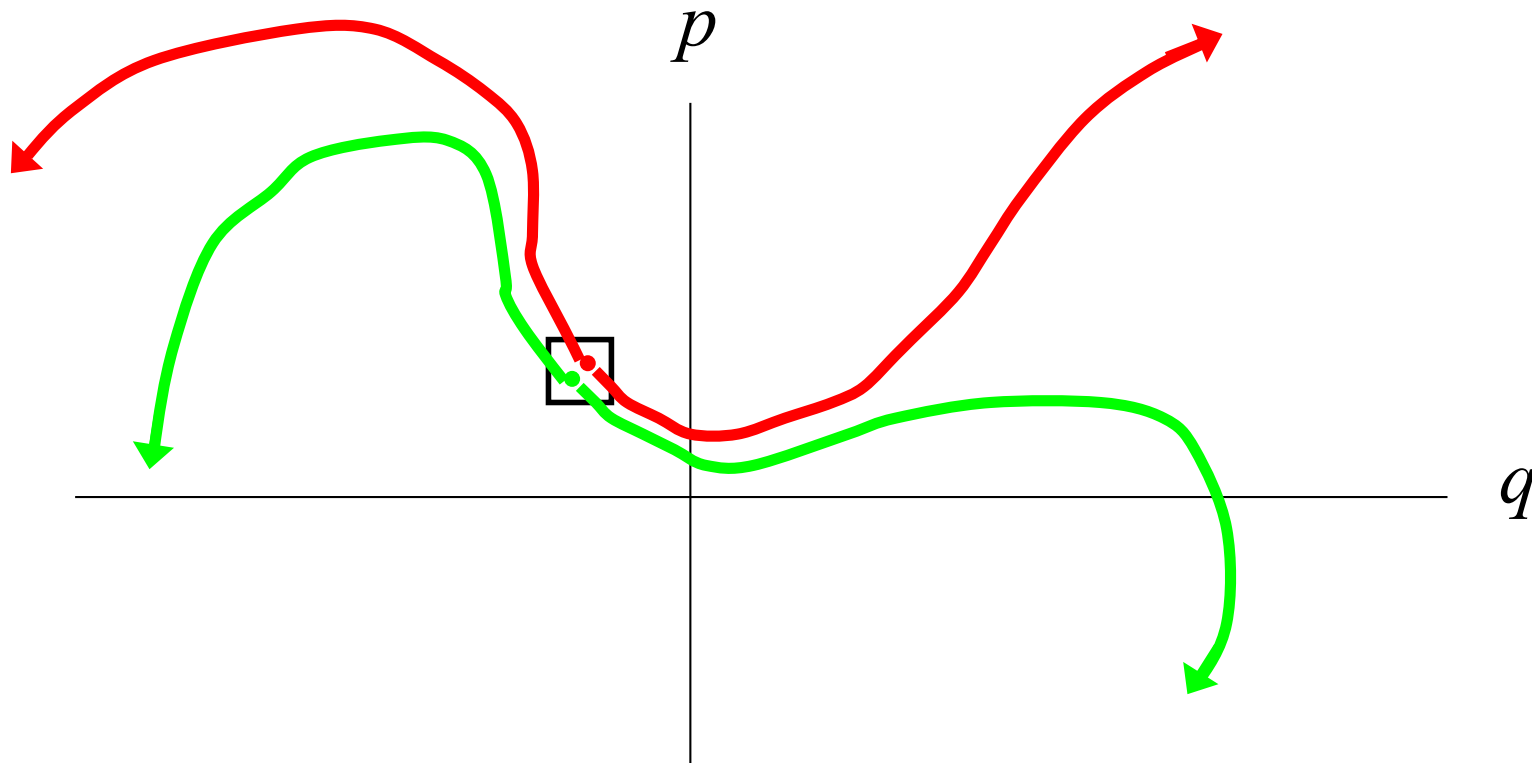
$$\langle A \rangle_{\text{temps}} = \frac{1}{T} \int_t^{t+T} A(\{q_i(t'), p_i(t')\}) dt'$$

➡ Sur les micro-états (ou réalisations) du système :

$$\langle A \rangle_{\text{real}} = \int A(\{q_i, p_i\}) D(\{q_i, p_i\}) d\tau$$

Pour un système ergodique : $\langle A \rangle_{\text{temps}} = \langle A \rangle_{\text{real}}$!

