12 Description grand-canonique de systèmes quantiques. Statistiques de Bose et de Fermi.

Ce chapitre introduit une description statistique pour des systèmes composés de particules quantiques indiscernables. Pour de tels systèmes, la statistique des particules joue un rôle important.

12.1 Bosons et Fermions

Considérons un système quantique de N particules indiscernables. Soit H le Hamiltonien total et $\psi(x_1, x_2, ..., x_N)$ une fonction d'onde propre de H où chaque x_i représente les coordonnées d'une particule. Puisque les particules sont indiscernables, le Hamiltonien est invariant sous une permutation de particules, et $[H, P_{ij}] = 0$ où P_{ij} est l'opérateur permutation des particules i et j. On peut donc diagonaliser P_{ij} et H dans une base commune, donc la fonction d'onde peut être trouvée comme un vecteur propre de P_{ij}.

$P_{ij}^2 = 1$ donc les valeur propres de cet opérateur sont ± 1. Fait expérimental : la valeur propre de P_{ij} est toujours la même pour un type de particule donné. On peut donc distinguer :

- Les *bosons* : ce sont les particules dont la fonction d'onde est symétrique sous l'échange de deux particules :

$$\begin{aligned} P_{ij}\psi(x_1, x_2, ..., x_i, ..., x_j, ..., x_N) &= \psi(x_1, x_2, ..., x_j, ..., x_i, ..., x_N) = \\ &= \psi(x_1, x_2, ..., x_i, ..., x_j, ..., x_N) . \end{aligned}$$

  En d'autres termes, ce sont les particules qui correspondent à la valeur propre $+1$ de P_{ij}.

- Les *fermions* : ce sont les particules qui correspondent à la valeur propre -1 de P_{ij} : la fonction d'onde est donc antisymétrique sous l'échange de deux particules :

$$\begin{aligned} P_{ij}\psi(x_1, x_2, ..., x_i, ..., x_j, ..., x_N) &= \psi(x_1, x_2, ..., x_j, ..., x_i, ..., x_N) = \\ &= -\psi(x_1, x_2, ..., x_i, ..., x_j, ..., x_N) . \end{aligned}$$

A partir d'une fonction d'onde qui ne jouit d'aucune symétrie, on peut toujours construire une fonction d'onde symétrique et une autre antisymétrique (vecteurs propres de P_{ij}) grâce à la procédure de symétrisation-antisymétrisation suivante :

Soit σ une permutation : c'est une bijection de $\{1, 2, ..., N\}$ dans $\{1, 2, ..., N\}$. Les permutations forment un groupe. Elles sont au nombre de $N!$. La fonction d'onde

$$S_+\psi = \sum_\sigma \psi\left(x_{\sigma(1)}, ..., x_{\sigma(N)}\right)$$

est symétrique alors que

$$S_-\psi = \sum_\sigma (-1)^\sigma \psi\left(x_{\sigma(1)}, ..., x_{\sigma(N)}\right)$$

est antisymétrique. La parité d'une permutation $(-1)^\sigma \equiv P(\sigma)$ vaut 1 pour des permutations paires, et -1 pour des permutations impaires. Elle peut être définie comme suit : chaque permutation peut être écrite comme un produit de p permutations de deux particules (des transpositions). La parité de la permuation est la parité de ce nombre : $P(\sigma) = (-1)^p$. Une transposition est donc impaire.

Il y a autant de permutations paires que de permutations impaires ($N!/2$), et on a la propriété suivante :

$$P(\sigma_1\sigma_2) = P(\sigma_1) \cdot P(\sigma_2)$$

Dans le cours "Physique Statistique II", on va étudier une méthode appelée *la seconde quantification* qui permet de manipuler des fonctions symétriques et antisymétriques de manière assez simple. Cette méthode est très utile pour traîter des interactions, et on va l'appliquer pour étudier les systèmes supraconducteurs et superfluides.

