

11 Distribution de Gibbs pour les systèmes quantiques

A l'équilibre, $\dot{\rho}_{ij} = 0 \Rightarrow \hat{\rho}$, la matrice-densité, est diagonale dans une base des vecteurs propres du Hamiltonien. Dans cette base, $\rho_{ij} = p_i \delta_{ij}$ où p_i est la probabilité d'occuper l'état i . On a que $\forall i, 0 \leq p_i \leq 1$ et $\sum_i p_i = 1$. On va donc utiliser la même démarche que pour les systèmes classiques; cependant, la justification sera plus subtile.

- En mécanique statistique classique, le théorème de Liouville et l'hypothèse ergodique assurent l'équiprobabilité de tous les états microscopiques qui ont la même énergie.
- En mécanique statistique quantique, les conditions $\dot{p}_i = 0$ remplacent le théorème de Liouville. A la place de l'hypothèse ergodique, on fait l'hypothèse que tous les états ayant la même énergie sont équiprobables. Cette équidistribution peut être vue comme le résultat d'une faible interaction avec le milieu extérieur. Pour le voir considérons deux états i et j qui ont une même énergie E . Il y a des transitions (peu fréquentes) entre ces deux états $i \leftrightarrow j$ et ainsi toutes les combinaisons linéaires $\alpha_i|i\rangle + \alpha_j|j\rangle$ sont équiprobables $\Rightarrow p_i = p_j$. Une justification rigoureuse est très difficile à obtenir, et la preuve générale manque toujours. Dans ce cours, on postulera tout simplement que les probabilités sont des fonctions de l'énergie : $p_i = p(E_i)$.

Comme dans le cas classique, on peut considérer trois types d'ensembles :

1. le microcanonique
2. le canonique
3. le grand-canonique

11.1 L'ensemble microcanonique :

$$p_i = \begin{cases} \text{constante} & E_0 \leq E \leq E_0 + \delta E \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

Faire des calculs dans cet ensemble n'est pas très pratique; il peut être utilisé pour des systèmes avec un spectre d'énergie continu, comprenant des états à énergie entre E_0 et $E_0 + \delta E$, mais il devient mal défini dans le cas des systèmes à spectre discret, s'il n'y a pas d'états à énergie entre E_0 et $E_0 + \delta E$.

11.2 L'ensemble grand-canonique :

Avec le nombre de particules variable. Les particules indiscernables quantiques peuvent être des bosons ou des fermions. Cet ensemble sera traité dans le chapitre suivant.

11.3 L'ensemble canonique et distribution de Gibbs :

Les formules principales sont les mêmes que celle de la mécanique statistique classique:

1. La distribution de Gibbs :

$$p_i = \frac{1}{Z} \exp \left(-\frac{E_i}{T} \right)$$

2. La fonction de partition (canonique) :

$$Z = \sum_i \exp \left(-\frac{E_i}{T} \right)$$

3. L'entropie :

$$S = -\sum_i p_i \ln p_i$$

... et toutes les relations thermodynamiques demeurent identiques.

Les formules ci-dessus peuvent être réécrites dans le formalisme de la matrice-densité

$$Z = \text{Tr} \left[\exp \left(-\beta \hat{H} \right) \right]$$

où \hat{H} est l'opérateur hamiltonien quantique.

Pour la matrice-densité on obtient

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} \exp \left(-\beta \hat{H} \right)$$

et pour l'entropie

$$S = -\text{Tr} [\hat{\rho} \ln \hat{\rho}]$$

L'écriture $\ln \hat{\rho}$ doit être comprise comme l'opérateur $\ln \hat{\rho}$ qui est diagonal dans la même base que $\hat{\rho}$ mais dont les valeurs propres sont le logarithme de celles de $\hat{\rho}$. Voici l'algorithme qui permet de calculer $\ln \hat{\rho}$:

- On diagonalise $\hat{\rho}$ à l'aide d'une matrice unitaire U : $\hat{\rho}' = U^{-1} \hat{\rho} U = \text{diag} (p_1, \dots, p_N)$. Ceci est possible car la matrice-densité est hermitienne.
- On définit $\ln \hat{\rho}' := \text{diag} (\ln p_1, \ln p_2, \dots, \ln p_N)$.
- On retrouve $\ln \hat{\rho}$ en effectuant le changement de base inverse : $\ln \hat{\rho} = U (\ln U^{-1} \hat{\rho} U) U^{-1}$.