Systèmes mélangeants



Le système va « oublier rapidement son état initial »
pour parcourir tout l'espace des phases accessible

Postulat fondamental de la physique statistique

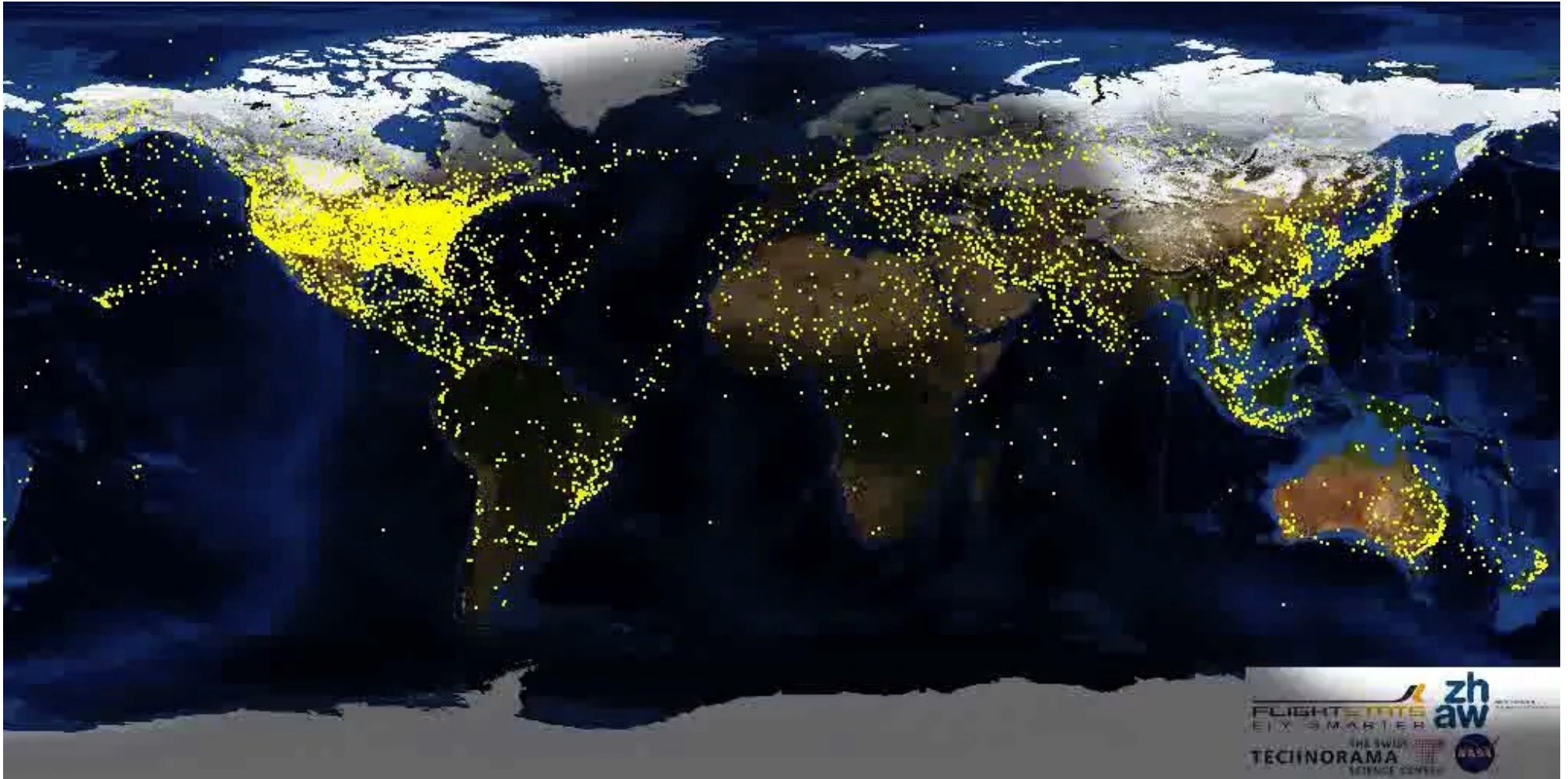
À l'équilibre, en l'absence d'information additionnelle, pour un système isolé d'énergie comprise entre E et $E+\delta E$, tous les états accessibles sont également probables.

