PHYSIQUE STATISTIQUE QUANTIQUE

Notes de Cours. 4P300 Phytem

Cours disponible sur www.lkb.upmc.fr/boseeinsteincondensates/beugnon

Jérôme Beugnon

23 août 2017

1 Description d'un système quantique

Ce cours a pour but d'introduire l'opérateur densité qui est l'outil central de la physique statistique quantique. Cet opérateur permet de décrire les systèmes pour lesquels on ne dispose pas de toute l'information possible, et généralise donc la notion de vecteur d'état. Après un rappel des postulats de la mesure vus en licence on introduit cet opérateur et son utilisation.

1.1 Rappels sur la mesure en physique quantique

1.1.1 Le vecteur d'état

On considère dans cette partie un système dont l'état dynamique est parfaitement connu. Ce système est décrit par un vecteur d'état $|\psi\rangle$ appartenant à l'espace de Hilbert associé au système.

Ce vecteur d'état est un objet qui décrit formellement l'état du système et qui contient toute l'information sur ce système. La cohérence de la théorie quantique est assurée par le fait que les postulats de la mesure appliqués à ce vecteur d'état prédisent les résultats expérimentaux. On peut rattacher ce vecteur d'état à la notion de fonction d'onde vue en mécanique ondulatoire. La projection du vecteur d'état sur la base des positions $\{|\vec{r}\rangle\}$ donne la fonction d'onde ϕ_ψ telle que $\phi_\psi(\vec{r}) = \langle r|\psi\rangle$. D'autre part, expérimentalement, on sait préparer des systèmes dans un état bien déterminé qu'on appellera état pur décrit effectivement par un vecteur d'état. Ainsi, en principe la mesure de toutes les observables d'un ensemble complet d'observables qui commutent entre elles de l'espace de Hilbert à un instant donné permet de définir parfaitement l'état du système à cet instant là. Par exemple, l'électron d'un atome peut être dans une orbitale donnée, un atome peut être préparé dans un état de spin bien défini via un appareil de type Stern-Gerlach, un photon peut être dans un état de polarisation donné, etc... Nous allons voir dans la suite des cas où l'on n'est pas capable de décrire le système avec le vecteur d'état comme seul outil mais revenons d'abord rapidement sur les postulats de la mesure qui s'applique à un vecteur d'état.

1.1.2 Postulats de la mesure

Probabilité d'obtenir un résultat lors d'une mesure : La mesure d'une quantité physique A est décrite par un opérateur hermitien $\hat{A}$ agissant dans l'espace de Hilbert du système [1]. Lors d'une mesure individuelle de l'état du système $|\psi\rangle$ les résultats possibles sont les valeurs propres de $\hat{A}$. Si on réalise une série de mesures sur plusieurs systèmes identiques préparés dans le même état $|\psi\rangle$ on obtiendra une certaine distribution des valeurs propres de $\hat{A}$. La probabilité $\mathcal{P}_a$ d'obtenir une des valeurs propres a est donnée par la norme au carré de la projection du vecteur d'état sur le sous-espace propre associé à la valeur propre considérée :

$$\boxed{\mathcal{P}_a = ||\hat{P}_a|\psi\rangle||^2} \tag{1.1}$$

où $\hat{P}_a$ est le projecteur sur le sous-espace propre associé à la valeur propre a. Dans le cas où le sous-espace propre n'est pas dégénéré et en appelant $|a\rangle$ le vecteur propre normé associé on a $\hat{P}_a = |a\rangle\langle a|$ et donc $\mathcal{P}_a = \langle\psi|a\rangle\langle a|\psi\rangle = |\langle a|\psi\rangle|^2$. Cette dernière formule souvent utilisée en pratique ne doit pas faire oublier la forme générale (1.1) qui nous sera utile dans la suite. On retiendra aussi que la valeur moyenne des résultats des mesures de $\hat{A}$ est donnée par :

$$\boxed{\langle\hat{A}\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle.} \tag{1.2}$$

Insistons ici sur le sens physique de cette moyenne. Comme dit précédemment c'est la moyenne des résultats qu'on obtient si l'on réalise un ensemble de mesures sur plusieurs systèmes identiques préparés dans le même état. C'est une moyenne au sens quantique qui est liée à l'aspect probabiliste de la mesure en physique quantique.

État du système juste après la mesure : Immédiatement après la mesure de A et si on a mesuré la valeur propre a alors le système sera dans $|\psi'\rangle$ qui est la projection normée de l'état initial sur le sous-espace propre associé à la valeur propre a :

$$\boxed{|\psi'\rangle = \frac{\hat{P}_a|\psi\rangle}{\sqrt{\langle\psi|\hat{P}_a|\psi\rangle}}.} \tag{1.3}$$

Évolution temporelle : Enfin, on postule que l'évolution temporelle de l'état $|\psi\rangle$ soumis à un hamiltonien $\hat{H}(t)$ est donnée par l'équation de Schrödinger :

$$\boxed{i\hbar\frac{d}{dt}|\psi\rangle = \hat{H}(t)|\psi(t)\rangle.} \tag{1.4}$$

1. Pour simplifier on suppose ici que le spectre de valeurs propres de $\hat{A}$ est discret.

Cette évolution est déterministe et donc la connaissance de l'état du système à un instant donné ainsi que de son hamiltonien suffit à décrire l'état du système à tout instant.

1.2 Opérateur densité

1.2.1 Cas pur

On se place tout d'abord dans le cas pur où l'on a toute l'information sur le système de telle sorte qu'il puisse être décrit par un vecteur d'état. Choisir le concept de vecteur d'état pour décrire le système n'est pas le seul choix possible et nous allons voir que l'on peut aussi choisir d'utiliser l'opérateur densité qui est le projecteur sur cet état : $\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$.
Étudions quelques propriétés de cet opérateur :

- Il est clairement hermitien.
- On démontre directement que $\mathrm{Tr}(\hat{\rho}) = 1$. On rappelle que la trace d'un produit de matrice est indépendante de l'ordre des termes du produit : $\mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{A}) = \mathrm{Tr}(\hat{A}\hat{\rho})$ et que la trace d'un opérateur est une propriété intrinsèque indépendante de la base choisie pour représenter cet opérateur.
- Dans le cas pur - et uniquement dans le cas pur - $\hat{\rho}$ est un projecteur, on a $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$ et $\mathrm{Tr}(\hat{\rho}^2) = 1$. Notons que la réciproque est vraie et que ces critères permettent de tester si un opérateur densité donné est associé à un cas pur.
- L'opérateur densité est par construction indépendant d'un facteur de phase global qui serait présent devant le vecteur d'état. Il permet donc d'enlever automatiquement l'arbitrarité du choix de phase.

Explicitons maintenant les postulats vus précédemment en utilisant l'opérateur densité plutôt que le vecteur d'état.

Valeur moyenne d'une observable : Dans le cas d'une mesure de la quantité A dans les conditions du paragraphe précédent on a :

$$\boxed{\langle\hat{A}\rangle = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{A})} \tag{1.5}$$

En effet, soit $\{|n\rangle\}$ un ensemble de vecteurs formant une base de l'espace de Hilbert. On a :

$$\begin{aligned}
\mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{A}) &= \sum_n \langle n|\hat{A}\hat{\rho}|n\rangle \\
&= \sum_n \langle n|\hat{A}|\psi\rangle\langle\psi|n\rangle \\
&= \sum_n \langle\psi|n\rangle\langle n|\hat{A}|\psi\rangle \\
&= \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \langle\hat{A}\rangle
\end{aligned} \tag{1.6}$$

Probabilité d'obtenir un résultat lors d'une mesure : La relation (1.1) qui donne la probabilité d'obtenir le résultat d'une mesure peut être récrite à l'aide de l'opérateur densité. Tout d'abord on remarque que la probabilité est aussi la valeur moyenne du projecteur sous le sous-espace propre $\hat{P}_a$ dans l'état considéré $|\psi\rangle$:

$$\mathcal{P}_a = ||\hat{P}_a|\psi\rangle||^2 = \langle\psi|\hat{P}_a\hat{P}_a|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{P}_a|\psi\rangle = \langle\hat{P}_a\rangle, \tag{1.7}$$

où l'on a utilisé le fait que $\hat{P}_a$ est un projecteur et donc que $\hat{P}_a^{\,2} = \hat{P}_a$. En appliquant le résultat (1.5) à ce cas particulier on trouve :

$$\boxed{\mathcal{P}_a = \langle\hat{P}_a\rangle = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{P}_a).} \tag{1.8}$$

C'est cette formule qui sera souvent utilisée en pratique.

État du système juste après la mesure : Juste après la mesure on définit le nouvel opérateur densité $\hat{\rho}' = |\psi'\rangle\langle\psi'|$. A partir de (1.3) on vérifie que :

$$\boxed{\hat{\rho}' = \frac{\hat{P}_a\,\hat{\rho}\,\hat{P}_a}{\langle\psi|\hat{P}_a|\psi\rangle}.} \tag{1.9}$$

Évolution temporelle : Enfin, l'évolution temporelle de l'opérateur densité se calcule en notant que :

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = \left(\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle\right)\langle\psi(t)| + |\psi(t)\rangle\left(\frac{d}{dt}\langle\psi(t)|\right). \tag{1.10}$$

Puis, on utilise l'équation de Schrödinger et son conjugué hermitique pour obtenir l'équation de Liouville-von Neumann :

$$\boxed{\frac{d}{dt}\rho(t) = \frac{1}{i\hbar}[\hat{H}(t), \rho(t)].} \tag{1.11}$$

1.2.2 Cas d'un mélange statistique

L'utilité de l'opérateur densité n'apparaît pas clairement sur les exemples précédents mais il est pratique pour décrire les mélanges statistiques.

La notion de mélange statistique est utilisée pour décrire les systèmes pour lesquels on ne dispose pas d'une information complète. Par exemple, c'est le cas d'un ensemble de photons associés à une lumière non polarisée. Un polariseur laissera passer en moyenne la moitié des photons mais pour chaque photon individuel on ne sait pas s'il sera transmis ou réfléchi par le polariseur. De même, les atomes émis par le four dans une expérience de type Stern et Gerlach ont des spins non polarisés et la moitié des atomes sont déviés dans chaque direction.

Prenons comme un exemple à système à deux niveaux $|+\rangle$ et $|-\rangle$ comme ceux cités plus haut. Une façon intuitive de décrire ce système est de dire que la moitié des atomes sont dans l'état $|+\rangle$ et l'autre moitié dans l'état $|-\rangle$. Mais attention, on ne peut pas décrire l'état du système avec un vecteur d'état de la forme :

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|+\rangle + e^{i\phi}|-\rangle\right). \tag{1.12}$$

En effet, cela correspond à une superposition cohérente avec une phase bien définie des deux états $|+\rangle$ et $|-\rangle$. Cet état donne le résultat attendu si on fait une mesure dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ mais en faisant une rotation de la base de mesure on peut trouver une base qui donnerait un résultat certain (avec une probabilité de 1) au lieu du 1/2 attendu dans toute base pour un système non polarisé. Pour décrire des systèmes de ce type on ne peut pas utiliser la notion de vecteur d'état et on fait appel à l'opérateur densité. En s'appuyant sur les résultats du paragraphe précédent on peut décrire l'état du système par l'opérateur densité suivant :

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2}(|+\rangle\langle+| + |-\rangle\langle-|). \tag{1.13}$$

Cette forme donne les bonnes probabilités de mesure dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ et on vérifie qu'il donne toujours équiprobabilité pour n'importe qu'elle base déduite de la première par une rotation d'un angle quelconque [2]. Cet exemple se généralise à un nombre quelconque de niveaux et on écrit

$$\hat{\rho} = \sum_k p_k\, |\psi_k\rangle\langle\psi_k|, \tag{1.14}$$

où les $\{p_k\}$ possèdent les propriétés d'une distribution de probabilité ; c'est-à-dire que $\sum p_k = 1$ et $p_k \geq 0$. Il est important de bien comprendre cette formule. On suppose que le système dont on ne connaît pas complètement l'état est soit dans l'état $|\psi_1\rangle$ avec une probabilité p_1, soit dans l'état $|\psi_2\rangle$ avec une probabilité p_2, etc... L'indice k porte sur tous les états composant le mélange statistique. C'est un mélange incohérent. Il n'y a pas de relation de phase entre les différentes composantes et une mesure ne donne donc pas lieu à des effets d'interférences quantiques. On remarquera que les différents états $|\psi_k\rangle$ ne sont pas nécessairement orthogonaux mais par contre pour simplifier on les prendra normés dans la suite.

La mesure d'une observable appliquée à un mélange statistique peut se décrire intuitivement comme suit. Pour chaque ket $|\psi_k\rangle$ du mélange statistique on détermine le résultat de la mesure attendu avec le formalisme utilisé pour décrire un état pur. Puis on fait une moyenne statistique en pondérant ces résultats par la distribution statistique $\{p_k\}$. Avec le formalisme de l'opérateur densité on retrouve les mêmes formules pour les postulats de la mesure que pour un cas pur. La démonstration de ces résultats repose sur la linéarité de la trace. Comme exemple calculons la probabilité de mesurer la valeur propre a. On note $\mathcal{P}_a(|\psi_k\rangle)$ la probabilité de trouver a si le système est dans l'état pur $|\psi_k\rangle$ et $\hat{\rho}_k = |\psi_k\rangle\langle\psi_k|$:

$$\mathcal{P}_a = \sum_k p_k\, \mathcal{P}_a(|\psi_k\rangle) = \sum_k p_k\, \mathrm{Tr}(\hat{\rho}_k \hat{P}_a) = \mathrm{Tr}\left(\sum_k p_k \hat{\rho}_k \hat{P}_a\right). \tag{1.15}$$

Et en utilisant (1.14) on retrouve bien la formule (1.8) :

$$\mathcal{P}_a = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{P}_a). \tag{1.16}$$

Enfin, on vérifie que l'on a toujours $\mathrm{Tr}(\hat{\rho}) = 1$ qui vient de la normalisation de la distribution de probabilité. Par contre, $\rho^2 \neq \rho$ et $\mathrm{Tr}(\hat{\rho}^2) \leqslant 1$. Le postulat d'évolution temporelle garde la forme (1.11).

2. soit les vecteurs de base $|+\rangle_\theta$ et $|-\rangle_\theta$ tels que $|+\rangle = \cos\theta|+\rangle_\theta + \sin\theta|-\rangle_\theta$ et $|-\rangle = \cos\theta|-\rangle_\theta - \sin\theta|+\rangle_\theta$ on montre alors que $\hat{\rho} = (|+\rangle_\theta\langle+|_\theta + |-\rangle_\theta\langle-|_\theta)/2$ comme attendu.

1.3 Systèmes composites

Dans cette partie on considère un système composé de deux sous-systèmes 1 et 2. L'espace des états est le produit tensoriel des sous-espaces associés à ces systèmes : $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$. Si l'état $|\psi\rangle$ du système global peut être décrit par un état pur qui est aussi un état produit : $|\psi\rangle = |\chi\rangle \otimes |\sigma\rangle$ où $|\chi\rangle \in \mathcal{E}_1$ et $|\sigma\rangle \in \mathcal{E}_2$ alors il est évident que l'opérateur densité associé s'écrira $\hat{\rho} = \hat{\rho}_1 \otimes \hat{\rho}_2$ avec $\hat{\rho}_1 = |\chi\rangle\langle\chi|$ et $\hat{\rho}_2 = |\sigma\rangle\langle\sigma|$. Dans le cas général d'un état intriqué, on n'est pas capable de définir un vecteur d'état associé à chacune des parties du système. On va voir cependant ici qu'on peut associer un opérateur densité à chaque sous-système. Cette approche est par exemple utilisée pour décrire l'évolution d'un système non isolé couplé à son environnement.

1.3.1 Opérateur densité réduit

On introduit l'opérateur densité réduit $\hat{\rho}_1$ qui n'agit que dans $\mathcal{E}_1$ dont les éléments de matrice sont donnés par :

$$\boxed{\langle\chi|\hat{\rho}_1|\chi'\rangle = \sum_\sigma \langle\chi;\sigma|\hat{\rho}|\chi';\sigma\rangle} \tag{1.17}$$

où la somme sur σ correspond à une somme sur un ensemble de vecteur formant une base de $\mathcal{E}_2$ et χ et χ' sont deux vecteurs de l'espace $\mathcal{E}_1$. On définit alors la notion de trace partielle par $\hat{\rho}_1 = \mathrm{Tr}_2(\hat{\rho})$. De même, on définit $\hat{\rho}_2 = \mathrm{Tr}_1(\hat{\rho})$. Les opérateurs densité réduits vérifient toutes les propriétés d'un opérateur densité (trace unité, hermiticité,...). On remarque aussi que $\mathrm{Tr}(\hat{\rho}) = \mathrm{Tr}_1(\mathrm{Tr}_2(\hat{\rho}))$.

1.3.2 Mesure d'un des sous-systèmes

On se place dans la situation où l'on ne fait une mesure que sur l'un des sous-systèmes. Par exemple, on considère une observable $\hat{A}$ qui n'agit que dans le sous-espace $\mathcal{E}_1$. On a donc $\hat{A} = \hat{A}_1 \otimes \mathbb{1}_2$. Dans ce cas, on a

$$\boxed{\langle\hat{A}\rangle = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}_1\hat{A}_1).} \tag{1.18}$$

En effet, on a

$$\begin{aligned}
\langle\hat{A}\rangle &= \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{A}) \\
&= \sum_{\chi,\sigma} \langle\chi\sigma|\hat{\rho}\hat{A}|\chi\sigma\rangle \\
&= \sum_{\chi,\sigma,\chi',\sigma'} \langle\chi\sigma|\hat{\rho}|\chi'\sigma'\rangle\langle\chi'\sigma'|\hat{A}|\chi\sigma\rangle \\
&= \sum_{\chi,\sigma,\chi'} \langle\chi\sigma|\hat{\rho}|\chi'\sigma\rangle\langle\chi'|\hat{A}_1|\chi\rangle \\
&= \sum_{\chi,\chi'} \langle\chi|\hat{\rho}_1|\chi'\rangle\langle\chi'|\hat{A}_1|\chi\rangle \\
&= \sum_{\chi} \langle\chi|\hat{\rho}_1\hat{A}_1|\chi\rangle \\
&= \mathrm{Tr}(\hat{\rho}_1\hat{A}_1).
\end{aligned} \tag{1.19}$$

On constate sur l'expression (1.18) toute l'utilité de l'opérateur densité réduit $\hat{\rho}_1$ qui permet de faire des prédictions sur les résultats d'une mesure du système même dans le cas où l'on ne fait aucune mesure sur l'autre sous-système avec lequel il est éventuellement intriqué. En appliquant le résultat précédent on obtient aussi la probabilité $\mathcal{P}_a$ d'obtenir le résultat a :

$$\mathcal{P}_a = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{P}_a) = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}(\hat{P}_a \otimes \mathbb{1}_2)) = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}_1\hat{P}_a) \tag{1.20}$$

où pour la dernière expression la trace ne porte plus que sous le sous-espace $\mathcal{E}_1$ au lieu d'être une trace sur tout l'espace pour les expressions précédentes. Ce résultat est vérifié à la fin de ce chapitre en utilisant le formalisme matriciel.

1.3.3 Évolution temporelle

De façon générale, on ne peut pas prédire l'évolution temporelle des opérateurs densité réduits. Cependant dans le cas où les deux sous-systèmes évoluent sans interagir : $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$ on montre que :

$$\frac{d}{dt}\rho_1(t) = \frac{1}{i\hbar}[\hat{H}_1(t), \rho_1(t)], \tag{1.21}$$

et de même pour le sous-système 2.

1.4 Particules identiques

De même que pour un vecteur d'état [3], l'opérateur densité d'un système de plusieurs particules peut décrire des états symétriques, antisymétriques ou sans propriété de symétrie vis-à-vis de l'échange de particules. Par exemple, pour un système de deux spins 1/2, $|++\rangle\langle++|$ décrit un état symétrique et $(|+-\rangle-|-+\rangle)(\langle+-|-\langle-+|)$ un état antisymétrique. Ainsi, pour construire un opérateur densité correctement symétrisé on doit appliquer l'opérateur de symétrisation sur celui-ci.

Prenons un exemple : soit l'opérateur densité à une particule

$$\hat{\rho}^{(1)} = (|+\rangle\langle+| + |-\rangle\langle-|)/2 \tag{1.22}$$

qui est donc un mélange statistique de deux états purs. Construisons directement l'opérateur densité de deux particules dans cet état. On obtient

$$\hat{\rho}^{(2)}_{\mathrm{NS}} = (|++\rangle\langle++| + |+-\rangle\langle+-| + |-+\rangle\langle-+| + |--\rangle\langle--|)/4. \tag{1.23}$$

Cet opérateur est invariant par échange des deux particules et semble un bon candidat pour décrire un état symétrique. Cependant, un calcul simple [4] montre que la probabilité d'avoir l'état antisymétrique $|\psi_{\mathrm{AS}}\rangle = (|+-\rangle - |-+\rangle)/\sqrt{2}$ lors d'une mesure vaut 1/4. Il ne décrit donc pas un état symétrique.

On obtient l'opérateur densité symétrisé $\hat{\rho}^{(2)}_{\mathrm{S}}$ en utilisant $\hat{\rho}^{(2)}_{\mathrm{S}} = \hat{S}^{\dagger}\,\hat{\rho}^{(2)}_{\mathrm{NS}}\,\hat{S}$ avec $\hat{S} = \dfrac{1+\hat{P}_{12}}{\sqrt{2}}$:

$$\begin{aligned}\hat{\rho}^{(2)}_{\mathrm{S}} &= \frac{1}{2}(|++\rangle\langle++| + |--\rangle\langle--|)\\ &\quad + \frac{1}{4}(|+-\rangle\langle+-| + |-+\rangle\langle-+| + |-+\rangle\langle+-| + |+-\rangle\langle-+|).\end{aligned} \tag{1.24}$$

On vérifie facilement que pour cet état $\mathcal{P}_{\mathrm{AS}} = 0$ et donc qu'il est symétrique. Une autre façon de tester la symétrie de l'état obtenu est de vérifier que les opérateurs densité réduits pour chacune des particules sont identiques comme attendu pour des particules indiscernables.

Notons enfin que tout ceci se généralise à l'antisymétrisation en mettant les signes adéquats et N particules en utilisant les symétriseurs et antisymtriseurs adaptés.