Dans ce chapitre, on considère une situation plus simple : un système de N particules quantiques indiscernables *sans interaction.* Le Hamiltonien total est donné par $H = H_1 + H_2 + ... + H_N$ où H_i est le Hamiltonien de la particule i. Il s'agit en fait du même Hamiltonien pour chaque particule. Les fonctions d'onde propres non-symétrisée sont : $\psi(x_1, ..., x_N) = \psi_{k_1}(x_1) \cdot ... \cdot \psi_{k_N}(x_N)$ où chaque k_i représente état propre du Hamiltonien à une particule H_i. La fonction d'onde symétrisée (pour des bosons) est donc :

$$S_+\psi = \sum_\sigma \psi_{k_1}\left(x_{\sigma(1)}\right) \cdot ... \cdot \psi_{k_N}\left(x_{\sigma(N)}\right)$$

et la fonction d'onde antisymétrisée (pour des fermions) est

$$\begin{aligned} S_-\psi &= \sum_\sigma (-1)^\sigma \psi_{k_1}\left(x_{\sigma(1)}\right) \cdot ... \cdot \psi_{k_N}\left(x_{\sigma(N)}\right) \\ &= \det \begin{pmatrix} \psi_{k_1}(x_1) & \dots & \psi_{k_1}(x_N) \\ \dots & & \dots \\ \psi_{k_N}(x_1) & \dots & \psi_{k_N}(x_N) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Ce déterminant est appelé le *déterminant de Slater.* Il est nul si deux lignes (ou deux colonnes) sont identiques, donc tous les états k_i doivent être différents : $k_i \neq k_j$ si $i \neq j$: c'est le *principe d'exclusion de Pauli* pour les fermions.

12.2 Des nombres d'occupations à l'espace de Fock.

Pour les bosons et les fermions, l'ensemble des états $\{k_i\}$ détermine de manière univoque l'état quantique $S_+\psi$ ou $S_-\psi$; il est donc pratique de spécifier l'état du système par le nombre d'occupation n_k de chaque état k_i.

- Pour des fermions : $n_k \in \{0, 1\}$ à cause du principe d'exclusion de Pauli.
- Pour des bosons : $n_k \in \{0, 1, 2, ...\}$

Ainsi, l'état d'un système de N bosons ou fermions est donné par les $\{n_k\}$, les nombres d'ocupation des états à une particule (avec $\sum_k n_k = N$).

Partant de l'espace de Hilbert d'une particule, on peut construire l'espace de Hilbert de N bosons ou fermions :

$\mathcal{H}$ est l'espace de Hilbert à une particule.

On définit le produit tensoriel de $\mathcal{H}$ avec lui-même : $\mathcal{H}^{\otimes 2} = \mathcal{H} \otimes \mathcal{H}$, qui a une dimension égale au carré de celle de $\mathcal{H}$. C'est l'espace de Hilbert à deux particules (discernables). A partir d'une base $\{\psi_i\}$ de $\mathcal{H}$, on obtient une base de $\mathcal{H}^{\otimes 2}$: $\{\psi_i \otimes \psi_j\}$.

On itère pour trouver $\mathcal{H}^{\otimes N} = \mathcal{H} \otimes \mathcal{H} \otimes ... \otimes \mathcal{H}$: c'est l'espace de Hilbert à N particules discernables. Ensuite on symétrise / antisymétrise cet espace afin de trouver l'espace de Hilbert $S_+\mathcal{H}^{\otimes N}$ des bosons et $S_-\mathcal{H}^{\otimes N}$ des fermions :

$$S_\pm \left(\mathcal{H}^{\otimes N}\right) = \text{l'image de } S_\pm \text{ dans } \mathcal{H}^{\otimes N}$$

Problème : quelle est la dimension de $S_\pm\mathcal{H}^{\otimes N}$?

Solution : pour construire une base de $S_\pm\mathcal{H}^N$, il faut symétriser / antisymétriser une base de $\mathcal{H}^{\otimes N}$.

- Pour des fermions, ceci revient à choisir N états différents parmis M (nombre d'états à une particule) possibles, donc

$$\dim S_-\mathcal{H}^{\otimes N} = \begin{cases} C_M^N & \text{si } N \leq M \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

- Pour des bosons, ceci revient à placer sans exclusion N balles identiques dans M boîtes :

$$\dim S_+\mathcal{H}^{\otimes N} = \frac{(M+N-1)!}{(M-1)!N!}$$

Pour un nombre de particules arbitraire, on définit

$$F_\pm(\mathcal{H}) = \bigoplus_{N=0}^{\infty} S_\pm \mathcal{H}^{\otimes N} \qquad \text{l'espace de Fock}$$

Pour des fermions, si $\dim \mathcal{H} = M < \infty$, la dimension de l'espace de Fock est

$$\dim F_\pm(\mathcal{H}) = \sum_{N=0}^{M} C_M^N = 2^M \ :$$

chaque état est soit vide soit occupé !