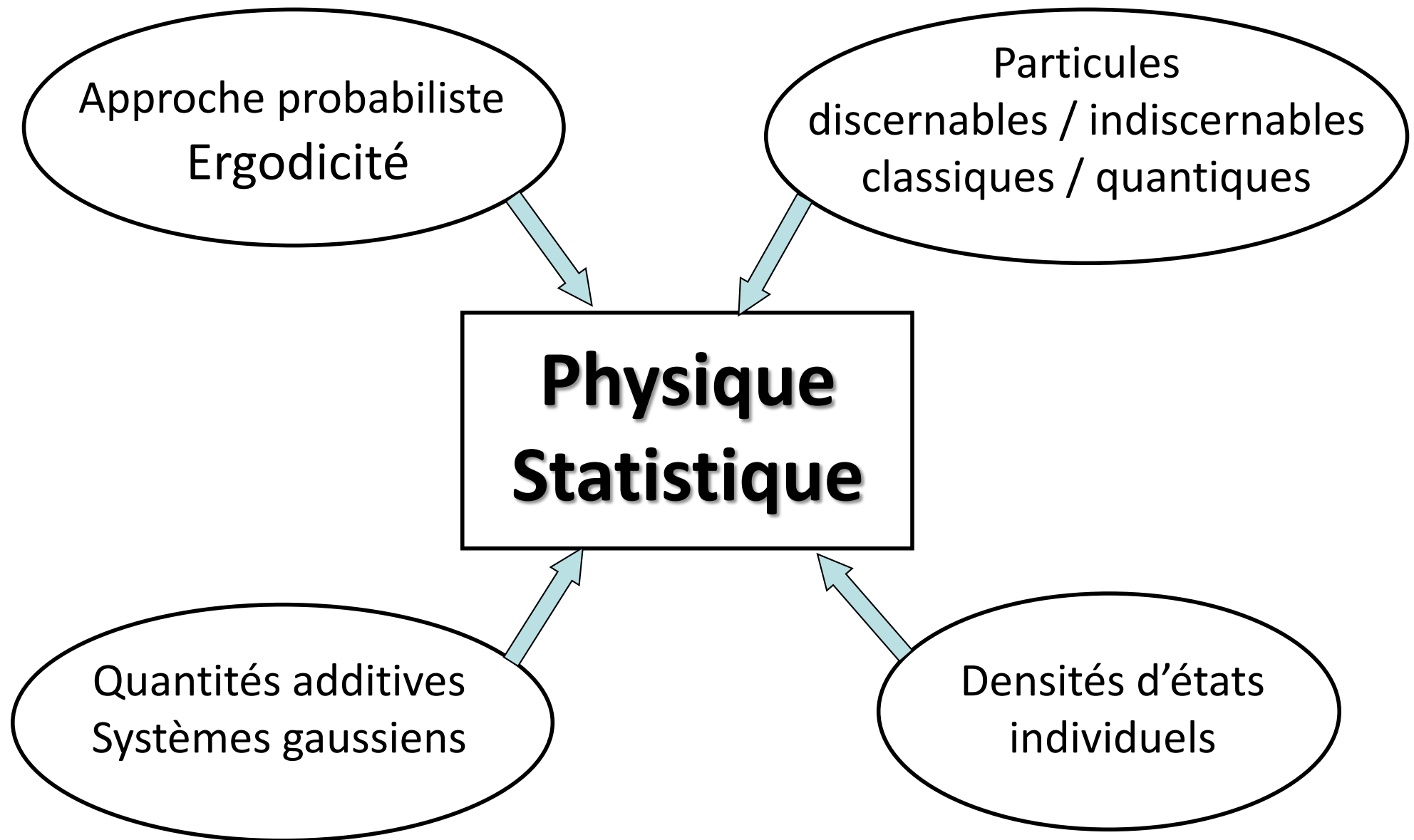
Étant donné un système isolé en équilibre, il se trouve avec probabilités égales dans chacun de ses micro-états accessibles

Toutes les cellules de l'espace des phases accessible sont équiprobables

Cadre quantique

- Les états **discrets** de la mécanique quantique simplifient les écritures et les décomptes (sommes à la place d'intégrales).
- Lorsque $k_B T$ est très **faible** (très basses températures), inférieur aux écarts entre niveaux d'énergie, la quantification apparaît.
- Lorsque les constituants sont des bosons ou des fermions, il est indispensable de prendre en compte leur **indiscernabilité quantique**.





États de particules et de systèmes

États

- Les **états individuels** de particules ou de constituants. Ce sont les états que peuvent occuper les **constituants élémentaires** du système considéré. En général, ce sont des états quantiques. Lorsque les écarts entre les niveaux d'énergie sont très faibles, on recourt à la notion de densité d'états.
- Les **micro-états** de systèmes : ces états sont des états microscopiques du système entier, déterminés par la liste des états individuels occupés par chaque constituant. Pour un système quantique, un micro-état est donc un **état quantique à N particules**, symétrique ou antisymétrique dans l'échange de deux quelconques de ces particules selon qu'elles sont des bosons ou des fermions.
- Les **macro-états** de systèmes : ces états sont des **regroupements de micro-états** ayant les mêmes caractéristiques macroscopiques : énergie totale, volume, pression, selon les paramètres retenus par l'observateur.