3. Un rappel sur les notions essentielles concernant les particules identiques se trouve dans l'annexe A.

4. $\mathcal{P}_{\mathrm{AS}} = \langle\psi_{\mathrm{AS}}|\hat{\rho}^{(2)}|\psi_{\mathrm{AS}}\rangle = 1/4$.

1.5 Opérateur densité et physique statistique

Dans la suite du cours, nous utiliserons le formalisme de l'opérateur densité pour introduire les statistiques quantiques. Nous faisons ici quelques remarques pour présenter l'utilisation de l'opérateur densité en physique statistique.

1.5.1 Opérateur densité à l'équilibre

Soit un système à l'équilibre. Son opérateur densité est donc indépendant du temps. L'équation d'évolution (1.11) implique que $\hat{H}$ et $\hat{\rho}$ commutent et ont une base de vecteurs propres communs $\{|n\rangle\}$ telle que :

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle \quad \text{et} \quad \hat{\rho}|n\rangle = p_n|n\rangle. \tag{1.25}$$

Ce résultat permet de faire un premier lien avec la physique statistique. Dans ce cadre, on caractérise l'état macroscopique d'un système à l'équilibre par sa distribution statistique des probabilités d'être dans dans un état microscopique d'énergie donnée (qui est un état stationnaire du hamiltonien). Ici, on remarque que la connaissance de cette distribution statistique est équivalente à la connaissance de l'opérateur densité [5]. La physique statistique peut donc utiliser de façon équivalente le formalisme usuel vu en licence ou l'opérateur densité. Sauf pour les problèmes les plus simples pour lesquels on sait calculer les états stationnaires du hamiltonien, l'opérateur densité est souvent plus pratique pour les calculs puisqu'il peut être utilisé formellement sans l'expliciter dans une base particulière. Nous verrons dans les cours suivants comment déterminer l'opérateur densité pour un problème donné dans un ensemble statistique choisi.

1.5.2 Entropie statistique

Rappelons tout d'abord la définition de l'entropie statistique S vue en physique statistique classique :

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i. \tag{1.26}$$

L'entropie s'exprime donc directement en fonction de la distribution statistique $\{p_i\}$ des états microscopiques. En physique statistique quantique, la

5. En effet, l'opérateur densité est connu puisque on a ses vecteurs propres et les valeurs propres associées.

définition de l'entropie statistique doit reposer sur l'opérateur densité. En effet, ces deux quantités caractérisent l'information que l'on a sur le système. On montre que l'entropie statistique peut être définie dans ce cas par [6] :

$$S(\hat{\rho}) = -k_B \operatorname{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) \tag{1.27}$$

On démontre qu'avec cette définition l'entropie possède les mêmes propriétés que son équivalent classique (1.26).

On remarque que pour un cas pur, et dans la base propre de l'opérateur densité tous les éléments diagonaux sont nuls sauf un qui vaut 1. Ainsi la matrice représentant $\hat{\rho} \ln \hat{\rho}$ a des éléments diagonaux tous nuls. Donc l'entropie d'un cas pur est nulle comme attendue pour un système dans un état parfaitement défini.

1.6 Fonction de Wigner

Dans cette partie on introduit une nouvelle représentation de l'opérateur densité qui est la fonction de Wigner $w(\vec{r}, \vec{p})$. C'est une représentation utile lorsqu'on manipule des états décrits par des variables continues. Elle possède aussi l'avantage d'avoir de fortes analogies avec la densité dans l'espace des phases en mécanique classique.

1.6.1 Définition de la fonction de Wigner

La densité de probabilité de présence en un point $\vec{r}$ d'une particule décrite par un opérateur densité $\hat{\rho}$ s'écrit $\langle \vec{r}|\hat{\rho}|\vec{r}\rangle$ (voir divertissement 1). Cependant, l'inégalité de Heisenberg $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$ montre que considérer ce qui se passe en un point donné implique une incertitude totale sur l'impulsion de la particule. Décrire le système par la donnée des coefficients $\langle \vec{r}|\hat{\rho}|\vec{r}'\rangle$ n'est donc pas un choix très judicieux et il est préférable d'introduire une représentation mixte qui explore l'espace autour du point $\vec{r}$. Un des choix les plus fréquent est celui proposé par Wigner :

$$\boxed{w(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3u \, \langle \vec{r} - \frac{\vec{u}}{2}|\hat{\rho}|\vec{r} + \frac{\vec{u}}{2}\rangle \, e^{\frac{i\vec{u}\cdot\vec{p}}{\hbar}}.} \tag{1.28}$$

Notons qu'à une dimension on a :

$$w(x, p_x) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{\mathbb{R}} du \, \langle x - \frac{u}{2}|\hat{\rho}|x + \frac{u}{2}\rangle \, e^{\frac{iup_x}{\hbar}}. \tag{1.29}$$

6. Le logarithme d'un opérateur $\hat{A}$ est défini comme l'opérateur qui exprimé dans la base de vecteurs propres de $\hat{A}$ est diagonal avec sur la diagonale le logarithme des valeurs propres associées.

1.6.2 Propriétés de la fonction de Wigner

- La fonction de Wigner est une quantité réelle (*prendre le conjugué de* (1.28) *et faire le changement de variable* $\vec{u} \to -\vec{u}$).
- La fonction de Wigner a la dimension de l'inverse d'une action à une puissance égale à la dimension de l'espace considéré. (*Noter que la quantité* $\langle \vec{r} - \frac{\vec{u}}{2}|\hat{\rho}|\vec{r} + \frac{\vec{u}}{2}\rangle$ *a la dimension de l'inverse d'une longueur au cube.*)
- On a :

$$\boxed{\iint d^3r \, d^3p \, w(\vec{r}, \vec{p}) = 1.} \tag{1.30}$$

  En effet, en utilisant

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3p \, e^{\frac{i\vec{u}\cdot\vec{p}}{\hbar}} = (2\pi\hbar)^3 \delta(\vec{u}), \tag{1.31}$$

  on en déduit que :

$$\begin{aligned} \iint d^3r \, d^3p \, w(\vec{r}, \vec{p}) &= \tfrac{1}{(2\pi\hbar)^3} \iiint d^3u \, d^3r \, d^3p \, \langle \vec{r} - \tfrac{\vec{u}}{2}|\hat{\rho}|\vec{r} + \tfrac{\vec{u}}{2}\rangle \, e^{\frac{i\vec{u}\cdot\vec{p}}{\hbar}} \\ &= \iint d^3r \, d^3u \, \delta(\vec{u}) \, \langle \vec{r} - \tfrac{\vec{u}}{2}|\hat{\rho}|\vec{r} + \tfrac{\vec{u}}{2}\rangle \\ &= \int d^3r \, \langle \vec{r}|\hat{\rho}|\vec{r}\rangle. \end{aligned}$$

  Et comme $\langle \vec{r}|\hat{\rho}|\vec{r}\rangle$ est une densité de probabilité, son intégrale sur tout l'espace vaut 1.
- Les opérateurs $\hat{\vec{r}}$ et $\hat{\vec{p}}$ ayant un rôle symétrique on pourra aussi utiliser la définition suivante de la fonction de Wigner :

$$\boxed{w(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3q \, \langle \vec{p} - \frac{\vec{q}}{2}|\hat{\rho}|\vec{p} + \frac{\vec{q}}{2}\rangle \, e^{-\frac{i\vec{q}\cdot\vec{r}}{\hbar}}.} \tag{1.32}$$

  On montrera en TD que les définitions (1.28) et (1.32) sont équivalentes.
- La fonction de Wigner possède les mêmes informations que l'opérateur densité lui-même. Connaissant la fonction de Wigner d'un système on peut déterminer son opérateur densité via la relation inverse suivante :

$$\boxed{\langle \vec{r} - \frac{\vec{u}}{2}|\hat{\rho}|\vec{r} + \frac{\vec{u}}{2}\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d^3p \, e^{-\frac{i\vec{u}\cdot\vec{p}}{\hbar}} \, w(\vec{r}, \vec{p}),} \tag{1.33}$$

qu'on peut démontrer de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
\int d^3p\, e^{-\frac{i\vec{u}\cdot\vec{p}}{\hbar}}\, w(\vec{r},\vec{p}) &= \tfrac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int d^3p\;\; e^{-\frac{i\vec{u}\cdot\vec{p}}{\hbar}}\int d^3v\, \langle\vec{r}-\tfrac{\vec{v}}{2}|\hat{\rho}|\vec{r}+\tfrac{\vec{v}}{2}\rangle\, e^{\frac{i\vec{v}\cdot\vec{p}}{\hbar}} \\
&= \tfrac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int d^3v\, \langle\vec{r}-\tfrac{\vec{v}}{2}|\hat{\rho}|\vec{r}+\tfrac{\vec{v}}{2}\rangle\int d^3p\, e^{\frac{i(\vec{v}-\vec{u})\cdot\vec{p}}{\hbar}} \\
&= \int d^3v\, \delta(\vec{v}-\vec{u})\, \langle\vec{r}-\tfrac{\vec{v}}{2}|\hat{\rho}|\vec{r}+\tfrac{\vec{v}}{2}\rangle \\
&= \langle\vec{r}-\tfrac{\vec{u}}{2}|\hat{\rho}|\vec{r}+\tfrac{\vec{u}}{2}\rangle.
\end{aligned}$$

– L'équation (1.33) appliquée au cas $\vec{u}=0$ nous permet d'obtenir simplement la densité de probabilité en position

$$\boxed{\langle\hat{\vec{r}}|\hat{\rho}|\hat{\vec{r}}\rangle = \int d^3p\; w(\vec{r},\vec{p}).} \tag{1.34}$$

– La fonction de Wigner permet d'écrire simplement la valeur moyenne d'une observable ne dépendant que de $\hat{\vec{r}}$ ou de $\hat{\vec{p}}$. En effet :

$$\langle A(\hat{\vec{r}})\rangle = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}A(\hat{\vec{r}})) = \int d^3r\; \langle\hat{\vec{r}}|A(\hat{\vec{r}})\hat{\rho}|\hat{\vec{r}}\rangle = \int d^3r\; A(\vec{r})\; \langle\hat{\vec{r}}|\hat{\rho}|\hat{\vec{r}}\rangle. \tag{1.35}$$

Grâce à l'équation (1.34) on déduit :

$$\boxed{\langle A(\hat{\vec{r}})\rangle = \iint d^3r\; d^3p\; A(\vec{r})\; w(\vec{r},\vec{p}).} \tag{1.36}$$

De façon similaire, on montre que :

$$\boxed{\langle A(\hat{\vec{p}})\rangle = \iint d^3r\; d^3p\; A(\vec{p})\; w(\vec{r},\vec{p}).} \tag{1.37}$$

– Pour terminer on remarquera que la transformation réalisée à l'équation (1.28) sur l'opérateur densité se généralise à n'importe quel opérateur. On appelle transformation de Weyl cette opération. L'usage est d'appeler fonction de Wigner la fonction résultant de la transformation de l'opérateur densité.

1.6.3 Exemple : Deux paquets d'ondes gaussiens

Considérons une particule décrite par un paquet d'onde gaussien à une dimension de largeur σ dont la fonction d'onde $\phi_{\text{gauss}}(x)$ est donnée par :

$$\phi_{\text{gauss}}(x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/4}\sqrt{\sigma}}\; e^{-\frac{x^2}{4\sigma^2}}. \tag{1.38}$$

Sa fonction de Wigner vaut :

$$w_{\text{gauss}}(x,p) = \frac{1}{\pi\hbar}e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}\; e^{-\frac{2\sigma^2}{\hbar^2}p^2}. \tag{1.39}$$

Comparons maintenant le cas d'un mélange statistique ou d'une superposition cohérente de 2 paquets d'onde de ce type mais centrés en $x=\pm a$ (avec un poids égal).

Pour le mélange statistique on obtient une fonction de Wigner w_{melange} qui est la somme de deux gaussiennes séparées de $2a$ suivant x :

$$w_{\text{melange}}(x,p) = \frac{1}{2}(w_{\text{gauss}}(x-a,p) + w_{\text{gauss}}(x+a,p)). \tag{1.40}$$

Par contre pour une superposition cohérente, en supposant que les paquets d'onde sont séparés par plusieurs fois leur largeur on obtient la fonction de Wigner suivante :

$$w_{\text{superposition}}(x,p) = w_{\text{melange}}(x,p) + \frac{1}{\pi\hbar}e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}\; e^{-\frac{2\sigma^2}{\hbar^2}p^2}\cos(\frac{2ap}{\hbar}). \tag{1.41}$$

On constate donc que pour une superposition cohérente on retrouve les 2 pics gaussiens déjà présents pour le mélange statistique mais aussi un terme d'interférence en $\cos(2ap/\hbar)$. Ce terme est la signature de la cohérence de la superposition. Lors de l'étude du phénomène de décohérence l'un des objectifs est de décrire comment ce terme disparaît lorsque le système est soumis à une interaction avec l'environnement et donc comment un état pur de superposition cohérente se transforme en mélange statistique. Plus de détails sont présentés par exemple dans l'ouvrage de C. Aslangul (voir bibliographie).

1.6.4 Intérêt de la fonction de Wigner

L'étude de l'exemple précédent permet de mettre en évidence plusieurs aspects de la fonction de Wigner :

– Les équations (1.36) et (1.37) combinées avec la condition de normalisation (1.30) laissent penser que $w(\vec{r},\vec{p})$ est une densité dans l'espace des phases pour une particule quantique. Cependant, cette remarque ne s'applique pas à une observable qui dépend à la fois de $\hat{r}$ et $\hat{p}$ car ces observables ne commutent pas. Par exemple, *a priori*, on a $\langle\hat{x}\hat{p}\rangle \neq \langle\hat{p}\hat{x}\rangle$. Par contre, on montre (voir travaux dirigés) que

$$\iint dx\; dp\; xp\; w(x,p) = \frac{\langle\hat{x}\hat{p}\rangle + \langle\hat{p}\hat{x}\rangle}{2}, \tag{1.42}$$

qui correspond à la valeur moyenne de la forme symétrisée de l'opérateur $\hat{x}\hat{p}$.
La gaussienne obtenue à l'équation (1.39) va aussi dans cette direction. Cependant cette idée qui est convaincante pour des états proches de ceux de la physique classique est incorrecte en toute généralité pour deux raisons. D'une part, $w(\vec{r},\vec{p})$ peut prendre des valeurs négatives dans certaines régions de l'espace. D'autre part, on ne peut pas dire que $w(\vec{r},\vec{p})\ d^3r\ d^3p$ est la probabilité de trouver la particule en $(\vec{r},\vec{p})$ à d^3r et d^3p près puisque que cette notion n'a pas de sens si $d^3r\ d^3p$ est plus petit que $\hbar^3$.

– Cependant, la fonction de Wigner se prête facilement à une représentation graphique et on peut en avoir une interprétation géométrique simple. En effet, d'après l'équation (1.33) la projection de la fonction de Wigner selon une direction donnée de l'espace des phases $(\vec{r},\vec{p})$ donne la densité de probabilité suivant la coordonnée orthogonale.
– La fonction de Wigner est non seulement une représentation pratique pour des états classiques mais elle met aussi fortement en évidence le caractère "quantique" de certains états (régions négatives, terme d'interférences, ...).

Divertissements

1 - Rappel sur les représentations position et impulsion.

Le cas des mesures de position ou d'impulsion est spécifique puisque ces mesures sont décrites dans des bases continues. Sans entrer dans les détails on rappelle ici quelques formules utiles pour la suite.

– L'opérateur $\hat{\vec{r}}$ possède comme vecteurs propres les kets $|\vec{r}\rangle$ associés aux valeurs propres $\vec{r}$:

$$\hat{\vec{r}}|\vec{r}\rangle = \vec{r}|\vec{r}\rangle, \tag{1.43}$$

et de même pour $\hat{\vec{p}}$.

– Soit la quantité $A(\hat{\vec{r}})$. C'est une fonction de l'opérateur [7] $\hat{\vec{r}}$ définie par la décomposition de A en série entière. En utilisant ce développement et les propriétés de linéarité on montre directement que :

$$A(\hat{\vec{r}})|\vec{r}\rangle = A(\vec{r})|\vec{r}\rangle. \tag{1.44}$$

7. Noter qu'il n'y a pas de chapeau sur le A !

– La fonction d'onde associée à l'état $|\vec{r}_0\rangle$ en représentation position s'écrit :

$$\langle\vec{r}|\vec{r}_0\rangle = \delta(\vec{r}-\vec{r}_0). \tag{1.45}$$

– La fonction d'onde associée à l'état d'impulsion bien définie $|\vec{p}_0\rangle$, c'est-à-dire une onde plane, s'écrit :

$$\boxed{\langle\vec{r}|\vec{p}_0\rangle = (2\pi\hbar)^{-3/2}e^{i\vec{p}_0\vec{r}/\hbar}.} \tag{1.46}$$

– Si le système est dans l'état $|\psi\rangle$, la probabilité d'obtenir la valeur $\vec{r}$ à d^3r près lors d'une mesure de $\hat{\vec{r}}$ est donnée par :

$$d\mathcal{P} = |\langle\vec{r}|\psi\rangle|^2 d^3r. \tag{1.47}$$

Dans ce cas, on insiste sur le fait que $|\langle\vec{r}|\psi\rangle|^2$ représente une densité de probabilité.
– Lorsque le système est décrit par un opérateur densité $\hat{\rho}$, on a par exemple pour la probabilité en position :

$$\boxed{d\mathcal{P} = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}|\vec{r}\rangle\langle\vec{r}|)\ d^3r = \langle\vec{r}|\hat{\rho}|\vec{r}\rangle\ d^3r.} \tag{1.48}$$

2 - Manipulation de matrices

A titre d'exemple, on propose ici de vérifier la relation (1.20) dans le cas de deux systèmes à deux niveaux. Soit $\{|a\rangle,|b\rangle\}$ une base de $\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}_2$. Le ket $|a\rangle$ est le vecteur propre de $\hat{A}$ associé à la valeur propre a. On écrit la matrice densité $\hat{\rho}$ dans la base $\{|aa\rangle,|ab\rangle,|ba\rangle,|bb\rangle\}$ sous la forme :

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} & \rho_{13} & \rho_{14} \\ \rho_{21} & \rho_{22} & \rho_{23} & \rho_{24} \\ \rho_{31} & \rho_{32} & \rho_{33} & \rho_{34} \\ \rho_{41} & \rho_{42} & \rho_{43} & \rho_{44} \end{pmatrix} \tag{1.49}$$

Alors, on vérifie que l'opérateur densité réduit dans l'espace $\mathcal{E}_1$ s'écrit dans la base $\{|a\rangle,|b\rangle\}$:

$$\hat{\rho}_1 = \begin{pmatrix} \rho_{11}+\rho_{22} & \rho_{13}+\rho_{24} \\ \rho_{31}+\rho_{42} & \rho_{33}+\rho_{44} \end{pmatrix}. \tag{1.50}$$

Donc pour une base bien choisie, la trace partielle revient à calculer la trace de chaque sous-matrice associée au sous-espace correspondant à un état de base de $\mathcal{E}_1$.

Pour vérifier la relation (1.20) on calcule $\hat{P}_a \otimes \mathbb{1}_2$ dont la matrice s'écrit :

$$\hat{P}_a \otimes \mathbb{1}_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{1.51}$$

et on en déduit que

$$\hat{\rho}(\hat{P}_a \otimes \mathbb{1}_2) = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} & 0 & 0 \\ \rho_{21} & \rho_{22} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{1.52}$$

D'autre part, on a :

$$\hat{\rho}_1 \hat{P}_a = \begin{pmatrix} \rho_{11} + \rho_{22} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{1.53}$$

On vérifie bien sur cet exemple que les traces de (1.52) et (1.53) sont identiques comme attendu.

1.6.5 Évolution temporelle de la fonction de Wigner

Dans cette partie, on va déterminer l'évolution temporelle de la fonction de Wigner d'une particule soumise à un potentiel $V(\vec{r})$. Son hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{\vec{r}}) \tag{1.54}$$

A partir de l'équation d'évolution de l'opérateur densité (1.11) on peut en déduire l'équation d'évolution de la fonction de Wigner en réalisant une transformation de Wigner. On écrit tout d'abord $[\hat{H}, \hat{\rho}] = \frac{\hat{p}^2}{2m}\hat{\rho} - \hat{\rho}\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{\vec{r}})\hat{\rho} - \hat{\rho}V(\hat{\vec{r}})$. Puis, en utilisant la formule (1.32), on montre que la transformée de Wigner des deux premiers termes w_1 s'écrit :

$$\begin{aligned} w_1(\vec{r}, \vec{p}) &= \tfrac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3q \, \left(\tfrac{-\vec{p}\cdot\vec{q}}{m}\right) \, \langle \vec{p} - \tfrac{\vec{q}}{2} | \hat{\rho} | \vec{p} + \tfrac{\vec{q}}{2} \rangle \, e^{-\frac{i\vec{r}\cdot\vec{q}}{\hbar}} \\ &= -i\hbar \tfrac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla} w(\vec{r}, \vec{p}). \end{aligned} \tag{1.55}$$

De plus, en utilisant la relation (1.33) on montre que les deux derniers termes ont une transformée de Wigner w_2 telle que :

$$w_2(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3u \, e^{\frac{i\vec{u}\cdot\vec{p}}{\hbar}} \left(V(\vec{r} - \frac{\vec{u}}{2}) - V(\vec{r} + \frac{\vec{u}}{2}) \right) \int d^3p' \, e^{\frac{i\vec{u}\cdot\vec{p}'}{\hbar}} w(\vec{r}, \vec{p}'). \tag{1.56}$$

On pose $\vec{p}' = \vec{p} - \vec{q}$ et $i\hbar \, \mathcal{N}(\vec{r}, \vec{q}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3u \, e^{\frac{i\vec{u}\cdot\vec{q}}{\hbar}} \left(V(\vec{r} - \frac{\vec{u}}{2}) - V(\vec{r} + \frac{\vec{u}}{2}) \right)$ et on obtient :

$$w_2(\vec{r}, \vec{p}) = i\hbar \int d^3q \, \mathcal{N}(\vec{r}, \vec{q}) \, w(\vec{r}, \vec{p} - \vec{q}), \tag{1.57}$$

et on déduit l'équation d'évolution de la fonction de Wigner :

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla} w = \int d^3q \, \mathcal{N}(\vec{r}, \vec{q}) \, w(\vec{r}, \vec{p} - \vec{q}). \tag{1.58}$$

Cette équation a une structure qui rappelle l'équation de Liouville [8] :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla} \rho = \vec{\nabla} V(\vec{r}) \, \frac{\partial \rho}{\partial \vec{p}} \tag{1.59}$$

où ρ est la densité dans l'espace des phases classique. On constate qu'entre les deux équations d'évolution seul le dernier terme est différent. Les deux équations coïncident par exemple dans le cas d'un oscillateur harmonique isotrope ou dans le cas d'un potentiel $V(r)$ qui varie sur une échelle de longueur bien plus grande que la largeur en position du paquet d'ondes décrivant la particule (voir l'ouvrage de Basdevant cité en bibliographie).