Remarque : La deuxième étape est bien définie si tous les p_i sont strictement positifs. Cependant, l'existence d'un (ou de plusieurs) i telle que $p_i = 0$ ne pose aucun problème car $\hat{\rho} \ln \hat{\rho}$ sera toujours bien définie puisque $\lim_{p \rightarrow 0} (p \ln p) = 0$.

11.4 Exemple 1 : Vibrations quantiques : un oscillateur harmonique à température finie

L'hamiltonien est donné par $H = \frac{\omega\hbar}{2} (p^2 + q^2)$. Le spectre d'énergie est discret et est donné par : $E_n = \omega\hbar \left(n + \frac{1}{2}\right)$ pour $n = 0, 1, 2, \dots$

La fonction de partition

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = e^{-\frac{\omega\hbar}{2T}} \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\frac{\omega\hbar}{T}}\right)^n = e^{-\frac{\omega\hbar}{2T}} \frac{1}{1 - e^{-\frac{\omega\hbar}{T}}} = \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\omega\hbar}{2T}\right)}$$

La matrice-densité dans la base des états propres de H est donnée par :

$$\hat{\rho}_{ij} = \delta_{ij} \cdot \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_i}{T}}$$

L'énergie moyenne à cette température T est donnée par :

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sinh\left(\frac{\omega\hbar}{2}\beta\right) = \frac{\omega\hbar}{2} \coth\left(\frac{\omega\hbar}{2T}\right)$$

et la chaleur spécifique :

$$c = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{\alpha^2}{\sinh^2 \alpha} \quad \text{où} \quad \alpha = \frac{\omega\hbar}{2T}$$

Notez que dans le cas classique, $\langle E \rangle = T$ et $c = 1$ (théorème d'équipartition avec deux degrés de liberté).

Etudions maintenant les deux situations limites :

1. $T \gg \hbar\omega$: dans ce cas, $\alpha \ll 1$, et donc

$$\langle E \rangle \approx \frac{\omega\hbar}{2} \cdot \frac{1}{\alpha} = T, \quad c \approx 1$$

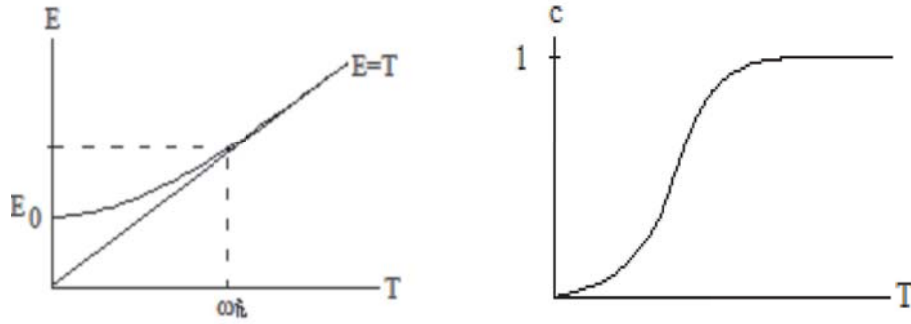
On retrouve le comportement classique !!