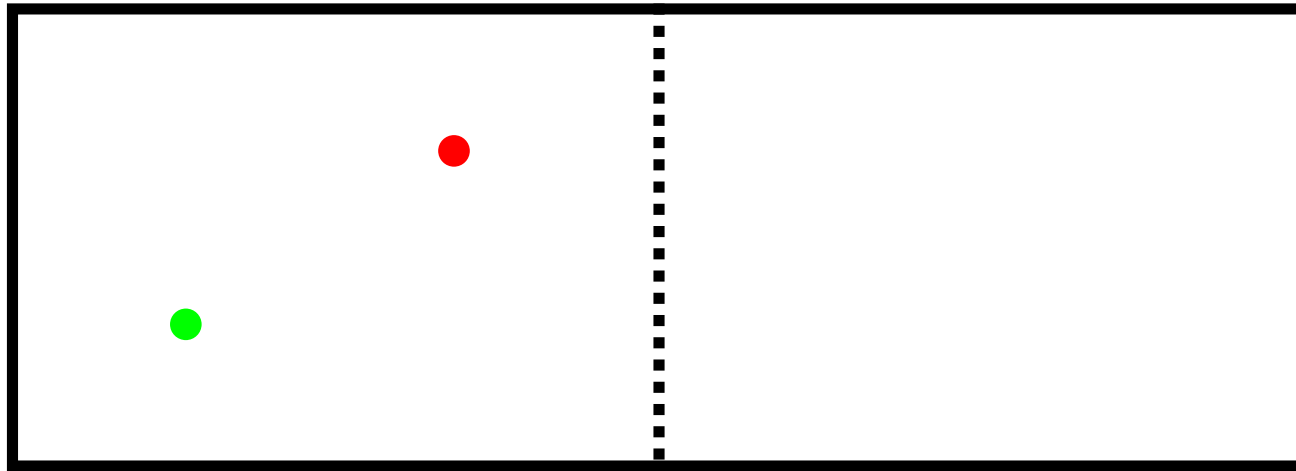
Etats individuels, micro-états et macro-états

- Un **état individuel** est un état que peut occuper un constituant élémentaire du système considéré. Ce sont par exemple les états d'énergie à une particule dans un puits quantique.
- Un **micro-état** est une configuration du système où sont déterminés avec précision tous ses degrés de liberté.
- Un **macro-état** est une configuration du système où ne sont définis que les paramètres macroscopiques pertinents (énergie, pression, aimantation totale,...).

Dans un système statistique à l'équilibre, les paramètres macroscopiques ont atteint une valeur **stable**, avec des fluctuations négligeables, tandis que les degrés de liberté internes poursuivent leurs **évolutions**.