Bibliographie

- Mécanique Quantique tome 1. Cohen-Tannoudji, Diu, Laloë. Compléments E_{III} et E_{IV}
- Mécanique quantique. Basdevant,Dalibard. Appendice D
- Physique statistique. Diu, Guthmann, Lederer, Roulet. Complément $I.H$
- Physique statistique. Partie 1. Landau. Chapitre premier.
- Mécanique quantique. Aslangul. Tome 2. Chapitre 21.

8. voir par exemple l'appendice 3 du livre de Diu cité en bibliographie.

2 Statistiques quantiques

Lorsque les systèmes sont à des températures suffisamment basses (nous verrons ce que l'on entend par suffisamment basse dans la suite) les effets de statistique quantique deviennent importants. La nature bosonique ou fermionique des particules constituant le système devient essentielle et influe fortement sur l'état du système qui doit respecter le postulat de symétrisation. Un exemple célèbre est le phénomène de condensation de Bose-Einstein où les particules d'un système de bosons s'accumulent préférentiellement dans le même état quantique. De nombreux systèmes de physique du solide ou même des systèmes tels que les étoiles à neutrons sont eux décrits comme un système de fermions à basse température. Dans ce chapitre, nous allons établir les statistiques quantiques utilisées pour décrire ces systèmes que nous détaillerons dans les chapitres suivants.

2.1 Éléments de physique statistique classique

2.1.1 Ensembles statistiques

Notion d'ensemble statistique

A l'équilibre thermodynamique, les grandeurs thermodynamiques - c'est-à-dire les quantités macroscopiques moyennes - ont une valeur stationnaire. L'ensemble de ces valeurs détermine l'état d'équilibre du système. Du point de vue microscopique, la dynamique n'est pas stoppée et le système est le lieu de transitions entre les différents états microscopiques possibles [1]. Pour un temps suffisamment long le système va explorer tous les états microscopiques accessibles. Considérons, à un instant donné, un ensemble de répliques du système qui sont dans tous les états microscopiques accessibles. L'hypothèse ergodique implique que la moyenne d'une observable sur l'ensemble des répliques et la même que la valeur moyenne temporelle sur un système donné. L'ensemble des répliques du système qui sont décrites par les mêmes grandeurs thermodynamiques mais par des états microscopiques différents est appelé ensemble statistique. Suivant les contraintes appliquées au système on définit différents ensembles statistiques. Nous résumons ci-dessous les propriétés des ensembles les plus utiles.

1. Ces états ne sont donc pas rigoureusement états propres du hamiltonien du système à cause par exemple de fluctuations résiduelles parce que le système n'est pas parfaitement isolé, etc...

L'ensemble microcanonique

L'ensemble microcanonique est utilisé pour décrire un système isolé. Son énergie E est donc fixée à une quantité δE près [2]. La probabilité de trouver un tel système dans un état microscopique donné avec une énergie E à δE près est indépendante de cet état. Tous les états microscopiques sont équiprobables.

L'ensemble canonique

L'ensemble canonique permet de décrire un système à l'équilibre avec un thermostat à la température T. Le volume V et le nombre de particules N du système sont fixés. Son énergie est fixée seulement en valeur moyenne. La probabilité P_ℓ que le système soit dans un état microscopique d'énergie E_ℓ est donnée par :

$$\boxed{P_\ell = \frac{1}{Z_C} e^{-E_\ell/k_B T} \quad \text{avec} \quad Z_C(T,V,N) = \sum_\ell e^{-E_\ell/k_B T}.} \tag{2.1}$$

L'ensemble grand-canonique

Dans l'ensemble grand-canonique, le volume est fixé. L'énergie et le nombre de particules sont fixés seulement en valeur moyenne. Le système est en contact avec un thermostat qui fixe sa température à T. Son potentiel chimique μ est fixé par contact avec un réservoir de particules. La probabilité P_ℓ d'obtenir un état microscopique d'énergie E_ℓ et avec un nombre de particule N_ℓ est donnée par :

$$\boxed{P_\ell = \frac{1}{Z_G} e^{-(E_\ell - \mu N_\ell)/k_B T} \quad \text{avec} \quad Z_G(T,V,\mu) = \sum_\ell e^{-(E_\ell - \mu N_\ell)/k_B T}.} \tag{2.2}$$

A la limite thermodynamique ($N \to \infty$, $V \to \infty$ et $N/V = \text{cte}$), où les fluctuations deviennent négligeables, les résultats calculés avec les trois ensembles coïncident.

2.1.2 Formules utiles dans l'ensemble grand-canonique

L'ensemble grand-canonique va être l'ensemble privilégié pour les calculs sur les statistiques quantiques, on rappelle ici quelques formules utiles vues en

2. L'origine de cette incertitude vient du fait qu'il n'est pas possible de déterminer expérimentalement l'énergie d'un système macroscopique avec une précision arbitraire. De plus, l'hypothèse du système isolé est impossible à réaliser rigoureusement et l'énergie n'est donc pas rigoureusement constante.

licence. On pose $\beta = 1/k_B T$.

▲ Le grand potentiel J est défini par :

$$\boxed{J(T,V,\mu) = -k_B T \ln(Z_G).} \tag{2.3}$$

▲ Le nombre moyen de particule $\overline{N}$ vaut :

$$\overline{N} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu} = k_B T \frac{\partial \ln(Z_G)}{\partial \mu} = -\frac{\partial J}{\partial \mu}. \tag{2.4}$$

▲ L'énergie moyenne vaut $\overline{E}$:

$$\overline{E} = \mu\overline{N} - \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta} = \left[\frac{\mu}{\beta}\frac{\partial}{\partial \mu} - \frac{\partial}{\partial \beta}\right] \ln Z_G. \tag{2.5}$$

▲ A partir de l'expression de l'entropie statistique on obtient :

$$S = -\left.\frac{\partial J}{\partial T}\right|_{\mu,V}. \tag{2.6}$$

▲ On définit aussi :

$$p = -\left.\frac{\partial J}{\partial V}\right|_{\mu,T}. \tag{2.7}$$

▲ On en déduit l'égalité :

$$J = \overline{E} - \mu\overline{N} - TS. \tag{2.8}$$

Toutes les propriétés précédentes sont vraies pour un système quelconque avec éventuellement des variables supplémentaires à T, V, et μ. Dans le cas d'un fluide simple, c'est-à-dire dont les propriétés dans la situation grand-canonique ne dépendent que de T, V, et μ alors on a aussi :

$$\boxed{J = -pV.} \tag{2.9}$$

De plus, on peut déterminer les fluctuations du nombre moyen de particules $\Delta N = \sqrt{\overline{N^2} - \overline{N}^2}$ et les fluctuations d'énergie ΔE :

$$(\Delta N)^2 = \frac{1}{\beta^2}\frac{\partial^2 \ln Z_G}{\partial \mu^2} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu} \quad \text{et} \quad (\Delta E)^2 = \left[\frac{\mu}{\beta}\frac{\partial}{\partial \mu} - \frac{\partial}{\partial \beta}\right]^2 (\ln Z_G). \tag{2.10}$$

Enfin, il est utile d'exprimer la fonction de partition grand-canonique en fonction de la fonction de partition canonique Z_C :

$$\begin{aligned} Z_G(\beta,V,\mu) &= \sum_{\ell} e^{-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \left(\sum_{\substack{\text{états } \ell \\ \text{avec} \\ N_\ell = N}} e^{-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)} \right) \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \left(\sum_{\substack{\text{états } \ell \\ \text{avec} \\ N_\ell = N}} e^{-\beta E_\ell} \right) \end{aligned} \tag{2.11}$$

On reconnaît entre parenthèses la fonction de partition canonique et donc :

$$Z_G(\beta,V,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_C(\beta,N,V). \tag{2.12}$$

2.1.3 Formules utiles dans l'ensemble canonique

▲ L'énergie libre est donnée par :

$$\boxed{F(T,V,N) = -k_B T \ln(Z_C).} \tag{2.13}$$

▲ L'énergie moyenne est donnée par :

$$\boxed{\overline{E}(T,V,N) = -\frac{\partial}{\partial \beta}\ln(Z_C).} \tag{2.14}$$

2.2 Opérateur densité à l'équilibre

On a vu au chapitre précédent que l'opérateur densité permet de décrire l'état d'équilibre du système. Pour déterminer l'opérateur densité on procède comme dans le cas classique : on postule que l'entropie est maximale à l'équilibre. La méthode des multiplicateurs de Lagrange permet de déterminer l'expression de l'opérateur densité à l'équilibre avec les contraintes définies pour chacun des

ensembles statistiques mentionnés plus haut [3]. Cette méthode permet de retrouver des résultats similaires à ceux connus. Pour l'ensemble microcanonique, l'opérateur densité est proportionnel à l'identité. Pour l'ensemble canonique, on peut l'écrire sous la forme :

$$\boxed{\hat{\rho} = \frac{1}{Z_C} e^{-\beta \hat{H}} \quad \text{avec} \quad Z_C(T,V,N) = \operatorname{Tr} e^{-\beta \hat{H}}.} \tag{2.15}$$

Pour l'ensemble grand-canonique on peut l'écrire sous la forme :

$$\boxed{\hat{\rho} = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} \quad \text{avec} \quad Z_G(T,V,\mu) = \operatorname{Tr} e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}.} \tag{2.16}$$

Comme discuté au chapitre précédent le formalisme avec l'opérateur densité et le formalisme avec les distributions de probabilités des états microscopiques sont équivalents. On passe du premier au second en travaillant dans la base propre de l'opérateur densité $\{|\ell\rangle\}$.
Dans le cas canonique, à l'équilibre, $\hat{H}$ et $\hat{\rho}$ commutent et la base $\{|\ell\rangle\}$ et aussi la base des états stationnaires. Donc on peut écrire $\hat{H} = \sum_\ell E_\ell |\ell\rangle\langle\ell|$. Et on retrouve directement la fonction de partition définie en (2.15) sous la forme (2.1).
Dans le cas grand-canonique, l'opérateur $\hat{N}$ intervient. Les états stationnaires $\{|\ell\rangle\}$ sont-ils aussi états propres de cet opérateur ? En fait, pour chaque valeur du nombre de particules N on cherche les vecteurs propres communs à $\hat{H}$ et $\hat{\rho}$ avec le nombre de particules fixé. Les vecteurs ainsi déterminés sont donc vecteurs propres de $\hat{H}$, $\hat{\rho}$ et $\hat{N}$. Ainsi, en calculant Z_G avec (2.16) on retrouve la forme (2.2) de la fonction de partition grand-canonique.

2.3 Particules indépendantes

2.3.1 Cas général

On considère un ensemble de N particules identiques. On suppose qu'elles sont indépendantes c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'interaction entre elles. Le hamiltonien du système s'écrit donc :

$$\hat{H} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \cdots + \hat{h}(N). \tag{2.17}$$

où $\hat{h}$ est le hamiltonien à une particule (c'est le même pour toutes les particules car elles sont identiques) et le nombre entre parenthèses est l'indice associé à une particule donnée. Plus précisément, on a par exemple : $\hat{h}(1) = \hat{h} \otimes \mathbb{1} \otimes \cdots \otimes \mathbb{1}$. On appelle $|\lambda\rangle$ les états propres de $\hat{h}$ et ε_λ les énergies propres associées :

$$\hat{h}|\lambda\rangle = \varepsilon_\lambda |\lambda\rangle. \tag{2.18}$$

On notera bien la différence entre les états propres du hamiltonien à une particule $\hat{h}$ répéré par la notation λ et les états propres du hamiltonien du système $\hat{H}$ repérés par l'indice ℓ. Dans le cas grand-canonique le nombre de particules n'est pas fixé. Il est donc commode d'introduire l'opérateur $\hat{N}_\lambda$ dont la valeur propre est n_λ, le nombre de particules dans l'état λ :

$$\hat{N}_\lambda |\ell\rangle = n_\lambda |\ell\rangle. \tag{2.19}$$

On a donc :

$$\hat{N} = \sum_\lambda \hat{N}_\lambda \tag{2.20}$$

$$\hat{H} = \sum_\lambda \varepsilon_\lambda \hat{N}_\lambda. \tag{2.21}$$

Un état $|\ell\rangle$ est donc défini par la donnée de l'ensemble des nombres d'occupation n_λ des états à une particule :

$$\hat{N}|\ell\rangle = N_\ell |\ell\rangle \quad \text{avec} \quad N_\ell = \sum_\lambda n_\lambda \tag{2.22}$$

$$\hat{H}|\ell\rangle = E_\ell |\ell\rangle \quad \text{avec} \quad E_\ell = \sum_\lambda n_\lambda \varepsilon_\lambda. \tag{2.23}$$

A partir de ce résultat, on peut factoriser la fonction de partition grand-canonique. Faisons ce calcul de façon détaillée. Tout d'abord, en calculant la trace dans la base des états stationnaires du hamiltonien global $\hat{H}$ pour lequel les deux opérateurs sont diagonaux on obtient :

$$Z_G = \operatorname{Tr} e^{(-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N}))} = \sum_\ell e^{-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)}. \tag{2.24}$$

Ensuite, on peut remplacer N_ℓ et E_ℓ par les expressions trouvées en (2.22) et remarquer que la somme sur ℓ (c'est-à-dire sur tous les états microscopiques

3. Ce calcul est fait par exemple dans le cours du Collège de France cité en bibliographie. Sa version classique peut être trouvée dans l'ouvrage de Diu.

possibles) peut être transformée en une somme sur toutes les configurations $\{n_\lambda\}$ de n_λ autorisées :

$$Z_G = \sum_\ell e^{-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)} = \sum_{\{n_\lambda\}} e^{-\beta \sum_\lambda n_\lambda(\varepsilon_\lambda - \mu)}. \tag{2.25}$$

Pour factoriser la fonction de partition récrivons la somme sur les configurations $\{n_\lambda\}$ sous la forme $\sum_{\{n_\lambda\}} = \sum_{n_1}\sum_{n_2}\cdots$. On remarque ici que cette égalité est valable si le remplissage de chaque état à une particule est indépendant du remplissage des autres. Ceci ne peut être vrai que si le nombre de particules n'est pas fixé et donc dans l'ensemble grand-canonique et pas dans l'ensemble canonique. Dès lors, on trouve :

$$\begin{aligned} Z_G &= \sum_{\{n_\lambda\}} e^{-\beta \sum_\lambda n_\lambda(\varepsilon_\lambda - \mu)} \\ &= \left(\sum_{n_1} e^{-\beta n_1(\varepsilon_1 - \mu)}\right)\left(\sum_{n_2} e^{-\beta n_2(\varepsilon_1 - \mu)}\right)\cdots \\ &= \prod_\lambda \zeta_\lambda \end{aligned} \tag{2.26}$$

où l'on a introduit ζ_λ qui correspond à la grande fonction de partition pour un état λ donné [4] :

$$\boxed{\zeta_\lambda = \sum_{n_\lambda} e^{-\beta n_\lambda(\varepsilon_\lambda - \mu)}.} \tag{2.27}$$

Le problème, pour le cas de particules indépendantes, est relativement simple puisqu'il suffit de calculer la fonction de partition ζ_λ pour chaque état λ pour déduire toutes les propriétés du système. Insistons sur le fait que cette factorisation est très différente de la factorisation faite usuellement dans l'ensemble canonique pour des particules indépendantes (par exemple un gaz parfait) où la fonction de partition totale est le produit des fonctions de partition pour chacune des particules.

4. Illustrons cette factorisation sur un exemple. Soit un système à 2 niveaux d'énergie ε_1 et ε_2 (non dégénérés). On suppose qu'on ne peut avoir que 0 ou 1 particule sur chaque niveaux. Les fonctions de partition pour chaque état sont donc $\zeta_1 = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)}$ et $\zeta_2 = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_2 - \mu)}$. La fonction de partition calculée avec la forme de l'équation (2.24) va s'écrire sous la forme d'une somme de 4 termes associées aux quatre configurations possibles (0-0,0-1,1-0 et 1-1) : $Z_G = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)} + e^{-\beta(\varepsilon_2 - \mu)} + e^{-\beta((\varepsilon_1 + \varepsilon_2) - 2\mu)}$ ce qui est identique au produit $\zeta_1\zeta_2$.

2.3.2 Statistiques bosoniques et fermioniques

On souhaite maintenant expliciter la fonction de partition ζ_λ. Son expression dépend de la nature des particules considérées. On sait que pour des bosons le nombre d'occupation d'un état donné est quelconque alors que pour des fermions le nombre d'occupation ne peut valoir que 0 ou 1. Donc, pour des bosons, on a [5]

$$\text{BOSONS :} \qquad \zeta_\lambda = \sum_{n_\lambda} e^{-\beta n_\lambda(\varepsilon_\lambda - \mu)} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}} \tag{2.28}$$

et, pour des fermions, on a

$$\text{FERMIONS :} \qquad \zeta_\lambda = \sum_{n_\lambda} e^{-\beta n_\lambda(\varepsilon_\lambda - \mu)} = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} \tag{2.29}$$

On peut ainsi en déduire que $\bar{n}_\lambda = k_B T \frac{\partial \ln \zeta_\lambda}{\partial \mu}$, le nombre d'occupation moyen de l'état λ, est donné par

$$\boxed{\text{BOSONS} : \bar{n}_\lambda = \frac{1}{e^{+\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} - 1}} \tag{2.30}$$

$$\boxed{\text{FERMIONS} : \bar{n}_\lambda = \frac{1}{e^{+\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} + 1}} \tag{2.31}$$

2.3.3 Statistique de Boltzmann à la limite non dégénérée

A la limite classique (voir plus loin), on doit retrouver la statistique de Boltzmann qui est indépendante de la nature bosonique ou fermionique des particules. On voit sur la formule (2.30) que cela correspond au cas où $1 \ll e^{\beta(\epsilon_\lambda - \mu)}$. Dans ce cas, on obtient

$$\boxed{\text{BOLTZMANN} : \bar{n}_\lambda \approx e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}.} \tag{2.32}$$

On a donc $\bar{n}_\lambda \approx e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} \ll 1$. Comme attendu, la limite classique est obtenue pour des faibles nombres d'occupation des états propres de $\hat{h}$, où la contrainte sur le nombre de particules occupant chaque état ne joue pas de rôle.

5. La deuxième égalité pour les bosons est correcte si la série est convergente est donc si $\mu < \epsilon_0$ où ϵ_0 est l'énergie de l'état fondamental. Nous reviendrons en détail sur cette contrainte dans le chapitre sur la condensation de Bose-Einstein.

Finalement, montrons que l'on retrouve la fonction de partition d'un gaz classique à partir de cette expression. On a

$$\ln Z_G = \ln \prod_\lambda \zeta_\lambda = \sum_\lambda \ln \zeta_\lambda \approx \sum_\lambda e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} = e^{\beta\mu} z_C, \tag{2.33}$$

où z_C est la fonction de partition canonique à une particule. On en déduit que :

$$Z_G = \exp(z_C\, e^{\beta\mu}) = \sum_N e^{\beta\mu N} \frac{z_C^N}{N!} = \sum_N e^{\beta\mu N} Z_C. \tag{2.34}$$

On retrouve donc la grande fonction de partition pour un ensemble de particules indiscernables sous la forme de l'équation (2.12).

2.3.4 Fluctuations du nombre moyen de particules

Calculons les fluctuations du nombre moyen total de particules :

$$(\Delta N)^2 = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \sum_\lambda \bar{n}_\lambda}{\partial \mu} = \sum_\lambda \frac{e^{\beta(\epsilon_\lambda - \mu)}}{(e^{\beta(\epsilon_\lambda - \mu)} \pm 1)^2} = \sum_\lambda (\bar{n}_\lambda \pm \bar{n}_\lambda^2) \tag{2.35}$$

On en déduit donc que

$$\text{BOSONS} : (\Delta N)^2 = \sum_\lambda (\bar{n}_\lambda + \bar{n}_\lambda^2). \tag{2.36}$$

$$\text{FERMIONS} : (\Delta N)^2 = \sum_\lambda (\bar{n}_\lambda - \bar{n}_\lambda^2). \tag{2.37}$$

Dans la limite de faible dégénérescence, on obtient

$$\text{BOLTZMANN} : (\Delta N)^2 = \sum_\lambda (\bar{n}_\lambda) = N. \tag{2.38}$$

On remarque donc que les fluctuations sont plus importantes (superpoissoniennes pour des bosons et moins importantes (subpoissoniennes) pour des fermions par rapport au cas classique (poissonien).

2.4 Equation d'état d'un gaz de particules identiques

À partir des résultats précédents on peut déterminer les grandeurs thermodynamiques d'un gaz de particules identiques et en déduire une équation d'état. Suivant la statistique utilisée (bosonique, fermionique ou classique) nous allons obtenir des équations d'état différentes.

2.4.1 Grandeurs thermodynamiques

Pour un nombre d'occupation $\bar{n}_\lambda$ et une fonction de partition ζ_λ données, on obtient directement

$$\boxed{N = \sum_\lambda \bar{n}_\lambda, \quad E = \sum_\lambda \bar{n}_\lambda \varepsilon_\lambda, \quad \text{et} \quad J = -k_B T \sum_\lambda \ln \zeta_\lambda.} \tag{2.39}$$

Notons qu'ici, on se place à la limite thermodynamique où les fluctuations sont négligeables et donc les quantités calculées qui sont sous la forme de valeurs moyennes calculées dans l'ensemble grand-canonique correspondent en fait aux grandeurs thermodynamiques associées.

Cette remarque est essentielle puisque même si on adopte un point de vue canonique où le nombre de particules est fixé plutôt que le potentiel chimique, on peut quand même utiliser le formalisme grand-canonique pour effectuer plus simplement les calculs. A la limite thermodynamique, les deux résultats coïncident [6] et connaissant N, T et V on peut utiliser les relations (2.33) pour déterminer le potentiel chimique $\mu(T, V, N)$.

Les relations (2.33) ne prêtent pas bien à un calcul analytique. On va donc utiliser dans la suite une approximation continue pour remplacer ces sommes discrètes par des intégrales, par exemple sur l'énergie. Pour ce faire nous allons introduire la densité d'états en énergie du système.