Pour des bosons, l'espace de Fock est toujours de dimension infinie (même si on n'a qu'un seul état monoparticulaire dans $\mathcal{H}$, on peut y placer un nombre illimité de particules).

12.3 Statistiques de Bose et de Fermi.

Jusqu'ici, la discussion a été faite pour des états purs. En mécanique statistique quantique, l'état du système est donné par la matrice-densité, qui est un opérateur dans l'espace de Fock. La situation la plus simple est celle de particules sans interaction. Dans ce cas, la matrice-densité, à l'équililbre, est diagonale dans la base des états propres, et chaque état propre est caractérisé par son nombre d'occupation. Les énergies des états propres sont la somme des énergies des particules : en effet, soit l'état propre $\psi_{\{n_k\}}$ du système total caractérisé par les nombres d'occupation $\{n_k\}$ des états monoparticulaires k, d'énergie E_k. On a donc n_k particules qui ont une énergie E_k, donc, en appliquant le Hamiltonien total à $\psi_{\{n_k\}}$, on trouve :

$$E\left(\{n_k\}\right) = \sum_{k=1}^{M} n_k E_k$$

La conséquence de ce résultat est que, dans l'ensemble grand-canonique, les distributions des nombres d'occupation de chaque état sont indépendantes ! En effet :

$$\begin{aligned}
Z_{gc}(\mu, T) &= \sum_{N=0}^{\infty} \exp\left(\frac{\mu N}{T}\right) \sum_{\substack{\{n_k\} \\ \sum_{k=1}^{M} n_k = N}} \exp\left(-\beta \sum_{k=1}^{M} n_k E_k\right) \\
&= \sum_{\{n_k\}} \exp\left(\frac{\mu}{T} \sum_{k=1}^{M} n_k\right) \cdot \exp\left(-\beta \sum_{k=1}^{M} n_k E_k\right) \\
&= \prod_{k=1}^{M} \sum_{n_k} e^{\beta n_k (\mu - E_k)} = \prod_{k=1}^{M} Z_k
\end{aligned}$$

où Z_k est la fonction de partition pour l'état k. On voit que la fonction de partition factorise.

- Fermions : pour un état k, le nombre d'occupation est soit 0 soit 1, donc la fonction de partition est la suivante :

  $$Z^{(F)}(E, \mu, T) = \sum_{n_k = 0,1} e^{\beta n_k (\mu - E_k)} = 1 + e^{-\frac{E-\mu}{T}}$$

  Le grand potentiel est

  $$\Phi^{(F)} = -T \ln Z^{(F)} = -T \ln\left(1 + e^{-\frac{E-\mu}{T}}\right)$$

  et le nombre d'occupation moyen à l'énergie E est donné par :

  $$\langle n_F \rangle = -\frac{\partial}{\partial \mu} \Phi^{(F)} = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{T}} + 1}$$

  C'est la *statistique de Fermi-Dirac.* On remarque que $\langle n_F \rangle$ se trouve toujours entre 0 et 1.

- Bosons : on refait la même démarche : la fonction de partition est

  $$Z^{(B)}(E, \mu, T) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{\beta n (\mu - E)}$$

On voit que pour ne pas avoir une divergence, il faut que le potentiel chimique μ soit plus petit que tous les niveaux d'énergie E :

$$\mu < E\,.$$

La fonction de partition est calculée comme la somme d'une suite géométrique :

$$Z^{(B)}\left(E,\mu,T\right) = \frac{1}{1-e^{\beta(\mu-E)}}$$

Le grand potentiel est donc

$$\Phi^{(B)} = T\ln\left(1-e^{-\frac{E-\mu}{T}}\right)$$

et le nombre d'occupation moyen à l'énergie E est

$$\langle n_B\rangle = -\frac{\partial}{\partial\mu}\Phi^{(B)} = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{T}}-1}$$

C'est la *statistique de Bose-Einstein.*

12.4 Algorithme pour les systèmes quantiques sans interactions.

1. Trouver le spectre du Hamiltonien à une particule.

2. Calculer les nombres d'occupation $\langle n_i\rangle$ en fonction de μ.

3. Si le nombre de particules est fixe (électrons, atomes, ...), le potentiel chimique s'ajuste pour produire le nombre de particules correct :

$$\sum_{k=1}^{M}\langle n\left(E_k,\mu,T\right)\rangle = N_{tot}$$

4. Si le nombre de particules est variable (photons, phonons ,...), le potentiel chimique vaut zéro.

5. On calcule ensuite les quantités désirées (énergie, pression, nombre de particules, ...).