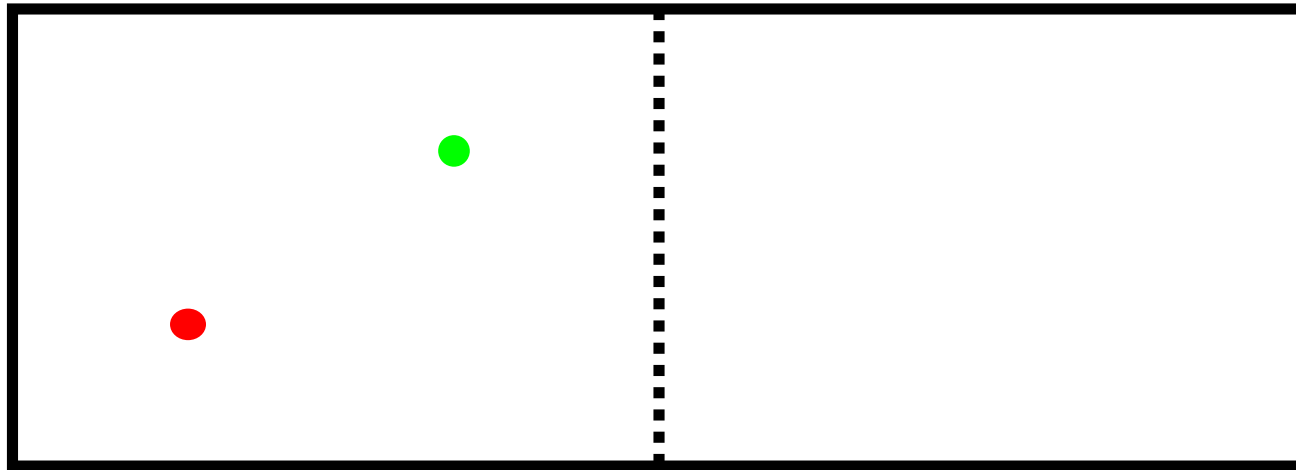
Micro-état / Macro-état

Système : deux particules discernables
dans une boîte à deux compartiments



Un micro-état du système

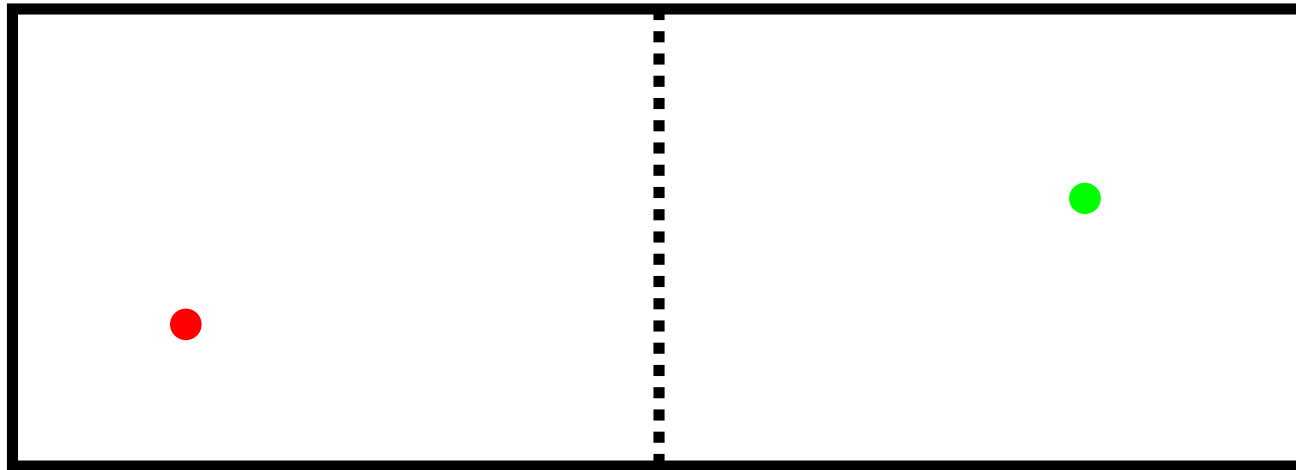
Micro-état / Macro-état



Un autre micro-état du système

Même macro-état

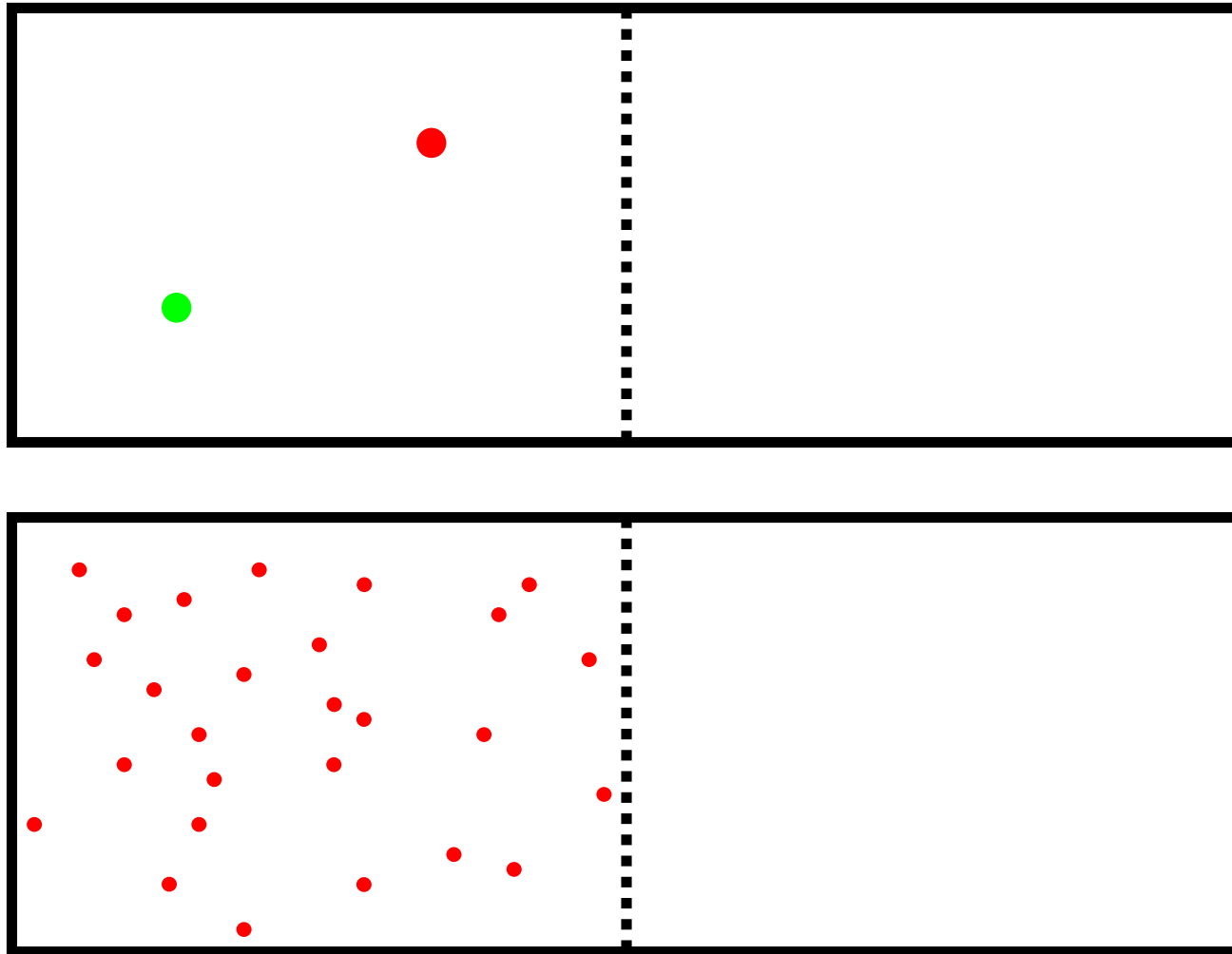
Micro-état / Macro-état



Encore un autre micro-état du système

Macro-état différent

Micro-état / Macro-état



Combien de micro-états ?

États de systèmes : système de spins

On considère N particules de positions fixes et de spin $\frac{1}{2}$. Les seuls degrés de liberté sont donc les N spins qui peuvent prendre la valeur soit $+\frac{1}{2}$, soit $-\frac{1}{2}$.

Un micro-état du système est donc défini par la donnée des N nombres quantiques (s_1, s_2, \dots, s_N) .

Si l'on s'intéresse à l'aimantation totale, un macro-état sera déterminé par le nombre p de spin $+\frac{1}{2}$.

$$S = \sum_{i=1}^N s_i = p \times \frac{1}{2} + (N - p) \times \left(-\frac{1}{2}\right) = \boxed{p - \frac{N}{2}}$$

Systèmes de spins

Nombre de micro-états représentant un macro-état d'aimantation totale S :

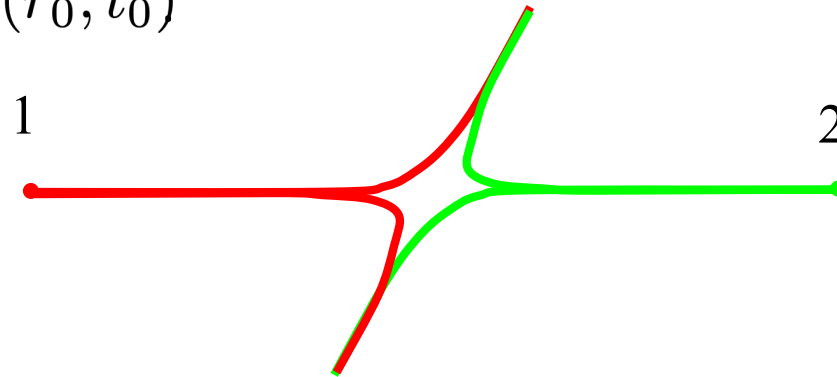
$$N_S = \binom{N}{p} = \frac{N!}{p!(N-p)!} = \boxed{\frac{N!}{\left(\frac{N}{2} + S\right)! \left(\frac{N}{2} - S\right)!}}$$

! Attention : les particules sont discernables car elles occupent des sites fixes.