2.4.2 Densité d'états

Lors du passage d'une somme discrète sur les états λ à une intégration sur les énergies ε, on doit faire intervenir la densité d'états en énergie $\rho(\varepsilon)$. Cette densité est définie comme :

$$\rho(\varepsilon) d\varepsilon = \text{nombre d'états d'énergie comprise entre } \varepsilon \text{ et } \varepsilon + d\varepsilon. \tag{2.40}$$

Dans la suite, nous utiliserons souvent le cas particulier d'une particule libre. Dans l'annexe B, nous avons déterminé la densité d'états en vecteur d'onde pour une particule libre sans spin à trois dimensions [7] :

$$\rho(\vec{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3}. \tag{2.41}$$

6. Les différents ensembles statistiques donnent les mêmes résultats pour les valeurs moyennes mais pas pour les autres quantités comme par exemple les fluctuations.

7. La densité d'états en impulsion s'écrit $\rho(\vec{p}) = \frac{V}{h^3}$.

Pour une particule libre, on a $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ et en utilisant la symétrie sphérique du problème :

$$\rho(\vec{k})\, d^3k = 4\pi\, \rho(k)\, k^2\, dk = \rho(\varepsilon) d\varepsilon, \tag{2.42}$$

on aboutit à la densité d'états à trois dimensions pour une particule libre :

$$\boxed{\rho(\varepsilon) = g\frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\sqrt{\varepsilon} = A\sqrt{\varepsilon},} \tag{2.43}$$

où l'on a ajouté un facteur $g = 2s+1$ pour prendre en compte la dégénérescence de spin ($g = 1$ pour des bosons de spin nul, $g = 2$ pour des fermions de spins 1/2, ...) et on a posé[8] $A = g\frac{V}{4\pi^2}(\frac{2m}{\hbar^2})^{\frac{3}{2}}$.

2.4.3 Retour sur les grandeurs thermodynamiques

A l'aide de la densité d'états, on peut en déduire l'expression des grandeurs thermodynamiques :
Le nombre de particules vaut :

$$\boxed{N = \sum_\lambda \bar{n}_\lambda \approx \int_0^\infty \rho(\varepsilon) f_(\varepsilon)\, d\varepsilon,} \tag{2.44}$$

où $f(\varepsilon)$ est la fonction continue associée au nombre d'occupation moyen qui diffère suivant la statistique. Dans la suite on introduit, pour les fermions, la distribution de Fermi-Dirac f_{FD} et, pour les bosons, la distribution de Bose-Einstein, f_{BE} :

$$\boxed{f_{\mathrm{FD}}(\varepsilon, T, \mu) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} \quad \text{et} \quad f_{\mathrm{BE}}(\varepsilon, T, \mu) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}-1}.} \tag{2.45}$$

Le passage de la somme discrète à l'intégrale sur les énergies est justifiée si un grand nombre d'états à une particule sont peuplés à la température considérée. Autrement dit, il faut que l'énergie thermique typique $k_B T$ soit grande devant l'espacement en énergie caractéristique des niveaux d'énergie. Pour des atomes dans une boîte les niveaux d'énergie ont une séparation en $V^{-2/3}$ et on voit qu'à température fixée, et pour des systèmes suffisamment grands, cette condition sera vérifiée.

8. attention : A est une fonction du volume.

L'énergie s'écrit :

$$\boxed{E = \int_0^\infty \rho(\varepsilon) f(\varepsilon)\, \varepsilon\, d\varepsilon.} \tag{2.46}$$

Pour finir, donnons l'expression du grand-potentiel à partir des dérivées duquel on déduit l'entropie et la pression :

$$J = k_B T \int_0^\infty \rho(\varepsilon) \ln(1 - f_{\mathrm{FD}}(\varepsilon)) d\varepsilon, \tag{2.47}$$

pour les fermions et

$$J = -k_B T \int_0^\infty \rho(\varepsilon) \ln(1 + f_{\mathrm{BE}}(\varepsilon)) d\varepsilon, \tag{2.48}$$

pour les bosons.

2.4.4 Equation d'état

À partir de ces résultats, on peut déterminer une équation d'état simple pour les gaz de particules identiques. Considérons tout d'abord le cas fermionique.

$$\begin{aligned} N &= \int_0^\infty \rho(\varepsilon) f_{\mathrm{FD}}(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= A\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} d\varepsilon \\ &= A\beta^{-3/2}\int_0^\infty \frac{u^{1/2} z e^u}{1+ze^u} du \\ &= A\beta^{-3/2}\sum_{n=1}^\infty (-1)^{n+1} z^n \int_0^\infty u^{1/2} e^{nu} du \\ &= A\beta^{-3/2}\Gamma(3/2) f_{3/2}(z), \end{aligned} \tag{2.49}$$

où les fonctions polylogarithme $f_{3/2}$ et $\Gamma(x)$ sont définies dans le formulaire. En reportant les valeurs de A et $\Gamma(3/2)$ on obtient

$$\boxed{n\lambda_{\mathrm{T}}^3 = f_{3/2}(z),} \tag{2.50}$$

où l'on a posé la quantité $z = e^{\beta\mu}$, qu'on appelle usuellement fugacité.

Le même calcul pour une statistique bosonique[9] donne

$$\boxed{n\lambda_{\mathrm{T}}^3 = g_{3/2}(z).} \tag{2.51}$$

2.5 Limite classique des gaz parfaits quantiques

2.5.1 Le gaz classique

On a vu que la distribution de Maxwell-Boltzmann correspond à la limite des statistiques de Bose-Einstein et Fermi-Dirac pour de faibles nombres d'occupation. Dans ce cas on a

$$\bar{n}_\lambda \approx e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} \ll 1. \tag{2.52}$$

Dans l'ensemble canonique la fonction de partition à une particule z_C s'écrit

$$z_C = \frac{V}{\lambda_{\mathrm{T}}^3} \tag{2.53}$$

Donc, le nombre moyen de particules, qu'on identifie à la limite thermodynamique au nombre de particules N s'écrit

$$N = \overline{N} = \sum_\lambda \bar{n}_\lambda = e^{\beta\mu} z_C = z z_C, \tag{2.54}$$

où l'on a introduit la fugacité $z = e^{\beta\mu}$. On pose aussi $n = N/V$ la densité particulaire et on a donc

$$\boxed{z = n\lambda_{\mathrm{T}}^3.} \tag{2.55}$$

A la limite classique, la fugacité s'identifie avec la densité dans l'espace des phases.
Revenons maintenant sur la condition $\bar{n}_\lambda \ll 1$. On peut l'écrire sous la forme $e^{\beta\varepsilon_\lambda} e^{-\beta\mu} \gg 1$. Or, $e^{\beta\varepsilon_\lambda} \geq e^{\beta\varepsilon_0}$. Donc l'hypothèse de faible occupation s'écrit $z \ll e^{\beta\varepsilon_0}$. Pour $\varepsilon_0 = 0$, on retiendra que le régime classique correspond à :

$$\boxed{z = n\lambda_{\mathrm{T}}^3 \ll 1.} \tag{2.56}$$

Le régime quantique apparaît donc pour les faibles températures ou les hautes densités. La condition (2.56) peut aussi se récrire sous la forme $d \gg \lambda_{\mathrm{T}}$ où d est la distance typique entre particules. Le régime classique correspond donc à des particules pour lesquelles la taille caractéristique du paquet d'onde associé est petit devant la distance typique entre particules.

9. Ce calcul n'est valable que s'il n'y a pas de phénomène de condensation de Bose-Einstein, lequel phénomène sera expliquée au chapitre sur le gaz de Bose

2.5.2 Limite classique des gaz quantiques

D'après (2.56), la limite classique correspond aux petites valeurs de z. Au premier ordre, les fonctions $f_{3/2}(z)$ et $g_{3/2}(z)$ vérifient :

$$g_{3/2}(z) \approx f_{3/2}(z) \approx z. \tag{2.57}$$

On retrouve bien la limite classique.

Bibliographie

- Physique statistique. Diu, Guthmann, Lederer, Roulet.
- Cours de Claude Cohen-Tannoudji au Collège de France. Année 1997-1998. Cours II.
- Statistical Mechanics, K. Huang
- Statistical Physics I. Toda, Kubo et Saitô.

Divertissement

Statistiques quantiques et bilan détaillé

Dans ce complément on souhaite retrouver la forme des distributions de Bose-Einstein et Fermi-Dirac à l'aide d'une méthode qui fait intervenir explicitement le postulat de symétrisation. L'idée de la méthode[10] consiste à dire qu'à l'équilibre, en moyenne, les événements où une paire de particules dans un état $|r\rangle \otimes |r'\rangle$ effectue une transition vers l'état $|s\rangle \otimes |s'\rangle$ sont aussi nombreux que ceux qui effectue la transition inverse. On impose aussi la conservation de l'énergie dans ces processus soit $\varepsilon_r + \varepsilon'_r = \varepsilon_s + \varepsilon'_s$ où les ε_i sont les énergies des états à une particule $|i\rangle$. Les processus à l'origine de ces transitions peuvent être par exemple des collisions élastiques dans un gaz.
L'état initial symétrisé est décrit par la donnée des nombres d'occupations des états à une particule : $|i\rangle = |..., n_r, ..., n_{r'}, ..., n_s, ...n_{s'}, ...\rangle$. Après une transition l'état final symétrisé s'écrit donc : $|f\rangle = |..., n_r - 1, ..., n_{r'} - 1, ..., n_s + 1, ...n_{s'} + 1, ...\rangle$.

On considère tout d'abord le cas bosonique. En utilisant les résultats de l'appendice A on peut écrire les états initiaux et finaux symétrisés en fonction de leur version non symétrisé comme

$$|i\rangle = \frac{\frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_\sigma \hat{P}_\sigma |i\rangle_{\mathrm{NS}}}{\sqrt{n_1! \cdots n_r! \cdots n_{r'}! \cdots n_s! \cdots n_{s'}! \cdots}} \tag{2.58}$$

10. voir le livre de Toda cité en bibliographie, section 3.1.4

$$|f\rangle = \frac{\frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{\sigma'}\hat{P}_{\sigma'}|i\rangle_{\rm NS}}{\sqrt{\cdots(n_r-1)!\cdots(n_{r'}-1)!\cdots(n_s+1)!\cdots(n_{s'}+1)!\cdots}} \tag{2.59}$$

On considère que le couplage entre les deux états est réalisé par un opérateur de la forme : $\hat{V} = \sum_{k<\ell}\hat{v}(k,l)$ où la somme est effectuée sur toutes les paires et l'opérateur $\hat{v}(k,l)$ est un opérateur à deux particules qui agit sur les particules k et ℓ. L'élément de matrice $w = \langle i|\hat{v}(1,2)|f\rangle$ s'écrit

$$w = \frac{\sqrt{n_r\, n_{r'}\,(n_s+1)\,(n_{s'}+1)}}{n_1!\cdots n_r! n_{r'}!(n_s+1)!(n_{s'}+1)!\cdots}\frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{\sigma}\sum_{\sigma'}\langle f|\hat{P}_{\sigma'}\hat{v}\hat{P}_{\sigma}|i\rangle_{\rm NS}. \tag{2.60}$$

La double somme sur les permutations comporte $N!^2$ termes mais l'opérateur $\hat{v}(1,2)$ ne couple que les particules 1 et 2. Ainsi on peut compter les permutations qui donnent une contribution non nulle et identique. Par exemple, pour la somme sur σ' il va y avoir $(n_s+1)(n'_s+1)(N-2)!$ termes de la bonne forme ; et pour la somme sur σ il va y avoir $n_1!\cdots n_r! n_{r'}! n_s! n_{s'}!\cdots$ termes qui laissent le ket de la bonne forme. On en déduit

$$w = \frac{(N-2)!}{N!}\sqrt{n_r\, n_{r'}\,(n_s+1)\,(n_{s'}+1)}\times \\ \left(\langle s\, s'|v|r\, r'\rangle + \langle s'\, s|v|r\, r'\rangle + \langle s'\, s|v|r'\, r\rangle + \langle s\, s'|v|r'\, r\rangle\right). \tag{2.61}$$

Comme les particules sont identiques, tous les termes du type $\langle i|\hat{v}(k,l)|f\rangle$ sont identiques et donc $\langle i|V|f\rangle = \frac{N(N-1)}{2}w$ où $\frac{N(N-1)}{2}$ correspond au nombre de paires de N particules. Enfin, comme a priori $\langle s\, s'|v|r\, r'\rangle = \langle s'\, s|v|r'\, r\rangle$ on a donc

$$\langle i|V|f\rangle = \sqrt{n_r\, n_{r'}\,(n_s+1)\,(n_{s'}+1)}\left(\langle s\, s'|v|r\, r'\rangle + \langle s'\, s|v|r\, r'\rangle\right). \tag{2.62}$$

Dans la suite, on suppose que la probabilité de transition est proportionnelle à $|\langle i|\hat{V}|f\rangle|^2$. On considère un ensemble de systèmes identiques à celui décrit précédemment et on étudie les valeurs moyennes sur cet ensemble. On suppose que le nombre moyens de transitions $|r\rangle\otimes|r'\rangle \to |s\rangle\otimes|s'\rangle$ est égal au nombre moyen de transitions $|s\rangle\otimes|s'\rangle \to |r\rangle\otimes|r'\rangle$. Le taux de collisions de la forme $r\, r' \to s\, s'$ est donc proportionnel à $(1+\langle n_s\rangle)(1+\langle n_{s'}\rangle)\langle n_r\rangle\langle n_{r'}\rangle$. Un commentaire s'impose sur les expressions des taux de collisions. On trouve que le taux de collisions est comme attendu proportionnel au nombre de particules dans l'état de départ. On trouve aussi qu'il est proportionnel aux nombres de particules +1 dans l'état d'arrivée. Cet effet non classique est la signature de l'analogue de l'émission stimulée qu'on appelle souvent phénomène d'amplification bosonique et qui est absent pour les fermions. D'autre part, le taux de collisions du type $s\, s' \to r\, r'$ est proportionnel à $(1+\langle n_r\rangle)(1+\langle n_{r'}\rangle)\langle n_s\rangle\langle n_{s'}\rangle$. Par symétrie le coefficient de proportionnalité est identique et donc on a

$$\frac{\langle n_s\rangle}{1+\langle n_s\rangle}\frac{\langle n_{s'}\rangle}{1+\langle n_{s'}\rangle} = \frac{\langle n_r\rangle}{1+\langle n_r\rangle}\frac{\langle n_{r'}\rangle}{1+\langle n_{r'}\rangle}. \tag{2.63}$$

Le nombre moyen de particules dans l'état i est une fonction de l'énergie ε_i de cet état . Donc on a

$$\frac{\langle n_i\rangle}{1+\langle n_i\rangle} = f(\varepsilon_i) \tag{2.64}$$

On en déduit pour 4 états donnés que

$$\ln(f(\varepsilon_1)) + \ln(f(\varepsilon_2)) = \ln(f(\varepsilon_3)) + \ln(f(\varepsilon_4)) \tag{2.65}$$

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon_3 + \varepsilon_4 \tag{2.66}$$

Ceci prouve que $\ln(f)$ est une fonction affine de ε_i. On en déduit ensuite que

$$\langle n_i\rangle = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}-1} \tag{2.67}$$

ce qui nous donne la forme de la distribution de Bose. Un calcul tout à fait similaire (mais plus simple) pour des fermions [11] permet de retrouver la distribution de Fermi.

11. On pourra montrer que la probabilité de transition est proportionnelle à $n_r\, n_{r'}\,(n_s-1)\,(n_{s'}-1)$

3 Gaz de Fermi

Dans ce chapitre, on étudie les propriétés d'un gaz parfait de fermions. Pour des températures élevées on a vu qu'un gaz de fermions pouvait être décrit par la statistique de Boltzmann. Ici, on se concentre sur le cas de la température nulle et des basses températures.

3.1 Généralités

3.1.1 Position du problème

On considère un ensemble de fermions identiques et on suppose les interactions négligeables. On étudie donc un gaz de particules indépendantes et on va utiliser les résultats du chapitre précédent. On étudiera le cas d'un gaz à trois dimensions uniforme. Les résultats pour les autres cas se dérivent de la même façon en prenant la densité d'états appropriée. L'hypothèse de gaz parfait est une hypothèse qui n'est pas facile à vérifier expérimentalement car les effets de statistiques sont importants à basse température où les densités des phases étudiées peuvent être élevées. Notons que le problème d'un ensemble de fermions en interaction est un problème de physique à N corps particulièrement difficile et non soluble dans le cas général. Enfin, nous considérerons des systèmes de grande taille pour lesquels on peut appliquer la limite thermodynamique.

3.1.2 Rappels

Pour un gaz de fermions indépendants décrit dans le cadre de l'ensemble grand-canonique, le nombre moyen d'occupation $\bar{n}_\lambda$ de l'état λ est donné par la distribution de Fermi-Dirac :

$$\bar{n}_\lambda = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} + 1}. \tag{3.1}$$

Ce nombre moyen est compris entre 0 et 1. Le potentiel chimique μ est déterminé par $\overline{N} = \sum_\lambda \bar{n}_\lambda$. Pour un gaz de fermions, il peut prendre une valeur quelconque.
Enfin, à la limite thermodynamique, on va remplacer la somme sur les états λ par une intégration sur les énergies. Pour ce faire, on introduit la fonction de Fermi-Dirac $f_{\mathrm{FD}}(\varepsilon, T, \mu)$ qui décrit le taux d'occupation d'un état d'énergie ε donné :

$$f_{\mathrm{FD}}(\varepsilon, T, \mu) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1}. \tag{3.2}$$

A l'aide de la densité d'états $\rho(\varepsilon)$, on peut en déduire l'expression des grandeurs thermodynamiques :
Le nombre de particules vaut

$$\boxed{N = \sum_\lambda \bar{n}_\lambda \approx \int_0^\infty \rho(\varepsilon) f_{\mathrm{FD}}(\varepsilon)\, d\varepsilon.} \tag{3.3}$$

L'énergie s'écrit

$$\boxed{E = \int_0^\infty \rho(\varepsilon) f_{\mathrm{FD}}(\varepsilon)\, \varepsilon\, d\varepsilon.} \tag{3.4}$$

Le grand-potentiel vaut

$$\begin{aligned} J &= -k_B T \int_0^\infty \rho(\varepsilon) \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}) d\varepsilon \\ &= k_B T \int_0^\infty \rho(\varepsilon) \ln(1 - f_{\mathrm{FD}}(\varepsilon)) d\varepsilon. \end{aligned} \tag{3.5}$$

3.2 Gaz de Fermi à température nulle

3.2.1 Energie de Fermi

A température nulle, la fonction $f_{\mathrm{FD}}(\varepsilon)$ est une fonction "marche d'escalier" qui vaut 1 si $\varepsilon < \mu$ et 0 sinon. Le remplissage des niveaux d'énergie est donc simple. On dispose g fermions par niveau d'énergie en partant de l'état fondamental et en allant vers les énergies croissantes.
Dans cette situation, on peut calculer explicitement les propriétés du système. On prend dans la suite l'exemple du gaz uniforme et la densité d'état (2.43).
Le nombre de particules vaut :

$$N = \int_0^\mu d\varepsilon \rho(\varepsilon) = A \int_0^\mu d\varepsilon \sqrt{\varepsilon} = \frac{2A}{3} \mu^{3/2}. \tag{3.6}$$

Le potentiel chimique à température nulle est appelée énergie de Fermi et noté ε_F :

$$\boxed{\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{g} \frac{N}{V} \right)^{2/3}.} \tag{3.7}$$

On remarquera que l'énergie de Fermi ne dépend que de la densité N/V. C'est une quantité intensive. A partir de cette quantité, on définit aussi la température de Fermi T_F et le vecteur d'onde de Fermi $\vec{k}_F$ par :

$$\boxed{k_B T_F = \varepsilon_F \qquad \text{et} \qquad \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \varepsilon_F.} \tag{3.8}$$

La température de Fermi peut être utilisée pour vérifier l'approximation de température nulle. Elle sera correcte si la température du système est très inférieure à la température de Fermi. Dans la section suivante, on réalisera des développements à basse température pour aller plus loin que l'approximation de température nulle et le paramètre du développement sera justement T/T_F. D'autre part, tous les états occupés à température nulle ont un vecteur d'onde de norme inférieure à celle du vecteur d'onde de Fermi.

3.2.2 Equation d'état

Toujours à température nulle, on peut calculer l'énergie du système :

$$\boxed{E(T=0) = \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\ \varepsilon\ \rho(\varepsilon) = \frac{2}{5} A \varepsilon_F^{5/2} = \frac{3}{5} N k_B T_F.} \tag{3.9}$$

La pression se calcule à partir de $p = -\frac{\partial J}{\partial V}\big|_{T,\mu}$ et on a une expression simple en fonction de l'énergie qui est vraie même à température non-nulle :

$$p = \frac{2E}{3V}. \tag{3.10}$$

En effet, on a :

$$\begin{aligned} J &= -k_B T \int_0^\infty \rho(\varepsilon)\ \ln(1+e^{-\beta(\varepsilon-\mu)})\, d\varepsilon \\ &= -A k_B T \left(\left[\tfrac{2}{3}\, \varepsilon^{3/2}\ \ln(1+e^{-\beta(\varepsilon-\mu)})\right]_0^\infty + \int_0^\infty \tfrac{2}{3}\, \varepsilon^{3/2}\, \beta \tfrac{1}{1+e^{\beta(\varepsilon-\mu)}}\, d\varepsilon \right) \\ &= -\tfrac{2}{3} A \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} \tfrac{1}{1+e^{\beta(\varepsilon-\mu)}} \\ &= -\tfrac{2}{3} E. \end{aligned} \tag{3.11}$$

Or, pour un corps pur, $\frac{\partial E}{\partial V}\big|_{T,\mu} = \frac{E}{V}$ et on trouve donc la relation (3.10). On remarque de plus qu'à température nulle la pression ne s'annule pas. C'est une signature du principe de Pauli qui créé une "répulsion effective" entre les fermions.

Enfin, l'équation d'état d'un gaz de fermions à température nulle prend la forme suivante [1] :

$$p(N,V,T=0) = \frac{4}{15}\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{4\pi^2}{g}\right)^{2/3}\left(\frac{3N}{2V}\right)^{5/3}. \tag{3.12}$$

3.2.3 Ordres de grandeurs

L'intérêt principal de l'étude des gaz de fermions à basse température est pour l'application en physique du solide. En effet, pour les métaux, les énergies de Fermi sont dans la gamme de 1 à 10 eV soit des températures de Fermi de l'ordre de $10^4 - 10^5$ K. Ainsi, la température ambiante est bien plus faible que la température de Fermi et le modèle à basse température est un modèle utile. En astrophysique, les naines blanches sont des étoiles à des température de l'ordre de 10^7 K, mais la température de Fermi associée au gaz d'électrons est de l'ordre de 10^9 K. Le modèle basse température est donc pertinent aussi dans ce cas [2].