2. A $T \ll \hbar\omega$ ($\alpha \gg 1$) on trouve :

$$E \approx \frac{\omega\hbar}{2}, \quad c \approx 4\alpha^2 e^{-2\alpha} = \left(\frac{\omega\hbar}{T}\right)^2 \cdot e^{-\frac{\omega\hbar}{T}}$$

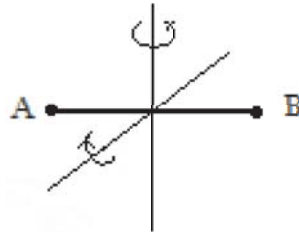
La chaleur spécifique c est exponentiellement petite dans la limite $T \rightarrow 0$. Généralement, pour un spectre discret on a $c \sim e^{-\frac{\Delta E}{T}}$ où ΔE est l'énergie de la première excitation : $\Delta E = E_1 - E_0$. Ce type de dépendance s'appelle le comportement "d'activation" : la première excitation est activée par la température.

Notez que le système a une seule échelle d'énergie $\hbar\omega$, et donc le passage du comportement quantique au comportement classique se fait à des températures d'ordre $\hbar\omega$



11.5 Exemple 2 : Rotations d'une molécule à deux atomes

Considérons une molécule à deux atomes discernables (par exemple le chlorure d'hydrogène HCl) :



La molécule peut tourner suivant deux axes perpendiculaires. Si on dénote Ω_1 et Ω_2 les deux vitesses angulaires de rotation autour de ces deux axes, le Hamiltonien classique est donné par :

$$H = \frac{I}{2} (\Omega_1^2 + \Omega_2^2)$$

où I est le moment d'inertie de la molécule par rapport à un axe orthogonal à son axe et passant par son centre .

Le théorème d'équipartition donne l'énergie moyenne dans le cas *classique* :

$$\langle E \rangle = T$$

puisque la molécule possède deux degrés de liberté. On en déduit la valeur de la chaleur spécifique dans le cas classique : $c = 1$.

Dans le cas *quantique*, l'espace des positions ou des configurations possibles de la molécule est l'ensemble de toutes les directions \vec{n} (avec l'état correspondant à $\vec{n} \neq$ celui correspondant à $-\vec{n}$ car les deux atomes sont discernables) : il correspond donc à la sphère unité S^2 . Le Hamiltonien est donné par

$$\hat{H} = \frac{1}{2I} (L_x^2 + L_y^2 + L_z^2) = \frac{1}{2I} \vec{L}^2$$

où L_x, L_y, L_z sont les moments cinétiques par rapport aux trois axes cartésiens fixes x, y, z . Vous avez vu (verrez) dans le cours de mécanique quantique que les valeurs propres de l'opérateur \vec{L}^2 sont données par $\hbar^2 l(l+1)$ donc le spectre d'énergie du système est

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$$

où l est le moment cinétique total. Chaque énergie E_l est dégénérée $2l + 1$ fois (à cause de la composante de L_z qui vaut $\hbar \cdot m$ avec $m \in \{-l, -l + 1, \dots, l\}$).

Donc la fonction de partition

$$Z = \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) \cdot e^{-\beta E_l} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) \cdot \exp(-\alpha \cdot l(l + 1))$$

où $\alpha = \frac{\hbar^2}{2IT}$. L'expression de Z est compliquée mais on peut calculer assez simplement les deux comportements limites $T \ll \hbar^2/I$ et $T \gg \hbar^2/I$.

1. Températures basses, $T \ll \hbar^2/I$ ($\alpha \gg 1$) : si la valeur de l augmente, la contribution de $\exp(-\alpha \cdot l(l + 1))$ chute très rapidement, donc les termes dominants sont les premiers (l petit) : on trouve

$$Z \simeq 1 + 3e^{-2\alpha}$$

L'énergie moyenne est donc

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \approx -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(1 + 3e^{-\frac{\hbar^2}{T}\beta} \right) \approx -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(3e^{-\frac{\hbar^2}{T}\beta} \right) = 3\frac{\hbar^2}{I} \cdot e^{-\frac{\hbar^2}{IT}}$$

et la chaleur spécifique

$$c = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = 3 \left(\frac{\hbar^2}{IT} \right)^2 e^{-\frac{\hbar^2}{IT}}$$

On trouve à nouveau un comportement "d'activation" avec $\Delta E = \frac{\hbar^2}{I} = E_1 - E_0$.