Les particules quantiques

L'indiscernabilité quantique

Physique classique : la trajectoire est entièrement déterminée par les conditions initiales (\vec{r}_0, t_0)



On peut étiqueter chacune des particules et les **distinguer** en permanence.

Physique quantique : un état à deux particules est décrit par une fonction

$$|\psi\rangle = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$$

Problème : quand on effectue une mesure sur deux particules aux caractéristiques identiques, comment les distinguer ?

À des distances inférieures à l'étalement de leur paquet d'ondes, les particules sont **indiscernables**.

L'opérateur d'échange

Principe : les résultats de mesure doivent être indépendants de la numérotation des particules.

On introduit l'opérateur d'échange, qui permutent 1 et 2 :

$$\hat{T}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad \text{mais aussi} \quad \hat{T}\psi(s_1, s_2) = \psi(s_2, s_1)$$

$$\hat{T} |1, 2\rangle = |2, 1\rangle$$

La seule manière de conserver les résultats de mesure dans l'échange consiste à multiplier la fonction par une phase complexe.

Les fonctions à deux particules sont des états propres de \hat{T} .

Comme $\hat{T}^2 = I$, les seules valeurs propres sont +1 et -1.

Les fonctions d'onde à deux particules identiques sont soit symétriques, soit antisymétriques dans l'échange $1 \leftrightarrow 2$.