Enfin, les gaz quantiques d'atomes ultrafroids atteignent des températures dans la gamme de la centaine de nanokelvins. Néanmoins, les faibles densités de ces systèmes donnent de faibles valeurs de la température de Fermi et les expériences sont au mieux dans le régime $T/T_F = 0.1 - 0.2$.

3.3 Développement à basse température

Pour aller plus loin que l'approximation de température nulle nous allons effectuer un développement des grandeurs physiques en puissance de T/T_F. Ce développement est notamment motivé par le fait qu'avec le modèle de température nulle, les dérivées par rapport à la température sont bien sûr nulles. L'entropie et la capacité calorifique sont donc nulles. Ce développement va donc permettre entre autres de déterminer le premier ordre non-nul de ces deux quantités.

3.3.1 Principe

Lorsqu'on se place à température non-nulle mais faible devant T_F la courbe de $f_{\mathrm{FD}}(\varepsilon)$ passe d'une marche d'escalier à une courbe variant plus doucement autour de μ comme représenté sur la figure 3.1. La largeur typique de la zone de variation pour aller de $f_{\mathrm{FD}}(\varepsilon) = 1$ à $f_{\mathrm{FD}}(\varepsilon) = 0$ est de l'ordre de $k_B T$. Ainsi,

1. Ici c'est l'équation d'état canonique qui relie p à N, V.
2. Dans les cas des naines blanches, il faut néanmoins prendre aussi en compte le fait que les électrons sont relativisites.

en prenant aussi en compte le principe de Pauli, on se convainc que seules les particules dans des états proches de μ vont participer à la définition des propriétés du système. Les particules dans des états d'énergie plus faibles que μ de plusieurs k_BT ne peuvent pas être excitées : l'énergie thermique ne leur permet d'aller que vers des états déjà occupés et le principe de Pauli interdit de tels processus. De même, les particules d'énergie autour du potentiel chimique peuvent être excitées mais seulement vers des états d'énergie proche de μ. L'objet de la suite est donc de développer les intégrales du type (3.3), (3.4) et (3.5) autour de leur valeur à $T = 0$ en prenant en compte les considérations précédentes.

3.3.2 Intermède mathématique

Toutes les intégrales que l'on souhaite calculer sont de la forme [3] :

$$g(T,\mu) = \int_0^\infty d\varepsilon\, f_{\mathrm{FD}}(\varepsilon)\, u(\varepsilon), \tag{3.13}$$

où u est une fonction continue et dérivable sur le domaine d'intégration. A la limite thermodynamique, on a fixé le fondamental à une énergie nulle, donc dans un premier temps on peut étendre la borne d'intégration inférieure de 0 vers -∞, la fonction $u(\varepsilon)$ étant nulle sur l'intervalle ajouté. On définit ensuite Δg l'écart à la valeur de g à température nulle :

$$g(T,\mu) = g(0,\mu) + \Delta g(T,\mu). \tag{3.14}$$

Explicitons Δg :

$$\begin{aligned} \Delta g(T,\mu) &= g(T,\mu) - g(0,\mu) \\ &= \textstyle\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon\, f_{\mathrm{FD}}(\varepsilon)\, u(\varepsilon) - \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon\, u(\varepsilon) \\ &= \textstyle\int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon\, (f_{\mathrm{FD}}(\varepsilon) - 1)\, u(\varepsilon) + \int_{\mu}^{\infty} d\varepsilon\, f_{\mathrm{FD}}(\varepsilon)\, u(\varepsilon). \end{aligned} \tag{3.15}$$

On remarque sur cette expression que les états occupés d'énergie plus grande que μ (terme de droite) jouent un rôle similaire aux états vides d'énergie inférieure à μ dont le nombre d'occupation moyen est donné par $(1 - f_{\mathrm{FD}}(\varepsilon))$.

3. Le grand potentiel donné à l'équation (3.5) n'est pas explicitement sous cette forme mais on peut obtenir la forme désirée par une intégration par parties.

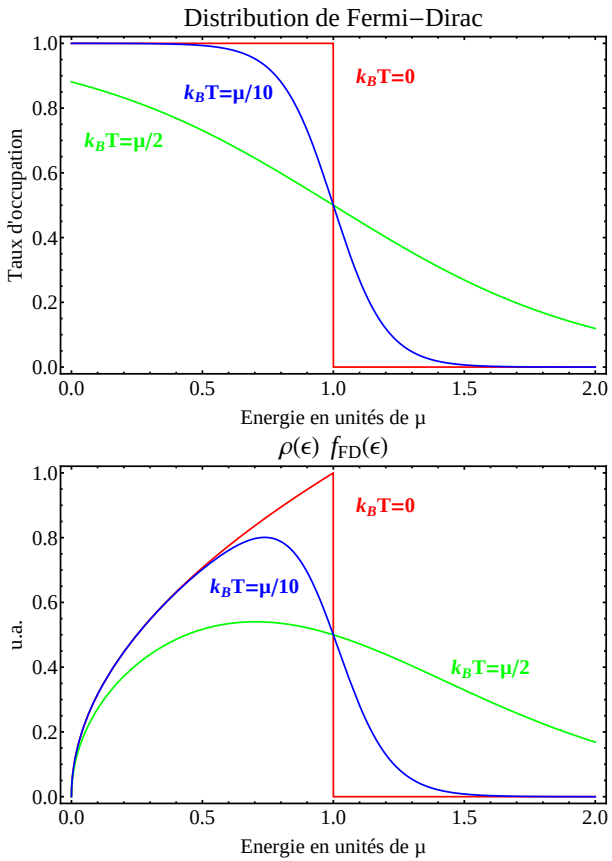

Figure 3.1 – A gauche, distribution de Fermi-Dirac pour différentes températures. A droite, la même chose multipliée par une densité d'état en $\sqrt{\varepsilon}$.

Ensuite, on réalise un changement de variable : $x = \beta(\varepsilon - \mu)$:

$$\begin{aligned} &\Delta g(T,\mu) \\ &= k_BT \left[\textstyle\int_{-\infty}^{0} dx \left(\frac{1}{e^x+1} - 1 \right) u(\mu + xk_BT) \ + \int_0^\infty dx \frac{1}{e^x+1}\, u(\mu + xk_BT) \right] \\ &= k_BT \left[- \textstyle\int_0^\infty dx\, \frac{1}{e^x+1} u(\mu - xk_BT) \ + \int_0^\infty dx \frac{1}{e^x+1}\, u(\mu + xk_BT) \right] \\ &= k_BT \textstyle\int_0^\infty dx\, \frac{1}{e^x+1} \left[-u(\mu - xk_BT) + u(\mu + xk_BT) \right]. \end{aligned} \tag{3.16}$$

Or, on a expliqué précédemment que seuls les états d'énergie proches de μ contribuent aux propriétés du système. Il est donc justifié de faire un développement de u autour de μ. Ce développement sera correct si la densité d'états varie peu sur un intervalle d'énergie de quelques k_BT autour de μ. On obtient, au premier ordre en k_BT :

$$u(\mu + xk_BT) - u(\mu - xk_BT) = 2xk_BT\frac{\partial u}{\partial \mu}. \tag{3.17}$$

Or, on a :

$$\int_0^\infty \frac{x\,dx}{1+e^x} = \frac{\pi^2}{12}. \tag{3.18}$$

Finalement, on obtient la formule suivante correspondant au début du développement dit de Sommerfeld :

$$\boxed{g(T,\mu) = g(0,\mu) + \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2\frac{\partial u}{\partial \varepsilon}(\mu).} \tag{3.19}$$

On prendra garde dans la suite au fait que le terme $g(0,\mu)$ est certes le terme correspondant à la température nulle mais pour une valeur du potentiel chimique μ donnée qui n'est pas égale à l'énergie de Fermi. Autrement dit, $g(0,\mu) \neq g(0,\varepsilon_F)$.

Enfin, si nécessaire, ce développement peut être poussé aux ordres suivants (voir bibliographie).

3.3.3 Détermination des grandeurs thermodynamiques

Grâce à cette formule on peut calculer à l'ordre suivant les grandeurs thermodynamiques pertinentes.
Le nombre de particules, en remarquant que dans ce cas $u(\varepsilon) = A\sqrt{\varepsilon}$, s'écrit :

$$N = \frac{2A}{3}\mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2\frac{A}{2}\frac{1}{\sqrt{\mu}}. \tag{3.20}$$

De cette formule, on peut extraire le potentiel chimique en posant $\mu = \varepsilon_F(1 + \alpha T^2)$ et en identifiant les termes en T^2 dans (3.20) :

$$\boxed{\mu = \varepsilon_F\left(1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right).} \tag{3.21}$$

De même que pour le nombre de particules, on déduit l'énergie :

$$E = \frac{3}{5}Nk_BT_F\left(1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right). \tag{3.22}$$

Cette expression permet de trouver la chaleur spécifique à volume et nombre de particules constants :

$$\boxed{c_V = \frac{1}{N}\frac{\partial E}{\partial T}\bigg|_{N,V} = k_B\frac{\pi^2}{2}\frac{T}{T_F}.} \tag{3.23}$$

La dépendance linéaire en température est un résultat essentiel car elle permet de vérifier que la capacité calorifique s'annule bien à température nulle comme attendu en thermodynamique. Alors que pour un gaz parfait dans l'approximation de Boltzmann on a $c_V \propto k_B$.

On peut interpréter le résultat (3.23) assez simplement en reprenant les arguments de la section 3.3.1. En effet, les particules qui contribuent à la capacité calorifique sont celles situées dans une gamme d'énergie de taille k_BT autour de μ. Il y en a donc approximativement une quantité NT/T_F. Chacune peut être excitée d'une quantité d'énergie de l'ordre de k_BT soit donc une variation d'énergie $\Delta E = Nk_BT^2/T_F$ ce qui donne l'ordre de grandeur de c_V.

Avec cette méthode, on peut aussi calculer le grand-potentiel, l'entropie, l'énergie libre, la pression,... et les exprimer soit en fonction des variables canoniques soit des variables grand-canoniques. A titre d'exercice, le lecteur pourra déterminer l'équation d'état du gaz parfait :

$$p = p(T=0)\left(1 + \frac{5\pi^2m^2k_B^2T^2}{3\hbar^4}\left(\frac{g}{6\pi^2}\frac{V}{N}\right)^{4/3}\right). \tag{3.24}$$

3.3.4 Domaine de validité

Ce développement est valable dans la limite $T/T_F \ll 1$. Nous avons vu que cette limite est applicable dans plusieurs situations physiques réelles. Dans la suite, nous montrerons que T_F est du même ordre que la température qui permet de considérer des systèmes avec de faibles nombres d'occupation et donc dans la limite de Boltzmann. Remarquons aussi que T_F est une fonction croissante de la densité. Donc, à une température donnée, l'hypothèse de basse température est d'autant plus vraie que la densité est élevée.

Bibliographie

- Physique statistique. Diu, Guthmann, Lederer, Roulet. Chapitre VI.
- Physique statistique. Partie 1. Landau. Chapitre V.
- Physique statistique. Cours de l'Ecole Polytechnique. Hermann

Divertissement

Utilisation des fonctions polylogarithme

Dans ce chapitre nous n'avons pas utilisé les fonctions polylogarithme introduite au chapitre précédent. A partir de leur développement asymptotique on peut obtenir les mêmes résultats sans utiliser le développement de Sommerfeld.

A titre d'exercice on peut retrouver l'expression de N (3.20) en utilisant l'équation (2.50) et le développement asymptotique pour $z \approx 1$ suivant :

$$f_{3/2}(z) \approx \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left((\ln(z))^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} \frac{1}{\sqrt{\ln(z)}} \right). \tag{3.25}$$

4 Gaz de Bose

Dans ce chapitre, on étudie les propriétés d'un gaz parfait de bosons. À basse température, les effets de statistique provoquent une transition de phase appelée condensation de Bose-Einstein. Dans un condensat de Bose-Einstein, un nombre macroscopique de particules occupent l'état fondamental du hamiltonien à une particule.

4.1 Généralités

4.1.1 Position du problème

On considère un gaz parfait de bosons de spin s et de masse m non-nulle. On s'intéresse au régime basse température où les effets de statistiques quantiques modifient l'état du système par rapport à celui prédit par la statistique de Boltzmann.

4.1.2 Distribution de Bose-Einstein

Pour un gaz de bosons indépendants décrit dans l'ensemble grand-canonique, le nombre moyen d'occupation $\bar{n}_\lambda$ de l'état λ est donné par la distribution de Bose-Einstein :

$$\bar{n}_\lambda = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} - 1}. \tag{4.1}$$

Ce nombre moyen peut prendre une valeur positive quelconque. Le potentiel chimique est donc borné par :

$$\mu \leqslant \varepsilon_0, \tag{4.2}$$

où ε_0 est l'énergie de l'état fondamental.

On introduit la fonction de Bose-Einstein $f_{\mathrm{BE}}(\varepsilon, T, \mu)$:

$$\boxed{f_{\mathrm{BE}}(\varepsilon, T, \mu) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1}.} \tag{4.3}$$

Cette fonction est représentée sur la figure 4.1. On constate que lorsque l'on abaisse la température à μ fixé, l'aire sous la courbe diminue jusqu'à s'annuler. Ainsi, le nombre de particules va tendre aussi vers zéro [1]. Donc, à potentiel chimique fixé, un refroidissement du système provoque simplement un échange de particules au profit du réservoir de particules. La question que l'on va se

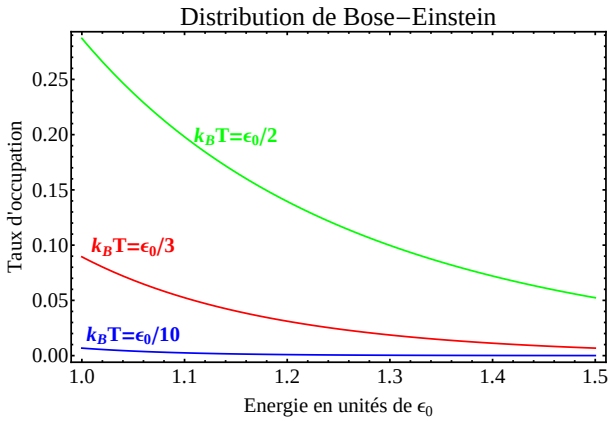

Figure 4.1 – Distribution de Bose-Einstein pour $\mu = \varepsilon_0/2$.

poser dans la suite est donc de savoir ce qu'il se passe lorsqu'on fixe le nombre de particules plutôt que le potentiel chimique.

4.1.3 Contrainte sur le potentiel chimique

Lorsqu'on se place à la limite thermodynamique, si on applique les mêmes méthodes que pour le gaz de fermions, on a :

$$\begin{cases} N &= \displaystyle\int_0^\infty \rho(\varepsilon)\, f_{\mathrm{BE}}(\varepsilon, T, \mu)\, d\varepsilon \\ \mu &< \varepsilon_0. \end{cases} \tag{4.4}$$

La contrainte sur le potentiel chimique est essentielle. En effet, suivant la forme de la densité d'états $\rho(\varepsilon)$, il est possible que cette contrainte donne une bonne supérieure à l'intégrale de la formule (4.4). Ainsi, il semble possible d'avoir un nombre de particules suffisamment grand pour que l'égalité de (4.4) ne soit plus respectée. Dans ce cas, il faut faire un traitement particulier lors du passage à la limite thermodynamique qui fera l'objet de la deuxième section de ce chapitre.

1. Le nombre de particules est donné par l'intégration de la fonction de Bose-Einstein multipliée par la densité d'états.

4.1.4 Température critique

Dans cette partie, on veut déterminer pour quels paramètres la condition pour laquelle le système d'équations (4.4) n'a pas de solution. Pour une densité fixée, on peut en déduire une température critique en-dessous de laquelle le traitement précédent n'est plus valable. On traite l'exemple d'un gaz uniforme à trois dimensions. Pour simplifier, on fixe l'énergie de l'état fondamental à 0. Et on prend une dégénérescence de spin $g = 1$. On a donc

$$\left\{ \begin{array}{rcl} N & = & \displaystyle\int_0^\infty A\,\sqrt{\varepsilon}\,\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}-1}\,d\varepsilon \\ \mu & < & 0. \end{array} \right. \tag{4.5}$$

On introduit la fugacité $z = e^{\beta\mu}$ et on pose $x = \beta\varepsilon$

$$\left\{ \begin{array}{rcl} N & = & \displaystyle A\,\beta^{-\frac{3}{2}}\int_0^\infty \sqrt{x}\,\frac{1}{z^{-1}\,e^x-1}\,dx \\ 0 & \leqslant & z < 1. \end{array} \right. \tag{4.6}$$

Or, on a

$$\int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{z^{-1}\,e^x-1}\,dx = \Gamma(3/2)\;g_{3/2}(z), \tag{4.7}$$

où $\Gamma(y) = \int_0^\infty x^{y-1}\;e^{-x}\;dx$ et $g_\ell(z) = \sum_{k=1}^\infty \frac{z^k}{k^\ell}$. Or, $\Gamma(3/2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$. Ainsi, en notant que $A = \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}$ et en introduisant la longueur d'onde de de Broglie : $\lambda_T = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_BT}}$, on obtient

$$\left\{ \begin{array}{rcl} \dfrac{N}{V}\lambda_T^3 & = & g_{3/2}(z) \\ 0 & \leq & z < 1. \end{array} \right. \tag{4.8}$$

On appelle densité dans l'espace des phases la quantité $\frac{N}{V}\lambda_T^3$. C'est une quantité sans dimension qui caractérise le gaz. Étudions maintenant la fonction $g_{3/2}(z)$. Sa courbe est représentée sur la figure 4.2. C'est une fonction monotone sur l'intervalle $[0, 1[$. Sa valeur maximale vaut $g_{3/2}(1) = \zeta(3/2) \approx 2.612$. On en conclut que, sur cet exemple, la densité dans l'espace des phases est bornée supérieurement par la valeur $\zeta(3/2)$. Si cette densité dans l'espace des phases

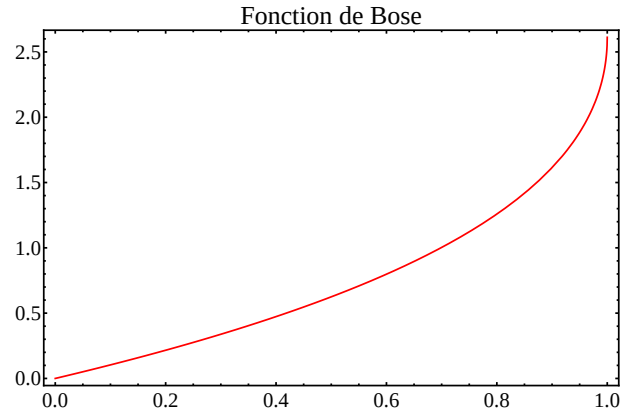

Figure 4.2 – Allure de la fonction $g_{3/2}$.

est plus grande, il est clair que le traitement que l'on vient de faire est inapproprié.

A partir de cette densité dans l'espace des phases critique, on introduit à $\frac{N}{V}$ fixé une température critique T_c donnée par :

$$\boxed{k_BT_c = \frac{2\pi\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V\zeta(3/2)}\right)^{\frac{2}{3}}.} \tag{4.9}$$

De même, à température et volume fixés, on introduit le nombre de particules critique :

$$\boxed{N_c = V\zeta(3/2)\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}.} \tag{4.10}$$

Si la densité dans l'espace des phases n'excède pas la valeur critique, on peut traiter le gaz de bosons de la même façon qu'on avait traité le gaz de fermions au chapitre précédent et on a, pour une densité d'état $\rho(\varepsilon)$,

$$\boxed{N = \int_0^\infty \rho(\varepsilon) f_{\mathrm{BE}}(\varepsilon)\;d\varepsilon,} \tag{4.11}$$

$$\boxed{E = \int_0^\infty \rho(\varepsilon) f_{\mathrm{BE}}(\varepsilon)\;\varepsilon\;d\varepsilon,} \tag{4.12}$$

$$\boxed{J = -k_B T \int_0^\infty \rho(\varepsilon) \ln(1 + f_{\mathrm{BE}}(\varepsilon)) d\varepsilon.} \tag{4.13}$$

4.2 Condensation de Bose-Einstein

4.2.1 Principe

Lorsque la densité dans l'espace des phases dépasse la valeur critique, le phénomène de condensation de Bose-Einstein apparaît. Le nombre d'atomes calculé avec le passage à la limite continue étant borné supérieurement, cela implique que ce passage à la limite continue est incorrect et que certains états sont plus peuplés que ce que prédit ce calcul. Or, le nombre d'occupation d'un état est donné par la distribution de Bose-Einstein qui est une fonction décroissante de l'énergie. Il est donc naturel de penser que c'est dans les états de basse énergie que la population est plus importante. Nous allons voir que la condensation de Bose-Einstein correspond au fait qu'il y a une occupation macroscopique de l'état fondamental du système et uniquement de cet état fondamental. D'un point de vue plus formel, on constate que lorsque $z \to 1$ on ne peut pas passer de la somme discrète à l'intégrale puisque l'intégrande de l'équation (4.6) diverge pour $x \to 0$.

L'allure du diagramme de phase ainsi obtenu est représenté sur la figure 4.3.

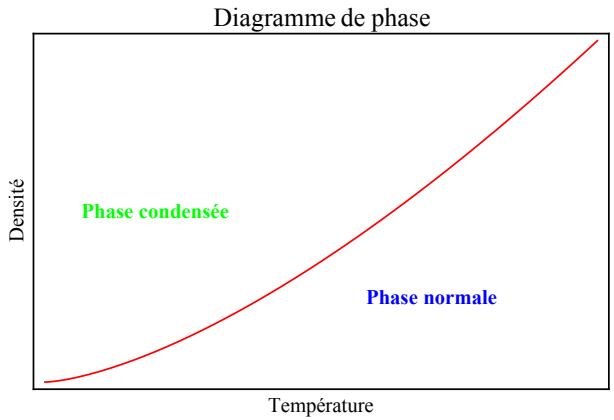

Figure 4.3 – Diagramme de phase illustrant la condensation de Bose-Einstein.