2. Dans la limite de haute température $T \gg \hbar^2/I$ ($\alpha \ll 1$), tous les termes ont une contribution non-négligeable, et la somme peut être approximée par une intégrale :

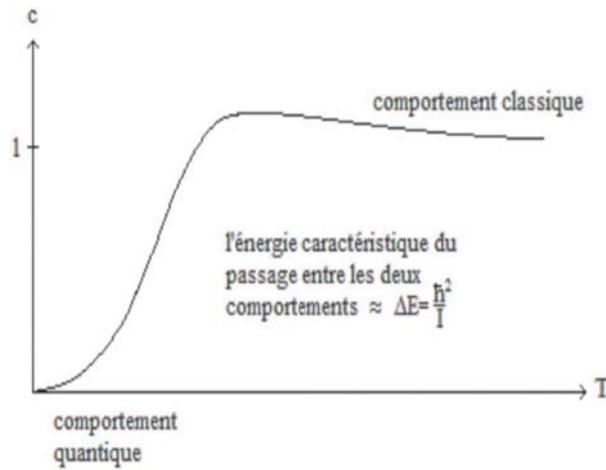
$$Z = -\frac{1}{\alpha} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{d}{dl} f(l) \quad \text{avec} \quad f(l) = e^{-\alpha l(l+1)}$$

donc

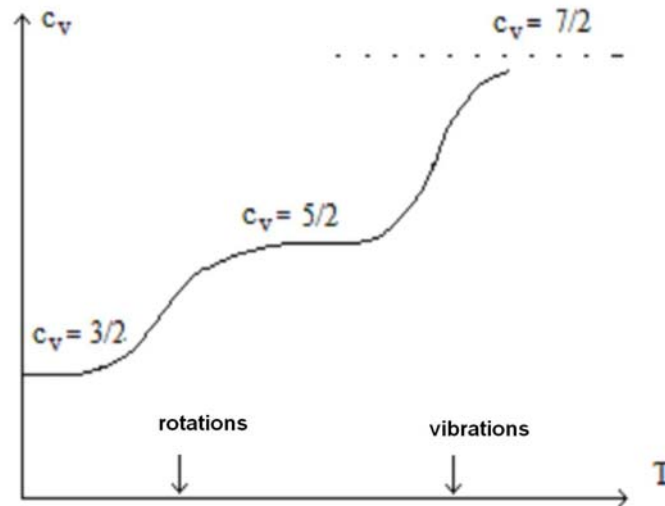
$$Z \approx -\frac{1}{\alpha} \int_{-\frac{1}{2}}^{\infty} \frac{df}{dl} dl = \frac{1}{\alpha} f\left(-\frac{1}{2}\right) \approx \frac{1}{\alpha} = \frac{2IT}{\hbar^2}$$

L'énergie moyenne vaut donc $\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\frac{2I}{\hbar^2 \beta} \right) = T$ et $c = 1$. On trouve à nouveau les mêmes résultats que dans le cas classique. On en déduit que la limite de haute température est en général la limite classique.

On peut calculer numériquement la fonction $c(T)$, et on trouve une courbe du type :



On peut utiliser les résultats des deux exemples pour décrire la chaleur spécifique d'un gaz diatomique (dont degrés de liberté internes incluent les rotations *et* vibrations. La dépendance de la chaleur spécifique de la température a la forme ci-dessous.



Le plateau à $c_v = \frac{3}{2}$ vient de l'énergie cinétique (avec trois degrés de libertés translationnels). Quand la température augmente, les deux degrés de libertés rotationnels s'activent, et c_v devient $\frac{5}{2}$. Si on augmente encore la température, deux nouveaux degrés de liberté s'activent (les vibrations de la molécule à deux atomes) et la chaleur spécifique tend vers $\frac{7}{2}$. La courbe s'interrompt quand le gaz s'ionise (l'énergie de cohésion est du même ordre de grandeur que l'énergie de vibration).