Fermions et bosons

- La nature symétrique ou antisymétrique de la fonction d'onde est **intrinsèque** à la particule.
- On appelle **bosons** les particules dont les fonctions d'onde sont **symétriques** dans l'échange de deux particules.
- On appelle **fermions** les particules dont les fonctions d'onde sont **antisymétriques** dans l'échange de deux particules.
- Toutes les particules de spin **entier** sont des **bosons**.
- Toutes les particules de spin **demi-entier** sont des **fermions**.

**Restriction de l'espace des états accessibles
à deux particules identiques !**

Les bosons

Les **bosons** obéissent à la **statistique de Bose-Einstein**.

Le photon est un boson.

On considère deux particules identiques de spin 0.

Elles peuvent occuper deux états possibles : $\varphi_a(\vec{r})$, $\varphi_b(\vec{r})$

La base des états à deux particules peut être définie par :

$$\begin{cases} \varphi_a(\vec{r}_1) \varphi_a(\vec{r}_2) \\ \varphi_a(\vec{r}_1) \varphi_b(\vec{r}_2) \\ \varphi_b(\vec{r}_1) \varphi_a(\vec{r}_2) \\ \varphi_b(\vec{r}_1) \varphi_b(\vec{r}_2) \end{cases}$$

Cette base n'est pas **symétrique**

Les fonctions symétriques sont :

$$\varphi_a(\vec{r}_1) \varphi_a(\vec{r}_2) , \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varphi_a(\vec{r}_1) \varphi_b(\vec{r}_2) + \varphi_b(\vec{r}_1) \varphi_a(\vec{r}_2) \right) , \varphi_b(\vec{r}_1) \varphi_b(\vec{r}_2)$$

état intriqué

Les fermions

Les **fermions** obéissent à la **statistique de Fermi-Dirac**.

Tous les constituants de la matière ordinaire (proton, neutron, électron) sont des fermions.

On considère deux particules de spin $\frac{1}{2}$.

Elles peuvent occuper deux états de spin possibles : $|+\rangle$ et $|-\rangle$

La projection de la base des états à deux particules peut être :

$$|1+, 2+\rangle, |1-, 2+\rangle, |1+, 2-\rangle, |1-, 2-\rangle$$

Cette base ne possède pas de **parité**.

Nouvelle base :

$$\left\{ \begin{array}{l} |1+, 2+\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|1-, 2+\rangle + |1+, 2-\rangle \right) \\ |1-, 2-\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|1-, 2+\rangle - |1+, 2-\rangle \right) \end{array} \right.$$

états « **triplet** »
symétriques

état « **singulet** »
antisymétrique

Le principe d'exclusion de Pauli

Partie spatiale :

Supposons qu'il y a deux états spatiaux possibles : $\varphi_a(\vec{r})$, $\varphi_b(\vec{r})$

Seule fonction antisymétrique : $\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varphi_a(\vec{r}_1) \varphi_b(\vec{r}_2) - \varphi_b(\vec{r}_1) \varphi_a(\vec{r}_2) \right)$

Les états **triplet** de spin correspondent à la fonction spatiale **antisymétrique**.

L'état **singulet** de spin correspond aux fonctions spatiales **symétriques**

S'il n'y a qu'un seul état d'énergie possible, les spins doivent être dans un état **antisymétrique**.

Principe d'exclusion de Pauli :

Deux fermions identiques ne peuvent occuper le même état quantique.

Micro-états de bosons et de fermions

Base d'états individuels du système : $\{|i\rangle\}_{1 \leq i \leq n}$

Etat fondamental symétrique : $|1, 1\rangle \equiv |1\rangle(\vec{r}_1) \otimes |1\rangle(\vec{r}_2) \rightarrow \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_1(\vec{r}_2)$

Etat excité symétrique : $|1, 2\rangle_s \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|1\rangle(\vec{r}_1) \otimes |2\rangle(\vec{r}_2) + |2\rangle(\vec{r}_1) \otimes |1\rangle(\vec{r}_2) \right]$

Etat fondamental antisymétrique :

$$|1, 2\rangle_a \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|1\rangle(\vec{r}_1) \otimes |2\rangle(\vec{r}_2) - |2\rangle(\vec{r}_1) \otimes |1\rangle(\vec{r}_2) \right]$$

+ principe de Pauli pour les fermions

Déterminant de Slater

De manière générale, la fonction d'onde d'un système de N fermions dans l'état fondamental est décrite par un déterminant de Slater

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |1\rangle(\vec{r}_1) & \dots & |N\rangle(\vec{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ |1\rangle(\vec{r}_N) & \dots & |N\rangle(\vec{r}_N) \end{vmatrix}$$