4.2.2 Occupation macroscopique de l'état fondamental

On se place dans le régime où la densité dans l'espace des phases est plus grande que la valeur critique. Le potentiel chimique du système doit toujours vérifier $\mu < 0$. On a pris l'état fondamental d'énergie nulle et sa population N_0 s'écrit donc :

$$N_0 = \bar{n}_0 = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} = \frac{z}{1 - z}. \tag{4.14}$$

Donc, à température fixée, lorsque la fugacité tend vers 1, il est possible que la population de l'état fondamental prenne une valeur macroscopique. C'est le phénomène de condensation de Bose-Einstein où une quantité macroscopique de particules occupent l'état fondamental du système. [2]

4.2.3 Occupation des autres états

Le nombre d'occupation moyen est une fonction décroissante de l'énergie. Donc, pour montrer que seul le fondamental a une occupation macroscopique, il suffit de vérifier que ce n'est pas le cas pour le premier état excité. Le nombre moyen d'occupation de cet état s'écrit :

$$\bar{n}_1 = \frac{1}{z^{-1} e^{\beta\varepsilon_1} - 1}. \tag{4.15}$$

Or, on a $0 \leqslant z < 1$, donc :

$$\bar{n}_1 < \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_1} - 1} < \frac{1}{\beta\varepsilon_1}. \tag{4.16}$$

Or, par exemple, les énergies propres d'une particule dans une boîte de volume V sont de la forme : $\varepsilon \propto \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{V^{2/3}}$. Or, comme on a $T < T_c$, on en déduit que $\beta\varepsilon_1 > \frac{\hbar^2}{2mk_B T_c} \frac{1}{V^{2/3}} \approx N^{-2/3}$. Pour des systèmes macroscopiques on a bien $N^{2/3} \ll N \approx N_0$. Donc la population des états autres que l'état fondamental tend vers 0 à la limite thermodynamique et ainsi seul l'état fondamental est occupé de façon macroscopique.

2. On remarque que pour avoir condensation il faut que le potentiel chimique tende vers 0 et que la température aussi. Cependant, ces limites donnent a priori une forme indéterminée pour la valeur limite de z. Pour avoir condensation, il faut que $z \to 1$ et donc que la température "décroisse moins vite que le potentiel chimique" sachant que l'on raisonne à N fixé (voir le divertissement à la fin de ce chapitre).

4.2.4 Rôle de la statistique

On peut remarquer que si l'énergie thermique k_BT est faible devant l'écart en énergie entre le fondamental et le premier état excité, alors on attend de façon triviale une occupation macroscopique de l'état fondamental. On s'attend à ce que cet effet arrive pour une température de l'ordre de la température de dégénérescence T_D telle que $k_BT_D \approx \frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{V^{2/3}}$. Or, on a vu que la température critique donnée en (4.9) est de l'ordre de $k_BT_c = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{N^{2/3}}{V^{2/3}}$. Pour $N \gg 1$, on constate donc que $T_D \ll T_c$. La condensation de Bose-Einstein n'est pas donc pas un effet de remplissage simple comme on pourrait l'avoir en raisonnant avec une statistique classique de Maxwell-Boltzmann. Il est important de comprendre que le phénomène d'amplification bosonique qui favorise les états pour lesquels les bosons sont regroupés dans le même état quantique est à l'origine de la condensation de Bose-Einstein qui apparaît à des températures bien supérieures à celles attendues avec un raisonnement classique. Cet effet d'amplification bosonique, lié au postulat de symétrisation, est implicitement contenu dans la distribution de Bose-Einstein.

4.3 Description de la phase condensée

4.3.1 Nombre de particules condensées

On se place dans le régime où il y a une phase condensée. Comme l'état fondamental est macroscopiquement occupé il est clair qu'il faut traiter son cas à part. Ainsi, avant de passer à la limite thermodynamique, on décompose la somme sur les états λ (voir chapitre sur les fermions) en un terme correspondant aux N_0 particules dans l'état fondamental et une somme sur tous les autres états. Tous les autres états n'étant pas occupés macroscopiquement, il est licite lors du passage à la limite thermodynamique de transformer cette somme discrète en une intégrale comme nous l'avons déjà fait pour une phase non condensée. Enfin, si N_0 est macroscopique, alors le potentiel chimique est quasiment nul, et c'est cette valeur nulle qu'on doit utiliser pour la distribution de Bose-Einstein appliquée aux états excités. En résumé, on a donc [3] :

$$\left\{\begin{array}{rcl} N & = & N_0 + \displaystyle\int_0^\infty \rho(\varepsilon) f_{\mathrm{BE}}(\varepsilon, \mu = 0) d\varepsilon \\ \mu & = & 0. \end{array}\right. \tag{4.17}$$

3. Il est légitime de commencer l'intégration en $\varepsilon = 0$ puisque le terme en $\rho(\varepsilon) f_{\mathrm{BE}}(\varepsilon)$ dans l'intégrale contribue peu à la valeur totale de l'intégrale pour les faibles valeurs de ε.

On remarque sur cette expression que lorsque l'on abaisse la température à N et V fixé, alors la valeur de l'intégrale diminue et donc le nombre de particules condensées augmente. Illustrons cette dépendance sur l'exemple du gaz uniforme 3D. Dans ce cas, on a :

$$\begin{array}{rcl} N & = & N_0 + A \displaystyle\int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon \\ & = & N_0 + \dfrac{V}{\lambda_{\mathrm{T}}^3} \zeta(3/2) \\ & = & N_0 + N \left(\dfrac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}} \end{array} \tag{4.18}$$

On en déduit le nombre de particules condensées :

$$\boxed{N_0 = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}\right]} \tag{4.19}$$

L'allure des courbes donnant la fraction condensée, N_0/N et le potentiel chimique [4] en fonction de la température est représentée sur la figure 4.4.

4.3.2 Autres grandeurs thermodynamiques

On considère toujours l'exemple du gaz uniforme 3D. Les particules dans l'état fondamental ne contribuent pas à l'énergie totale du système puisqu'on a supposé nulle l'énergie de l'état fondamental [5]. Donc on a

$$\begin{array}{rcl} E & = & 0 + A \displaystyle\int_0^\infty \frac{\varepsilon\sqrt{\varepsilon}}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon \\ & = & A\beta^{-5/2} \displaystyle\int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^x - 1} dx. \end{array} \tag{4.20}$$

On introduit $\Gamma(5/2) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}$ et $\zeta(5/2) = 1.341$ et on obtient :

$$\boxed{E = Nk_BT \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \frac{\Gamma(5/2)\zeta(5/2)}{\Gamma(3/2)\zeta(3/2)}.} \tag{4.21}$$

4. Le calcul du potentiel chimique au-dessus de la température critique n'est pas fait dans ces notes, on peut le trouver dans les ouvrages cités en bibliographie.

5. De même, l'entropie associée à la fraction condensée est nulle elle aussi.

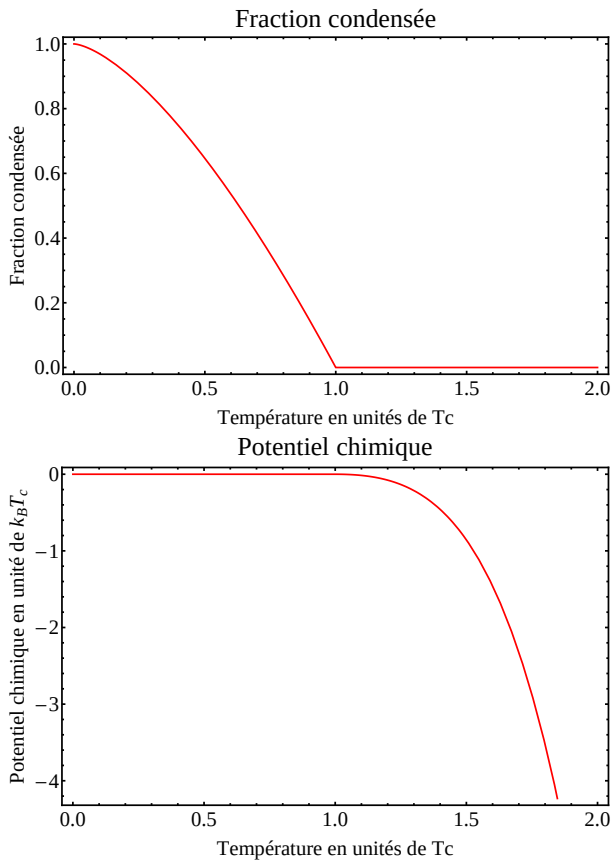

FIGURE 4.4 – Potentiel chimique et fraction condensée en fonction de la température.

De l'expression précédente de l'énergie on en déduit la chaleur spécifique :

$$\boxed{c_V = k_B \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \frac{5}{2} \frac{\Gamma(5/2)\zeta(5/2)}{\Gamma(3/2)\zeta(3/2)}} \tag{4.22}$$

Enfin, on a toujours $p = \frac{2E}{3V}$, et en introduisant la longueur d'onde de de Broglie, on obtient :

$$\boxed{\frac{p\,\lambda_{\mathrm{T}}^3}{k_B T} = \zeta(5/2),} \tag{4.23}$$

que l'on peut aussi écrire sous la forme :

$$\frac{p}{n k_B T} = \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}. \tag{4.24}$$

On remarque sur l'équation (4.23) que la pression est seulement une fonction de la température et est indépendante du volume et du nombre de particules [6].

4.3.3 Discussion

Dans cette partie, on fait quelques remarques pour insister sur les particularités de la condensation de Bose-Einstein.

- La phase condensée correspond à un objet quantique qui peut être de taille macroscopique. Dans le cas uniforme, l'extension spatiale de la phase condensée est simplement la taille de la boîte.
- La condensation de Bose-Einstein est à l'origine des phénomènes de superfluidité de l'hélium liquide et de supraconductivité (les paires de Cooper forment des molécules bosoniques). Néanmoins une description de ces phénomènes nécessite de prendre en compte les interactions entre les particules.
- La condensation a aussi été réalisée expérimentalement pour des systèmes d'atomes ou de molécules froids, des photons dans une cavité optique et des systèmes de polaritons dans des cavités semiconductrices, on dans des matériaux magnétiques (condensation de magnons ou triplons). Le phénomène de condensation de Bose-Einstein est aussi pertinent en physique des hautes énergies comme par exemple dans les étoiles à neutrons.
- La condensation de Bose-Einstein, explicitée ici dans le cas uniforme 3D, n'est pas un phénomène général. Dès que l'on ajoute un potentiel extérieur ou que l'on change la dimensionnalité du système les résultats peuvent être modifiés. Ainsi, si l'intégrale donnant le nombre d'atomes n'est pas bornée supérieurement on peut avoir un gaz de bosons avec un grande densité dans l'espace des phases mais sans présence d'une fraction condensée. La discussion détaillée des différents cas sort du cadre de ce cours, mais on verra quelques exemples en travaux dirigés.

6. Ceci est lié au fait que la pression est une quantité intensive et qu'ici le potentiel chimique est fixé à μ=0.

– La condensation de Bose-Einstein est une transition de phase. On trouvera dans la bibliographie une description thermodynamique de cette transition de phase. On pourra retenir ici que lors de cette transition toutes les grandeurs thermodynamiques sont continues et que les deux phases coexistent sans séparation spatiale.

Bibliographie

– Physique statistique. Diu, Guthmann, Lederer, Roulet. Chapitre VI.
– Introduction to statistical physics. K. Huang
– Statistical physics. K. Huang
– Physique statistique. Cours de l'Ecole Polytechnique. C. Hermann

Divertissements

Potentiel chimique du gaz de Bose autour de T_c

Pour calculer le potentiel chimique d'un gaz de Bose autour de la température critique on utilise le développement asymptotique de la fonction $g_{3/2}$ pour $z \approx 1$:

$$g_{3/2}(z) \approx \zeta(3/2) - 2\sqrt{\pi}\sqrt{-\ln(z)}. \tag{4.25}$$

On développe le calcul pour obtenir :

$$\begin{aligned} n\lambda_{\mathrm{T}}^3 &= \zeta(3/2) - 2\sqrt{\pi}\sqrt{-\ln(z)} \\ \beta\mu &= -\left(\frac{\zeta(3/2) - n\lambda_{\mathrm{T}}^3}{2\sqrt{\pi}}\right)^2 \\ \mu &= -\frac{(\zeta(3/2))^2}{4\pi} k_B T_c \left(\frac{T_c}{T}\right)^3 \left(\left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}} - 1\right)^2, \end{aligned} \tag{4.26}$$

où l'on a utilisé le fait que $\zeta(3/2) = n\lambda_{\mathrm{T}}^3 \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}$. Notons que la deuxième ligne du calcul permet de vérifier qu'à densité fixée, on a bien $\beta\mu \to 0$ et donc $z \to 1$ lorsque la température tend vers T_c comme discuté dans le texte.

Pression des gaz quantiques

On compare sur la figure 4.5 l'allure de la pression dans le régime quantique pour le gaz de Bose (formule (4.24)), le gaz de Fermi (formules (3.10) et (3.22))

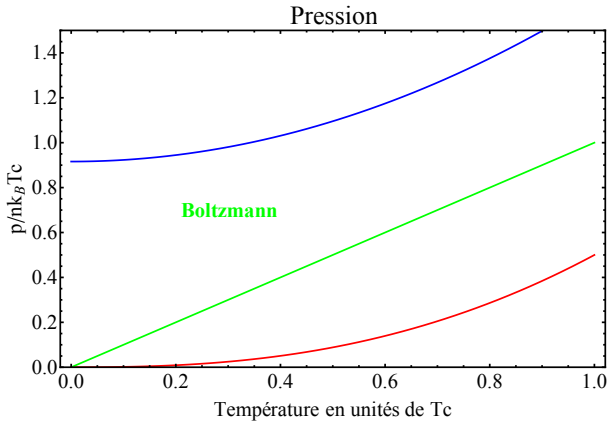

Figure 4.5 – Allure de la pression pour les trois statistiques étudiées.

et la pression donnée dans l'approximation de Boltzmann. La pression pour le gaz de bosons est plus faible que pour le gaz classique et tend vers 0 à température nulle. La pression pour le gaz de fermions est plus élevée et tend vers une valeur finie à température nulle. Ces modifications par rapport au cas classique sont uniquement dues aux effets de statistique. C'est la nature bosonique ou fermionique des particules qui modifie l'état du système. Dans ce modèle de gaz parfait, il n'y a pas d'interaction. Les effets de statistiques créent donc ce que l'on peut considérer comme une interaction effective entre les particules.

Les différentes températures caractéristiques

Dans les parties précédentes on a effectué des développements avec diverses températures caractéristiques (T_F, T_c). Nous souhaitons ici les comparer entre elles et les relier au critère pour la limite classique $z \ll 1$.

On raisonne sur les températures et donc a N/V fixé et on prend $g = 1$ pour toutes les distributions. La limite $z \ll 1$ s'écrit en terme de température

$$k_B T \gg \frac{\hbar^2}{2m} 4\pi \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \tag{4.27}$$

Et on a vu dans les chapitres précédents que :

$$\begin{aligned} k_B T_c &= \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4\pi}{(\zeta(3/2))^{2/3}} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \\ k_B T_F &= \frac{\hbar^2}{2m} (6\pi^2)^{2/3} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} . \end{aligned} \tag{4.28}$$

Toutes les quantités étudiées sont donc identiques à un facteur numérique près [7]. On en conclut que pour un gaz de bosons ou de fermions à densité fixée, le régime quantique apparaît dans la même gamme de température et que l'ordre de grandeur de cette température est la même que celle qui correspond à la fin de la validité de l'approximation classique de Maxwell-Boltzmann.

7. Ce résultat est attendu par des arguments dimensionnels : toutes les énergies doivent être de la forme $\frac{\hbar^2}{mV^{2/3}}$. On s'attend de plus à ce que les résultats à la limite thermodynamique ne dépendent que du rapport N/V et donc on doit aussi avoir un résultat proportionnel à $N^{2/3}$.

5 Gaz de photons

Le gaz de photons est un exemple de gaz quantique décrit par la statistique de Bose-Einstein. L'étude de ces gaz permet de déduire les propriétés du rayonnement émis par un corps noir. C'est l'étude de ce rayonnement qui a amené Planck à postuler en 1900 l'existence d'échanges quantifiés entre la matière et le rayonnement.

5.1 Généralités

5.1.1 Le photon

Le photon est la particule liée à l'interaction électromagnétique. C'est une particule de masse nulle qui se propage à la vitesse de la lumière dans le vide. Les relations de Planck-Einstein donnent le lien entre impulsion, fréquence et énergie d'un photon :

$$\boxed{\vec{p} = \hbar\vec{k} \quad \text{et} \quad \varepsilon = \hbar\omega \quad \text{et donc} \quad \varepsilon = pc.} \tag{5.1}$$

Le photon a un spin 1 mais ne possède que deux projections de ce spin associées à deux états de polarisation orthogonaux [1].

Les photons n'ont aucune interaction entre eux. Un gaz de photons est donc un exemple pratique de gaz parfait de bosons sans approximation.

5.1.2 Rayonnement du corps noir

Un corps noir est une cavité fermée de volume V contenant un gaz de photons en équilibre thermique avec un thermostat à la température T. Dans ce système les atomes de la paroi émettent un rayonnement électromagnétique qui dépend uniquement de la température de cette paroi. Le spectre de ce rayonnement est continu. Sa répartition spectrale est donnée par la loi de Planck que nous allons établir ici [2]. Les photons étant sans interaction la thermalisation du gaz est assurée via la paroi qui joue le rôle effectif d'un thermostat à la température T.

Dans ce problème, les parois émettent et absorbent continûment des photons ; le nombre de photons n'est donc pas conservé.

1. De façon générale les particules de masse nulle et spin S n'ont pas $2S+1$ projections du spin mais seulement 2.

2. En pratique, on peut réaliser une petite ouverture dans la cavité pour observer le rayonnement qui en sort.

5.2 Établissement de la loi de Planck

5.2.1 Densité d'états individuels

Pour déterminer la densité d'états on considère une boîte cubique de volume $V = L^3$. On prend des conditions aux limites périodiques et on considère des ondes planes progressives monochromatiques qui s'écrivent en notation complexe $\vec{E}(\vec{r},t) = \vec{E}_0 \exp(i(\vec{k}.\vec{r} - \omega t))$ avec $k = |\vec{k}| = \omega/c$. Les conditions limites imposent une quantification de $\vec{k}$ telle que :

$$k_x = n_x \frac{2\pi}{L} \quad k_y = n_y \frac{2\pi}{L} \quad k_z = n_z \frac{2\pi}{L} \tag{5.2}$$

avec les n_i entiers relatifs [3]. D'autre part, pour chaque k on a deux états de polarisations possibles. Donc un état quelconque du champ électromagnétique est une superposition linéaire de modes définis par les valeurs possibles des projections de $\vec{k}$ et de la polarisation.

Estimons le nombre de modes pour lesquels le vecteur d'onde $\vec{k}$ a un module compris entre k et $k + dk$:

$$\rho(k)dk = 2 \times \frac{V}{(2\pi)^3} \times 4\pi k^2 dk = \frac{V}{\pi^2} k^2 dk. \tag{5.3}$$

Le facteur 2 correspond au fait que pour chaque valeur de $\vec{k}$ il y a 2 états de polarisations possibles, le terme $\frac{V}{(2\pi)^3}$ est la normalisation usuelle et le terme $4\pi k^2 dk$ correspond à l'élément de volume obtenu en considérant la symétrie sphérique du système.

Avec le changement de variable $\omega = kc$ on déduit la densité d'états en pulsation :

$$\boxed{\rho(\omega) = \frac{V}{\pi^2 c^3}\omega^2} \tag{5.4}$$

puis la densité d'états en énergie :

$$\boxed{\rho(\varepsilon) = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3}\,\varepsilon^2.} \tag{5.5}$$

3. Le cas où les trois entiers sont nuls donne ω=0, champ uniforme et indépendant du temps. On exclut ce cas dans la suite (il est de toutes façons non présent pour des conditions aux limites strictes).

5.2.2 Statistique des photons

Le gaz de photons est donc un système avec un volume et une température fixés mais avec un nombre de particules non fixé. Le nombre de particules est une variable interne du système qui s'ajuste pour obtenir l'équilibre thermodynamique. Pour un système à T et V fixé, l'équilibre thermodynamique est atteint pour $\frac{\partial F}{\partial N}|_{T,V} = 0$. Ceci donne directement $\mu = 0$. Un gaz de photons possède donc un potentiel chimique nul.

Ensuite, les photons étant des bosons, on applique la statistique de Bose-Einstein pour un potentiel chimique nul et on a donc [4]

$$\boxed{\bar{n}(\omega, T) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}.} \tag{5.6}$$

Signalons que l'on n'a pas justifié ici l'emploi de la distribution de Bose-Einstein que l'on avait dérivée du formalisme grand-canonique. En fait, on peut refaire le même raisonnement que celui vu en licence (voir le livre de Diu cité en bibliographie) pour déterminer la loi de probabilité et on aboutit à une probabilité P_ℓ d'avoir un état microscopique ℓ d'énergie E_ℓ donnée par $P_\ell \propto e^{-\beta E_\ell}$. Ceci redonne bien une distribution grand-canonique de potentiel chimique nul. C'est aussi la même loi de probabilité que dans l'ensemble canonique même si le nombre de particules n'est pas fixé. Dans ce cas particulier, ensemble canonique et grand-canonique coïncident.

5.2.3 Loi de Planck

La loi de Planck qu'on cherche à déterminer donne la densité spectrale d'énergie $u(\omega, T)$ dans le corps noir. Or, $u(\omega, T)d\omega$ est la densité d'énergie électromagnétique (c'est-à-dire une énergie par unité de volume) située dans la bande de pulsation $[\omega, \omega + d\omega]$. L'unité de $u(\omega, T)$ est donc le W.m^{-3} s^2.

On se place désormais à la limite thermodynamique et on considère donc des systèmes suffisamment grands pour permettre le passage d'une somme discrète sur les énergies à une somme continue. En pratique, cette approximation est correcte si $T \gg T_0 = \frac{\hbar c}{k_B L}$. Pour $L = 1$ cm, on trouve $T_0 \approx 1K$ et l'approximation est donc bien justifiée.

On peut calculer $u(\omega, T)d\omega$ en remarquant que c'est l'énergie par unité de volume d'un photon de pulsation ω multipliée par $dN(\omega, T)$ le nombre de photons dont la pulsation est comprise entre ω et $\omega + d\omega$. On peut se permettre de parler de nombre de photons car on est à la limite thermodynamique. Ce nombre est simplement donné par $dN(\omega, \beta) = \bar{n}(\omega, \beta)\rho(\omega)d\omega$. On déduit finalement la loi de Planck :

$$\boxed{u(\omega, \beta) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}} \tag{5.7}$$

5.3 Propriétés du rayonnement du corps noir

5.3.1 Courbe de la loi de Planck

La courbe de la loi de Planck est représentée sur la figure 5.1. On constate que l'énergie totale (aire sous la courbe) augmente fortement avec la température (loi de Stefan-Boltzmann) et que la position du maximum se déplace vers les grandes fréquences lorsque l'on augmente la température (Loi de Wien).

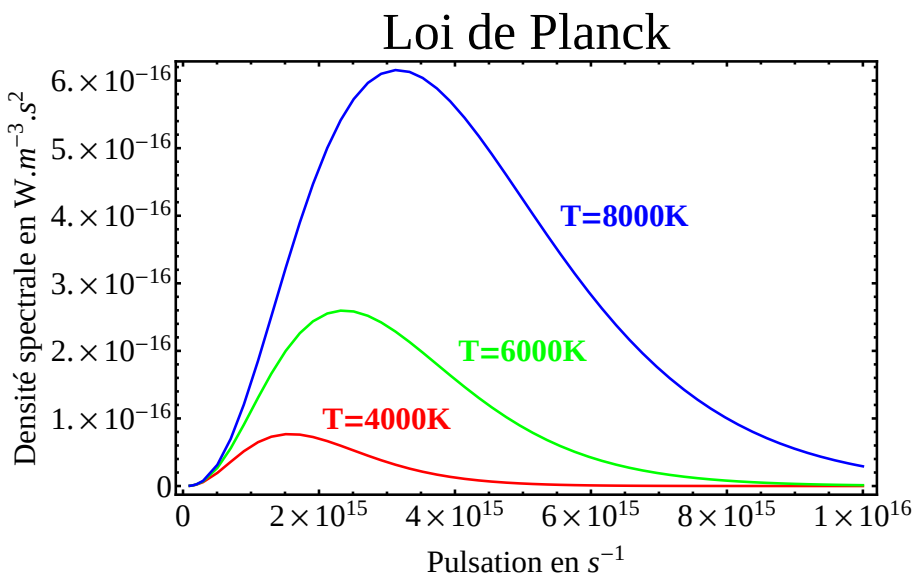

Figure 5.1 – Loi de Planck pour trois températures différentes. Le spectre visible correspond approximativement à la gamme 2-5 10^{15} s^{-1}

.

A partir de la formule (5.7) on montre que la pulsation ω_m pour laquelle la

4. ce nombre diverge pour $\omega = 0$ mais on a exclu ce cas dans le calcul de la densité d'états.

densité spectrale est maximale évolue linéairement avec la température [5] :

$$\omega_m = 2.821\frac{k_B T}{\hbar} \qquad \text{ou encore} \qquad \lambda_m = 0.199\frac{2\pi\hbar c}{k_B T} \tag{5.8}$$

Pour terminer nous donnons quelques ordres de grandeurs dans le tableau suivant :

T(K)	λ_m	exemple
300	10 μm	température ambiante
3000	1 μm	lampe à incandescence
6000	500 nm	surface du Soleil

Ces résultats correspondent à ce qu'on attend : à température ambiante le rayonnement est dans l'infrarouge lointain, les lampes à incandescence n'émettent pas maximalement dans le visible ce qui explique leur faible rendement lumineux et le soleil émet lui une lumière correspondant à la lumière visible.

5.3.2 Limites hautes et basses fréquences

Dans la limite basse fréquence ($\hbar\omega \ll k_B T$) on obtient la formule classique de Rayleigh-Jeans [6] :

$$\boxed{u(\omega, T) = \frac{k_B T}{\pi^2 c^3}\omega^2 \qquad \hbar\omega \ll k_B T} \tag{5.9}$$

A haute fréquence ($\hbar\omega \gg k_B T$) on obtient une décroissance exponentielle :

$$\boxed{u(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\omega^3 e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \qquad \hbar\omega \gg k_B T} \tag{5.10}$$

5.3.3 Grandeurs thermodynamiques

A partir de la loi de Planck on peut calculer toutes les grandeurs thermodynamiques souhaitées. Remarquons tout d'abord que dans le cas d'un gaz de photon la variance du système est inhabituelle. Par exemple, parmi les variables grand-canoniques usuelles (μ, V et T), le potentiel chimique n'est plus à considérer puisqu'il est nul. Les fonctions thermodynamiques seront donc exprimées en fonction de T et V. De plus, l'équation d'état $f(p, V, T) = 0$ ne peut comporter explicitement le volume puisque c'est la seule variable extensive du problème. On en déduit donc que l'équation d'état s'écrira sous la forme $p(T)$.

L'énergie totale est calculée de la façon suivante :

$$E(T, V) = V\int_0^\infty u(\omega, T)d\omega \tag{5.11}$$

En isolant les quantités physiques :

$$E(T, V) = \frac{\hbar V}{\pi^2 c^3}\left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^4 \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1}. \tag{5.12}$$

Or, $\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x-1} = \Gamma(4)\,\zeta(4) = 3!\,\frac{\pi^4}{90} = \frac{\pi^4}{15}$, et donc

$$\boxed{E(T, V) = \frac{\pi^2}{15}\frac{(k_B T)^4}{\hbar^3 c^3}V.} \tag{5.13}$$

On retrouve ainsi la forme de la loi Stefan-Boltzmann qui donne M la puissance émise par un corps noir par unité de surface. [7]

$$\boxed{M = \sigma T^4, \quad \text{avec}\,\sigma = \frac{\pi^2}{60}\frac{k_B^4}{\hbar^3 c^2} \quad \text{et} \quad \sigma = 5.67 \times 10^{-8}\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}} \tag{5.14}$$

On peut réécrire l'énergie avec le coefficient σ :

$$\boxed{E = \frac{4\,\sigma\,T^4\,V}{c}.} \tag{5.15}$$

On peut ensuite calculer le grand-potentiel J :

$$J = -k_B T\int_0^\infty d\varepsilon\rho(\varepsilon)\ln(1 + f_{\text{BE}}(\varepsilon, T, \mu = 0))$$

Une intégration par parties donne :

$$\boxed{J = -\frac{1}{3}E(T, V).} \tag{5.16}$$

5. On notera que l'on a pas $\omega_m = 2\pi c/\lambda_m$. La loi de Planck exprimée en longueur d'onde est $u(\lambda) = 8\pi hc/\lambda^5/(\exp(2\pi\beta\hbar c/\lambda) - 1)$.

6. Comme attendu la constante $\hbar$ n'intervient pas dans cette expression.

7. Pour retrouver ce résultat on peut démontrer géométriquement que l'énergie émise par unité de surface et par une unité de temps vaut $Ec/4V$. En effet, l'énergie du rayonnement émis pendant dt par l'élément de surface dS d'un trou dans les parois sous un angle θ par rapport à la normale de cet élément s'écrit : "énergie par unité de volume $\times$ volume du cylindre de section dS et de longueur $c\cos(\theta)\,dt$ $\times$ probabilité qu'un photon ait la bonne direction pour sortir par le trou " ; soit $E/V\,c\cos(\theta)\,dS\,dt\,d\Omega/4\pi$ avec $d\Omega = 2\pi\sin(\theta)d\theta$. On intègre ensuite suivant θ entre 0 et $\pi/2$ pour obtenir $EcdSdt/4V$.

On en déduit [8]

$$\boxed{pV = \frac{E}{3}, \qquad \text{et} \qquad S = \frac{4}{3}\frac{E}{T} \qquad \text{et} \qquad C = \frac{4E}{T}.} \tag{5.17}$$

On vérifie aussi que l'énergie libre vaut

$$\boxed{F = J} \tag{5.18}$$

comme attendu pour un système de potentiel chimique nul [9] : $J = F - \mu N$.

Enfin, on peut calculer le nombre de photons N du gaz. Encore une fois, ce nombre n'est pas fixé et on a donc N qui est une fonction de T et V :

$$\begin{aligned} N(T,V) &= \int \rho(\omega)\,\bar{n}(\omega)d\omega = \frac{V}{\pi^2(\beta\hbar c)^3}\int_0^\infty \frac{u^2}{e^u-1}du \\ &= \frac{V\Gamma(3)\zeta(3)}{\pi^2(\beta\hbar c)^3} \\ &\approx 2.404\frac{V(k_BT)^3}{\pi^2(\hbar c)^3} \end{aligned} \tag{5.19}$$

Pour fixer les ordres de grandeurs, on peut calculer la pression d'un gaz de photons à 300 K. On obtient p de l'ordre de 10^{-6} Pa, ce qui est donc très faible comparé à la pression atmosphérique. La densité de photons N/V est elle de l'ordre de 10^{14} m^{-3}.

5.4 Divertissements

5.4.1 Aspects historiques

C'est l'analyse du rayonnement du corps noir qui a amené Planck à postuler l'existence des quanta. Avant sa contribution, le modèle de Rayleigh-Jeans permettait de retrouver le comportement à haute température. On peut retrouver cette formule en considérant un ensemble d'oscillateurs harmoniques unidimensionnels indépendants et de même pulsation. En utilisant le théorème d'équipartition de l'énergie on obtient que chaque oscillateur contribue avec un terme k_BT, ce qui donne une densité spectrale $u(\omega,T) = \frac{k_BT}{V}\rho(\omega)$. En remplaçant $\rho(\omega)$ par son expression on obtient la formule souhaitée. Cette formule était nécessairement pas satisfaisante car elle présente une divergence pour les hautes fréquences communément appelée "catastrophe ultraviolette". La formule de Planck permet donc de corriger cette incohérence. L'autre limite pour les basses fréquences avait été déterminée empiriquement sans modélisation théorique.

5.4.2 Définition d'un corps noir

Un corps noir est un corps dont le pouvoir absorbant vaut 1. C'est-à-dire qu'il absorbe toute la puissance reçue. Néanmoins ce corps émet aussi un rayonnement. Pour des températures suffisamment faibles ce rayonnement n'est pas dans le domaine visible et le système apparaît donc comme noir.

Pour un corps noir à l'équilibre, la puissance reçue (liée à la densité d'énergie du gaz de photons) et la puissance rayonnée sont identiques. Ainsi une mesure de la puissance émise par unité de surface du corps noir donne accès aux propriétés du gaz de photons (via la loi de Stefan-Boltzmann).

5.4.3 Applications à l'astrophysique

Diagramme de Hertzsprung-Russel

L'étude du rayonnement des étoiles permet de déterminer de précieuses informations. Un diagramme de Hertzsprung-Russel représente la luminosité d'une étoile en fonction de la température associée à son spectre en supposant un modèle de corps noir [10]. Les différents types d'étoiles se situent en des points différents sur ce diagramme. On identifie notamment la séquence principale qui donne l'évolution (depuis le coin gauche supérieur jusqu'au coin droit inférieur) de certaines étoiles. A partir d'une mesure de la température on peut en déduire l'âge de l'étoile et en comparant la luminosité mesurée à la luminosité attendue on peut aussi calibrer l'atténuation du rayonnement entre l'étoile et l'observateur. Certaines étoiles subissent des modifications importantes et quittent la séquence principale au cours de leur vie pour se transformer par exemple en géantes très lumineuses.

8. Une façon plus physique de trouver cette expression de la pression est de considérer le transfert d'impulsion des photons sur une paroi. En effet, la pression est donnée par le flux de photons $\times$ le transfert d'impulsion par photon. On considère une paroi orthogonale à l'axe x. Le flux de photons d'impulsions comprises entre p et $p + dp$ arrivant avec un angle θ sur cette paroi vaut $c\cos(\theta)$. Le transfert d'impulsion vaut $2p\cos(\theta)$. On obtient donc $P = \frac{2}{h^3}\int_{p_x>0} d^3p\frac{2p\cos^2(\theta)}{e^{\beta pc}-1}$ ce qui donne le résultat attendu après intégration sur θ entre 0 et $\pi/2$.

9. C'est aussi une signature du fait que les fonctions de partition canonique et grand-canonique sont égales.

10. Une étoile ne représente pas forcément une réalisation du paradigme du corps noir mais en pratique les spectres sont souvent proches de ceux d'un corps noir idéal.

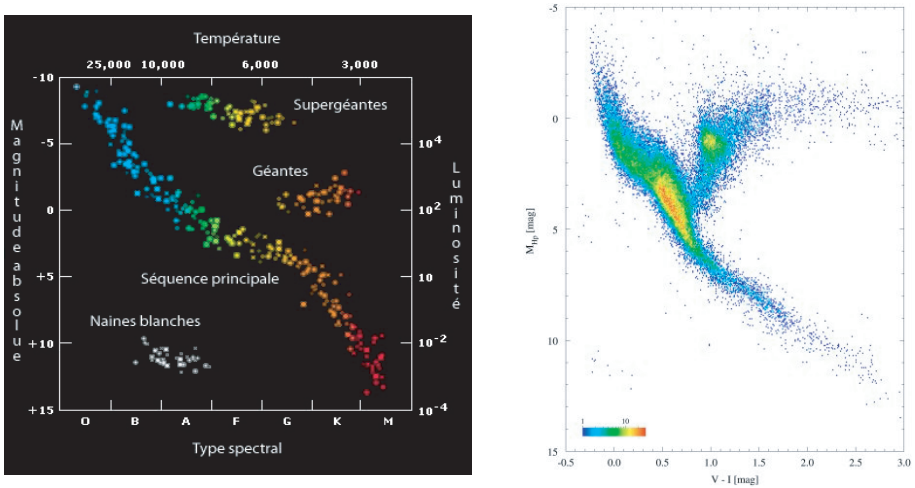

FIGURE 5.2 – Diagramme de Hertzsprung-Russel. A gauche, représentation schématique. A droite diagramme mesuré (*source : site de l'ESA*)

.

FOND DIFFUS COSMOLOGIQUE

Depuis le Big Bang l'univers subit une expansion et un refroidissement. Durant environ le premier million d'années, l'univers était constitué de photons, électrons et de petits noyaux atomiques à une très grande densité. La section efficace d'interaction des photons avec les autres particules était très élevée et les photons étaient donc piégés. Cependant, à chaque instant, le système de photons peut être décrit comme un système en équilibre à la température T. Pour une température d'environ 3000 K, les premiers atomes se sont formés, la section efficace a chuté et l'univers est devenu transparent aux photons. On parle de découplage de la matière et du rayonnement. A partir de cet instant, le nombre de photons est resté constant mais l'expansion de l'univers a fait diminuer la densité spectrale d'énergie tout en conservant une forme de loi de Planck. Depuis l'instant du découplage l'univers s'est dilaté d'environ un facteur 1000. Si on considère une expansion adiabatique, l'entropie doit être conservée et donc d'après les équations (5.15) et (5.17) le produit VT^3 doit rester constant. On attend donc une température d'environ 3K. Ce rayonnement appelé fond diffus cosmologique a été observé fortuitement pour la première fois par Penzias et Wilson en 1964 dans le domaine micro-ondes. Aujourd'hui de nombreuses études astrophysiques repose sur la caractérisation des très faibles variations spatiales de ce rayonnement (satellites COBE, WMAP, et PLANCK aujourd'hui).

5.4.4 PEUT-ON FAIRE UN CONDENSAT DE BOSE DE PHOTONS ?

Dans le cadre de la discussion précédente sur le gaz de photons associés à un corps noir il n'est pas possible d'obtenir un condensat de Bose-Einstein car le nombre de photons n'est pas conservé. Ainsi lorsque l'on abaisse la température le nombre de photons diminue jusqu'à disparaître sans former de condensat.

Il est aussi usuel de se demander si un laser constitue un condensat de photons puisque dans ce cas les photons sont émis dans le même mode du champ électromagnétique. Cependant un tel système est soumis à un pompage permanent et ne constitue pas un système à l'équilibre thermodynamique et il est donc délicat de parler de condensation dans ce cas.

En 2010, un groupe de l'université de Bonn a réalisé un condensat de photons mais dans une situation différente de celle du corps noir décrit précédemment (voir Nature 468 (2010)). Tout d'abord, les photons sont confinés dans une cavité optique et leur nombre est conservé. Ensuite les photons sont thermalisés via interaction avec un colorant. Enfin le piégeage dans la cavité donne une masse effective aux photons et donc un potentiel chimique. Dans ce cas, le condensat formé est décrit de la même façon qu'un condensat de particules massives.

5.4.5 BILAN DÉTAILLÉ

On veut dans ce paragraphe retrouver la distribution statistique des photons avec une méthode de bilan détaillé. On modélise les parois par un ensemble de système à deux niveaux : le fondamental $|0\rangle$ d'énergie E_0 et un état excité $|1\rangle$ d'énergie E_1. On note $\bar{n}$ le nombre moyen de photons dans le mode d'énergie $h\nu = E_1 - E_0$.

On considère les processus d'émission. La probabilité qu'un atome se désexcite est proportionnelle à $\bar{n} + 1$ comme attendu pour des bosons [11]. Si on a N_1 atomes dans l'état excité alors le taux de désexcitation va être proportionnel

11. On peut retrouver ce résultat de la même manière suivante : soit l'état initial $|i\rangle$ avec $n+1$ bosons dont n sont dans l'état $|a\rangle$ et 1 dans l'état $|b\rangle$. Le vecteur d'état correctement symétrisé associé à cette configuration possède donc $n+1$ termes et doit donc être normalisé par un terme en $1/\sqrt{n+1}$. L'état final $|f\rangle$ correspond à tous les bosons dans le même état et est donc naturellement symétrisé. Si on admet que la probabilité de transition est proportionnelle à un terme de la forme $|\langle i|v|f\rangle|^2$, alors ce nombre est le module carré de $n+1$ termes identiques. En n'oubliant pas le coefficient de normalisation pour $|i\rangle$ on obtient que la probabilité de transition est proportionnelle à $n+1$.

à $N_1(\bar{n}+1)$. Physiquement, le terme en $\bar{n}$ est associé à l'émission stimulée. L'autre terme correspond à l'émission spontanée.

De même, un atome va absorber des photons avec un taux proportionnel [12] au nombre de photons moyen $\bar{n}$ et au nombre d'atomes dans l'état fondamental N_0. Le coefficient de proportionnalité est le même que celui pour l'émission spontanée (voir le futur cours sur l'interaction lumière-matière.)

Si on considère que l'équilibre thermodynamique est atteint lorsque les taux d'absorption et d'émission se compensent, on a donc

$$N_1(\bar{n}+1) = N_0\bar{n}.$$

Comme le rapport des populations dans les deux états est donné par $N_1/N_0 = e^{-\beta h\nu}$, on déduit directement la loi de distribution pour les photons :

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\beta h\nu}-1}.$$

Bibliographie

- Physique statistique. Chapitre VI. Diu, Guthmann, Lederer, Roulet.
- Physique statistique. Partie 1. Landau. Chapitre V 63.
- Introduction to statistical physics. K. Huang
- Physique statistique. Cours de l'École Polytechnique. C. Hermann
- Mécanique quantique. Cours de l'École Polytechnique. JL. Basdevant et J. Dalibard.

12. Le même raisonnement que la note ci-dessus redonne bien le facteur n en remarquant que l'état final contient n termes.

6 Phonons dans les solides cristallins

Un des premiers grands succès de la physique quantique a été l'interprétation de l'évolution des chaleurs spécifiques des solides à basse température. En effet, avant les contributions de Einstein (1907), puis de Debye (1912), la modélisation des chaleurs spécifiques [1] était limitée à la théorie classique qui prévoit une valeur de $c_V = 3k_B$. Or, les résultats de la thermodynamique prédisent une annulation de cette chaleur spécifique inexpliquée jusqu'à la proposition des modèles quantiques. Dans ce chapitre, nous montrons que le comportement expérimental des chaleurs spécifiques en fonction de la température peut être bien décrit par un modèle faisant intervenir un gaz parfait de quasi-particules, les phonons, dont le comportement est décrit par une loi de Bose avec un potentiel chimique nul. Cette étude présente donc une très forte analogie avec les gaz de photons étudiés dans le chapitre précédent.

Dans un solide cristallin le réseau cristallin mais aussi les électrons de conduction du système peuvent contribuer à la chaleur spécifique. Dans ce chapitre on s'intéresse uniquement à la contribution des vibrations du réseau cristallin. Pour un métal, la chaleur spécifique d'un gaz d'électrons a été calculée aux chapitres précédents et possède une contribution linéaire en température. Cette contribution est négligeable devant celle du réseau cristallin à moins d'atteindre des températures très basses de l'ordre du Kelvin. L'étude faite ici se restreint donc aux matériaux isolants ou au conducteurs à suffisamment haute température.

6.1 Modèle classique

La description la plus simple du réseau cristallin d'un solide consiste à considérer qu'il est constitué d'un ensemble d'atomes individuels qui ressentent indépendamment les uns des autres une force de rappel vers leur position d'équilibre. Dans cette approximation, le théorème d'équipartition de l'énergie s'applique. Chaque oscillateur à trois dimensions va contribuer pour $3k_BT$ à l'énergie totale et si on suppose que le cristal possède N atomes alors l'énergie totale [2] vaudra $3Nk_BT$ et la chaleur spécifique sera donnée par la loi de Dulong et Petit :

$$\boxed{c_{V_{\text{classique}}} = 3k_B} \tag{6.1}$$

6.2 Modèle d'Einstein

6.2.1 Capacité calorifique

Dans le même esprit que précédemment le modèle d'Einstein considère un ensemble de N oscillateurs harmoniques à trois dimensions indépendants de même pulsation ω_E mais décrit par les résultats de la physique quantique :

$$E(n_x, n_y, n_z) = \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega_E \tag{6.2}$$

où $(n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{N}^3$. Le nombre d'oscillateurs étant fixé, on utilise l'ensemble canonique. De plus, les oscillateurs étant indépendants et les trois directions découplées, la fonction de partition canonique Z se factorise :

$$Z = \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+1/2)\beta\hbar\omega_E}\right)^{3N} = \left(\frac{e^{-\beta\hbar\omega_E/2}}{1-e^{-\beta\hbar\omega_E}}\right)^{3N} = \left(\frac{1}{2\sinh(\frac{\beta\hbar\omega_E}{2})}\right)^{3N}. \tag{6.3}$$

On en déduit l'énergie moyenne E :

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = 3N\hbar\omega_E\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_E}-1}\right) = \frac{3N\hbar\omega_E}{2}\coth(\beta\hbar\omega_E/2), \tag{6.4}$$

et la chaleur spécifique :

$$\begin{aligned} c_{V_{\text{Einstein}}} = \frac{1}{N}\frac{\partial E}{\partial T} &= 3k_B\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_BT}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_E/k_BT}}{(e^{\hbar\omega_E/k_BT}-1)^2} \\ &= 3k_B\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_BT}\right)^2 \frac{1}{4\sinh^2(\frac{\hbar\omega_E}{2k_BT})}. \end{aligned} \tag{6.5}$$

A haute température ($\hbar\omega_E \ll k_BT$) on retrouve le résultat classique $c_{\text{classique}} = 3k_B$.