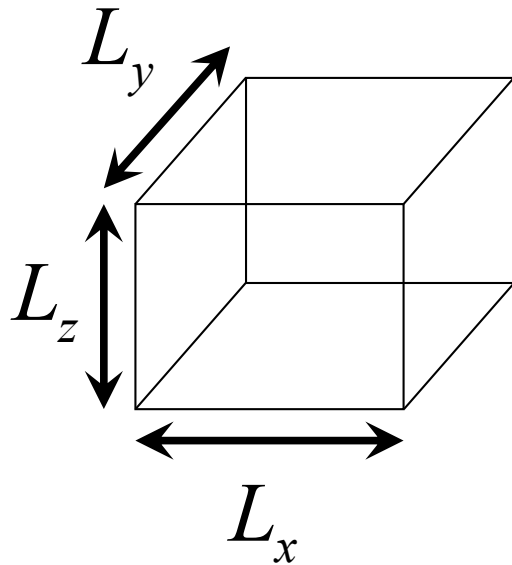
Le gaz d'électrons d'un métal

Densité d'états quantiques libres dans une boîte 3D

On les considère comme des particules libres dans une boîte.

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$$

$$\hat{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi = E\psi$$



1D : $\psi(x) = A \sin(k_x x) + B \cos(k_x x)$

3D : $\psi(\vec{r}) = \psi_1(x) \psi_2(y) \psi_3(z)$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3$$

Conditions aux limites de Born – Von Karman

Conditions aux limites périodiques sur les bords du volume

$$k_x L_x \equiv 0 \mod (2\pi) \qquad k_y L_y \equiv 0 \mod (2\pi)$$

$$k_z L_z \equiv 0 \mod (2\pi)$$

$$\vec{k} = \left(n'_x \frac{2\pi}{L_x}, n'_y \frac{2\pi}{L_y}, n'_z \frac{2\pi}{L_z} \right)$$

Densité d'états **individuels** de particules libres

L'énergie d'un état donné par le vecteur d'onde k est donc

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left[n_x'^2 \left(\frac{2\pi}{L_x} \right)^2 + n_y'^2 \left(\frac{2\pi}{L_y} \right)^2 + n_z'^2 \left(\frac{2\pi}{L_z} \right)^2 \right]$$

Quel est l'espacement typique des énergies dans un échantillon millimétrique ?

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L_x} \right)^2 \text{ est de l'ordre de } \boxed{10^{-12} \text{ eV}} \quad !!!$$

Densité d'états individuels de particules libres

Quel est le nombre d'états quantiques disponibles dans un petit volume de l'espace des vecteurs d'onde, ou dans un petit volume d'énergie ?

La densité d'états est directement proportionnelle au nombre de vecteurs d'onde. En fait :

$$d^3 N = \frac{dk_x}{\frac{2\pi}{L_x}} \times \frac{dk_y}{\frac{2\pi}{L_y}} \times \frac{dk_z}{\frac{2\pi}{L_z}} = \frac{d^3 k}{\frac{(2\pi)^3}{V}} = \frac{V}{(2\pi)^3} d^3 k$$

$$d^3 N = \frac{V}{(2\pi)^3} d^3 k = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} d^3 p$$



Intégration
angulaire

$$dN = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi p^2 dp$$

Densité d'états individuels de particules libres

$$\text{Or } \varepsilon = \frac{p^2}{2m} \quad \text{donc } p = \sqrt{2m\varepsilon}$$

$$dN = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi p^2 dp = \frac{V}{2\pi^2\hbar^3} 2m\varepsilon \sqrt{2m} \frac{d\varepsilon}{2\sqrt{\varepsilon}} = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon$$

Spins des
particules



$$g(\varepsilon) = \frac{1}{V} \frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{2s + 1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon}$$

Densité d'états individuels à **3D** par unité de volume

Licence d'usage dans un contexte public, sans modification

La licence confère à l'utilisateur un droit d'usage sur le document consulté ou téléchargé, totalement ou en partie, dans les conditions définies ci-après et à l'exclusion expresse de toute utilisation commerciale.

Le droit d'usage défini par la licence autorise un usage à destination de tout public qui comprend :

- Le droit de reproduire tout ou partie du document sur support informatique ou papier,
- Le droit de diffuser tout ou partie du document au public sur support papier ou informatique, y compris par la mise à la disposition du public sur un réseau numérique.

Aucune modification du document dans son contenu, sa forme ou sa présentation n'est autorisée. Les mentions relatives à la source du document et/ou à son auteur doivent être conservées dans leur intégralité.

Le droit d'usage défini par la licence est personnel, non exclusif et non transmissible. Tout autre usage que ceux prévus par la licence est soumis à autorisation préalable et expresse de l'auteur.