Par contre, à basse température ($\hbar\omega_E \gg k_BT$) on trouve une décroissance exponentielle :

$$c_{V_{\text{Einstein}}} = 3k_B\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_BT}\right)^2 e^{-\hbar\omega_E/k_BT} \qquad (\hbar\omega_E \gg k_BT). \tag{6.6}$$

1. Dans toute la suite on note c_V la chaleur spécifique. C'est une quantité par particule. Son unité est le J.K^{-1}

2. Dans toute la suite on omettra de noter l'énergie du solide à température nulle lorsque tous les atomes sont immobiles. Cette énergie étant indépendante de la température elle ne contribue pas aux chaleurs spécifiques calculées qui nous intéressent ici.

La dépendance exponentielle est typique d'une loi d'Arrhénius. Elle est liée à la discrétisation des niveaux d'énergie. En effet, il faut fournir une énergie de l'ordre de $\hbar\omega_E$ non nulle pour passer de l'état fondamental au premier excité. Un calcul simple pour un modèle à deux niveaux redonne exactement le même résultat [3].

6.2.2 Notion de phonons

Pour obtenir le résultat précédent on propose ici d'introduire la notion de phonon qui est une quasi-particule associée aux excitations du réseau. Ces quasi-particules sont des bosons, leur nombre n'est pas conservé et sont donc très analogues aux photons.

Pour faire apparaître les phonons on peut remarquer que l'énergie moyenne déterminée à l'équation (6.4) peut se réécrire sous la forme :

$$E = 3N(\bar{n} + \frac{1}{2})\hbar\omega \qquad \text{avec} \qquad \bar{n} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \tag{6.7}$$

L'énergie est donc la somme sur les $3N$ modes de l'énergie moyenne d'un oscillateur harmonique de pulsation ω avec un nombre moyen d'occupation donné par la statistique de Bose-Einstein avec un potentiel chimique nul. Ce résultat est bien sûr analogue à ceux obtenus pour le gaz de photons au chapitre précédent.

6.3 Modèle de Debye

6.3.1 Les limites du modèle d'Einstein

Le modèle d'Einstein permet de trouver une annulation de la chaleur spécifique à basse température. Cependant, il est en désaccord avec les expériences où l'on observe une variation de la chaleur spécifique en T^3 qui s'annule donc moins vite que dans le cas du modèle d'Einstein. Tout d'abord, à partir de la remarque de la fin du paragraphe précédent on constate que l'idée que la plus faible excitation possible soit d'exciter un des atomes du réseau d'un quantum est fausse et il faut autoriser des excitations continues de plus faibles énergies. D'autre part, l'idée qu'un atome puisse vibrer seul sans se coupler aux atomes voisins est clairement une approximation très forte. Le modèle de Debye va prendre en compte des modes de vibrations de faible énergie et de grande longueur d'onde couplant tous les atomes du réseau.

3. On considère par exemple deux niveaux d'énergie 0 et $\hbar\omega$. La capacité calorifique s'écrit alors $c_V = \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega}+1)^2}$; ce qui redonne bien la même expression que (6.6) dans la limite haute température.

6.3.2 Quelques rappels de physique du solide

Considérons un cristal unidimensionnel comportant N atomes identiques et régulièrement espacés d'un pas a. On appelle $L = Na$ la longueur de la chaîne. On considère des conditions aux limites périodiques et on peut décomposer une excitation donnée sur une base des ondes progressives de pulsation ω et de vecteur d'onde k qui vérifient la relation de dispersion :

$$\boxed{\omega(k) = 2\omega_0 |\sin(ka/2)|} \tag{6.8}$$

où ω_0 est la pulsation propre associée au mouvement harmonique des atomes. Cette courbe est représentée sur la figure 6.1. Les conditions aux limites imposent une quantification des valeurs possibles de k qui vaut donc

$$\boxed{k = n\frac{2\pi}{L} \quad \text{avec}\, n \in \mathbb{Z}.} \tag{6.9}$$

On remarque que le problème est invariant lors d'une translation de $2\pi/a$

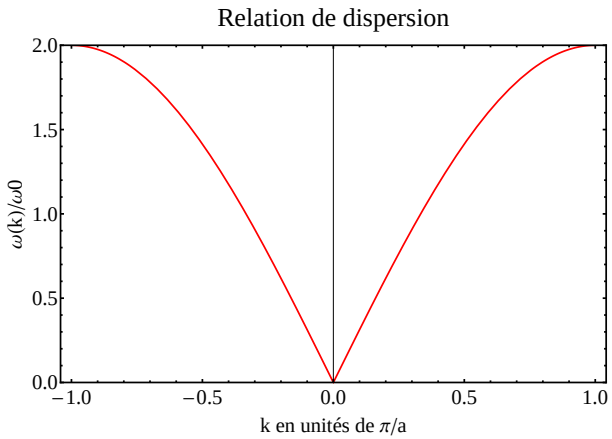

Figure 6.1 – Courbe de dispersion pour un système à une dimension représentée dans la première zone de Brillouin.

du vecteur d'onde et on restreint donc l'étude à la première zone de Brillouin définie par $-\pi/a \leq k < \pi/a$ et notée 1ZB dans la suite. On en déduit que $-N/2 \leq n < N/2$ et donc N valeurs sont possibles [4] pour k. A chaque valeur

4. Le cas $k = 0$ correspondant à un mouvement global du système et est sans intérêt pour nous.

de k on associe un mode normal qui décrit ainsi le système comme une assemblée d'oscillateurs harmoniques indépendants dont les fréquences sont données par les fréquences des modes normaux. Pour les petites valeurs de k on remarque que la relation de dispersion est linéaire $\omega \approx c_s k$. Les ondes associées à ce cas-là sont les ondes sonores qui se propagent à la vitesse c_s.

La généralisation du problème à trois dimensions ne pose pas de problème particulier et pour N atomes on obtient $3N$ modes normaux indépendants. Pour chacune des N valeurs de k permises on montre qu'il existe trois polarisations pour l'onde. Ainsi un mode de pulsation ω est caractérisé par une valeur de k et par une polarisation donnée, σ. Pour une polarisation donnée la relation $\omega(k)$ est appelée branche. Les trois polarisations sont associées à trois branches dites acoustiques qui sont caractérisées par une vitesse du son c_σ qui peut être éventuellement différente pour chaque branche.

6.3.3 La limite basse température

Avec les résultats précédents on peut maintenant déterminer un modèle plus élaboré. Le principe du calcul va consister à sommer les contributions de chacun des $3N$ modes indépendants déterminés ci-dessus. On adopte cette fois le point de vue utilisant la notion de phonons :

$$E = \sum_{\vec{k},\sigma} (\bar{n}_{\vec{k},\sigma} + 1/2)\hbar\omega_{\vec{k},\sigma} \tag{6.10}$$

avec le nombre moyen d'occupation donné par :

$$n_{\vec{k},\sigma} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_{\vec{k},\sigma}} - 1}. \tag{6.11}$$

On applique maintenant plusieurs approximations. On considère des systèmes suffisamment grands pour appliquer la limite thermodynamique et remplacer la somme discrète par une intégrale. Ainsi on obtient l'expression suivante pour la chaleur spécifique :

$$\boxed{c_V = \frac{V}{N(2\pi)^3}\frac{\partial}{\partial T}\sum_\sigma \int_{1\mathrm{ZB}} d^3k \frac{\hbar\omega_{\vec{k},\sigma}}{e^{\hbar\omega_{\vec{k},\sigma}/k_BT} - 1}} \tag{6.12}$$

où la somme discrète porte sur les différentes branches et la somme continue sur la première zone de Brillouin. On réalise ensuite les approximations suivantes pertinentes à basse température.

- On remplace la relation de dispersion des trois branches acoustiques par leur partie linéaire[5] $\omega = kc_s$.
- Comme à basse température le facteur $n_{\vec{k},\sigma}$ décroît rapidement avec l'énergie, on s'autorise à remplacer l'intégrale sur la première zone de Brillouin par une intégrale sur tout l'espace des k. Les contributions qu'on ajoute lors de cette approximation sont négligeables à basse température.

En utilisant la symétrie sphérique du problème et en isolant les quantités physiques on obtient :

$$c_V = \frac{3V}{N2\pi^2}\frac{\partial}{\partial T}\frac{(k_BT)^4}{(\hbar c_s)^3}\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1}. \tag{6.13}$$

Comme $\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x-1} = \frac{\pi^4}{15}$, on trouve l'expression de la capacité calorifique à basse température :

$$\boxed{c_V = \frac{2\pi^2}{5}\frac{k_BV}{N}\left(\frac{k_BT}{\hbar c_s}\right)^3.} \tag{6.14}$$

Cette formule valable uniquement à basse température ne redonne bien sûr pas la loi de Dulong et Petit à haute température mais elle donne le bon comportement en T^3.

Pour terminer il faut déterminer le régime de température dans lequel cette approximation est valable et aussi à envisager s'il est possible de trouver une expression qui interpole ce résultat jusqu'à la limite classique.

6.3.4 Le modèle de Debye

Pour retrouver la limite classique à haute température on sait qu'il nous suffit d'avoir $3N$ modes normaux pour le système. L'approximation de Debye consiste à faire la même chose que précédemment mais au lieu de sommer sur tout l'espace des k, on choisit les bornes d'intégration de façon à avoir $3N$ modes disponibles. On tronque donc l'intégration jusqu'à une valeur k_D que l'on va déterminer.

Le volume d'une cellule associée à un mode dans l'espace des k vaut $(2\pi)^3/V$. On veut donc que le nombre de vecteurs d'ondes autorisés N soit tel que le volume de la sphère d'intégration $4\pi k_D^3/3$ vérifie $4\pi k_D^3/3 = (2\pi)^3 N/V$. Soit $k_D^3 = 6\pi^2 N/V$. Si on associe une longueur à ce vecteur d'onde : $\lambda_D = 2\pi/k_D$

5. On suppose ici par simplicité que les trois vitesses sont identiques. En pratique, on a deux vitesses différentes : c_t pour les deux ondes transverses et c_ℓ pour l'onde longitudinale. Pour prendre en compte cet effet, il suffit de remplacer dans les formules qui suivent c_s par c_m définie par $1/c_m^3 = 1/3\, c_\ell^3 + 2/3\, c_t^3$.

on obtient $\lambda_D = (4\pi/3)^{1/3}a$ où a est toujours le pas du réseau. On exclut donc avec cette coupure les longueurs d'onde plus petites que la distance interatomique qui de toutes façons ne sont pas pertinentes.

Ainsi l'expression (6.12) devient

$$c_V = \frac{3V}{N(2\pi)^3}\frac{\partial}{\partial T}\int_0^{k_D} 4\pi k^2 dk \frac{\hbar k c_s}{e^{\hbar k c_s/k_B T}-1}. \tag{6.15}$$

Après dérivation par rapport à T et en introduisant la température de Debye : $\hbar c_s k_D = k_B T_D$, on trouve

$$\boxed{c_V = 9k_B\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x-1)^2}}. \tag{6.16}$$

Cette formule redonne la limite basse température déterminée à l'équation (6.14). En effet la borne supérieure de l'intégrale tend alors vers l'infini et on utilise $\int_0^\infty dx \frac{x^4 e^x}{(e^x-1)^2} = \frac{4\pi^4}{15}$. D'autre part, dans la limite haute température le développement de l'exponentielle au dénominateur donne un terme en x^2. L'intégrale donne donc un terme en $(T_D/T)^3/3$ et retrouve le résultat classique[6] de l'équation (6.1). Nous insistons sur le fait que cette formule n'est pas exacte et constitue une interpolation un peu artificielle des deux limites précédentes. Mais elle a eu une grande importance historique.

Enfin, on peut remarquer que la température de Debye est la température qui caractérise la validité du traitement basse température ($T \ll T_D$) ou haute température ($T \gg T_D$). Cette température varie beaucoup d'un matériau à l'autre dans une gamme allant principalement de 100 à 300 K.

Pour conclure, on a représenté sur la figure 6.2 les chaleur spécifique calculée avec les différents modèles :

6.4 Divertissements

6.4.1 Comparaison avec le gaz de photons

On revient ici de façon synthétique sur la comparaison entre les gaz de phonons et les gaz de photons.

- Les photons sont des particules et les phonons des quasi-particules.
- Leur nombre n'est pas fixé et on a donc un système de potentiel chimique nul.

6. On peut calculer la première correction quantique au cas classique $(-1/20 \times (T_D/T)^2)$ mais elle est généralement masquée par d'autres effets expérimentalement.

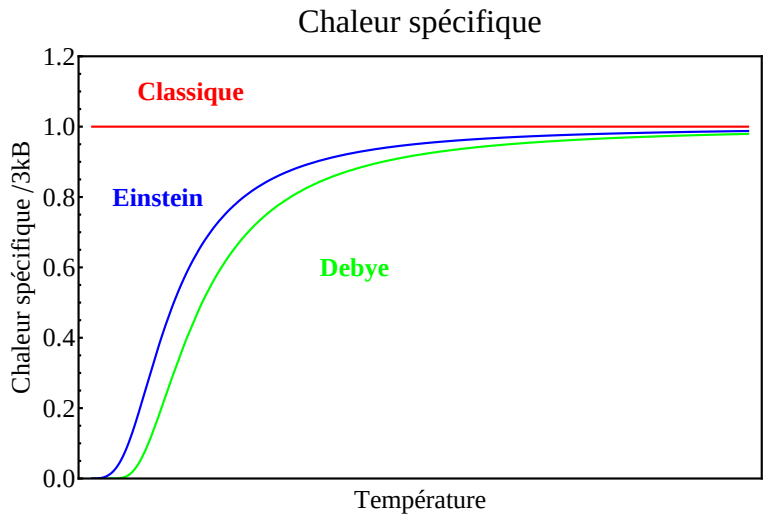

FIGURE 6.2 – Allure de la chaleur spécifique calculée avec les différents modèles.

- La relation de dispersion est linéaire dans les deux cas mais seulement de façon approchée pour les phonons.
- Comme les équations sont similaires on trouve dans les deux cas une capacité calorifique en T^3.
- Pour les phonons le nombre d'états accessibles est limité, donc le traitement classique fourni un résultat pertinent sans avoir une catastrophe ultraviolette comme pour le modèle de Rayleigh-Jeans.

6.4.2 Cristaux à maille polyatomique

Dans tout ce chapitre on a traité le cas d'un maille monoatomique. Si on ajoute un motif à la maille on obtient alors des branches de dispersion supplémentaires. Pour p constituants par maille on obtient $3p$ branches de dispersions. Parmi ces branches on retrouve trois branches acoustiques et donc $3p-3$ branches optiques pour lesquelles la pulsation ne varie plus linéairement avec k : elle est toujours non nulle et varie peu avec k. Les branches optiques correspondent physiquement à des vibrations à l'intérieur du motif contrairement aux branches acoustiques qui correspondent à des vibrations sur tout le réseau. A haute température, il est clair que l'effet de ces branches va être d'ajouter des degrés de liberté et donc d'augmenter la capacité calorifique avec $k_B/2$ par degré de liberté supplémentaire. A très basse température, on peut négliger la

contribution des branches optiques puisque seuls les modes acoustiques sont d'énergie suffisamment faible pour être excités. Pour le régime intermédiaire une approximation pertinente consiste à traiter comme nous l'avons fait les branches acoustiques et d'ajouter la contribution des branches optiques calculée avec le modèle d'Einstein qui comme il considère une unique pulsation propre pour tous les modes approxime nettement mieux les branches optiques que les branches acoustiques.

Bibliographie

- Physique des solides, Mermin et Ashcroft. Chapitre 23.
- Physique statistique. Complément III.E. Diu, Guthmann, Lederer, Roulet.
- Introduction to statistical physics. K. Huang
- Physique statistique. Polycopié d'Eric Brunet disponible sur le web.

7 Les gaz d'atomes ultrafroids

Ce chapitre décrit brièvement quelques propriétés des gaz d'atomes dilués à très basse température. Ce domaine de recherche a permis récemment de manipuler des gaz quantiques dans un régime très différent de ceux étudiés précédemment (l'hélium liquide notamment) avec des systèmes en faible interaction et dont on peut varier de nombreux paramètres. Le premier condensat de Bose-Einstein gazeux a été réalisé en 1995. Aujourd'hui, au moins 23 isotopes différents ont été refroidis jusqu'au seuil de condensation : ^{1}H, ^{4}He*, ^{7}Li, ^{23}Na, ^{39}K, ^{41}K, ^{85}Rb, ^{87}Rb, ^{133}Cs, ^{52}Cr, ^{40}Ca, ^{84}Sr, ^{86}Sr, ^{88}Sr, ^{168}Yb , ^{170}Yb ,^{172}Yb , ^{174}Yb ,^{176}Yb, ^{160}Dy, ^{162}Dy, ^{164}Dy, ^{168}Er. Depuis 2000, on sait aussi réaliser des gaz de Fermi dégénérés de nombreux isotopes.

7.1 Ordres de grandeurs

On rappelle que le critère pour qu'un gaz parfait entre dans le régime quantique est donné par

$$n\lambda_T^3 \approx 1. \tag{7.1}$$

Il est donc favorable d'avoir la densité la plus élevée possible et la température la plus basse possible. Considérons un gaz dans les conditions standards de température et de pression ($T = 300\,\mathrm{K}$, $n = 3 \times 10^{25}\,\mathrm{m}^{-3}$). Cela correspond à des vitesses typiques de l'ordre de $500\,\mathrm{m.s}^{-1}$, une longueur d'onde de de Broglie de $\lambda_T \approx 10^{-11}$ m et le paramètre $n\lambda_T^3$, usuellement appelé densité dans l'espace des phases, d'environ 10^{-8}. Ces gaz sont donc loin du régime quantique comme attendu.

Ce qui rend non trivial l'obtention d'un gaz dans le régime quantique est le fait que si on baisse la température, on obtient tout simplement un liquide puis un solide. L'approche des gaz d'atomes ultrafroids consiste à travailler à des densités très faibles pour empêcher la formation d'une phase dense. Bien sûr, cela ne va pas dans le sens de l'augmentation de la densité dans l'espace des phases mais si on atteint des températures suffisamment basses on peut compenser cette faible densité.

Les ordres de grandeurs pour un gaz d'atomes froids sont les suivant. La densité est de l'ordre de $10^{20}\,\mathrm{m}^{-3}$ et le régime de dégénérescence quantique est obtenu pour des températures de l'ordre du μK, ce qui correspond à des vitesses de l'ordre du $\mathrm{cm.s}^{-1}$ et des longueurs d'onde thermique de l'ordre du μm. Nous allons voir maintenant comment on obtient de telles températures.

7.2 Méthodes expérimentales

7.2.1 Le refroidissement laser

L'idée centrale qui a permis la réalisation des gaz ultrafroids est la méthode de refroidissement laser qui est à la base de toutes les expériences d'atomes froids. Cette méthode repose sur l'utilisation de la pression de radiation exercée par la lumière sur les atomes pour ralentir et refroidir les particules.

La pression de radiation a souvent un effet relativement faible mais dans certains cas, son effet peut être spectaculaire. C'est par exemple la pression de radiation exercée par la lumière du soleil qui oriente la queue des comètes à l'opposé de la position du soleil (voir figure 7.1). Du point de vue microscopique,

Figure 7.1 – Image d'une comète avec sa queue orientée à l'opposé de la position du soleil.

l'origine de cette force est le transfert d'impulsion entre un photon incident, d'impulsion $\hbar k$, et un atome. Lors d'un cycle, un atome absorbe le photon ayant une direction bien définie et réémet ce photon par émission spontanée dans une direction aléatoire. En moyenne, l'atome reçoit donc une impulsion $\hbar k$ par cycle absorption/émission car lors de l'émission spontanée l'impulsion perdue se moyenne à 0. Pour déterminer la force perçue par l'atome il faut estimer la fréquence de ces cycles. Pour une transition donnée, cette fréquence est donnée par le taux d'émission spontanée qui est pour les atomes utilisés dans ce domaine de l'ordre de $\Gamma \approx 10^6\,\mathrm{s}^{-1}$.

Pour donner un exemple, évaluons l'accélération a engendrée par un laser sur un atome de masse m :

$$a \approx \Gamma\hbar k/m \approx 10^6\,\mathrm{m.s}^{-1}. \tag{7.2}$$

C'est une accélération colossale (100 000 fois la pesanteur !) qui permet par exemple de faire passer des atomes de 0 à 1000 $\mathrm{km.h}^{-1}$ en quelques centimètres. Chaque photon absorbé modifie la vitesse des atomes de quelques $\mathrm{mm.s}^{-1}$, mais

le taux d'échange de photons est très élevé [1]. Cette méthode permet donc, par exemple, de décélérer un jet d'atomes jusqu'à des vitesses très faibles, de l'ordre de quelques m.s^{-1}. Le refroidissement laser proprement dit utilise la pression de radiation d'une façon un peu plus élaborée.

Le refroidissement laser est basé sur le principe de la mélasse optique. Considérons le problème à une dimension. Un atome, ayant une fréquence [2] de résonance ω_0, est éclairé par deux lasers contrapropageants avec une fréquence ω_L. Cette fréquence est choisie plus faible que la fréquence de résonance : $\omega_L < \omega_0$. Si l'atome est au repos, il absorbe peu de photons car le laser n'est pas résonant et il en absorbe autant de chaque laser, sa variation d'impulsion est donc nulle en moyenne. Si l'atome se déplace vers la droite avec une vitesse v, l'effet Doppler va décaler la fréquence du laser d'une quantité kv de telle sorte que le laser de droite va être plus proche de résonance que le laser de gauche. L'atome absorbe donc préférentiellement des photons venant de la droite et il est ramené vers une vitesse nulle. On montre qu'en fait l'atome ressent une force de friction de type $f = -\alpha v$. C'est le principe de la mélasse optique qui peut être directement constituée à partir d'un jet d'atomes ralentis. La généralisation à 3 dimensions se fait en intersectant 3 paires de faisceaux contrapropageants.

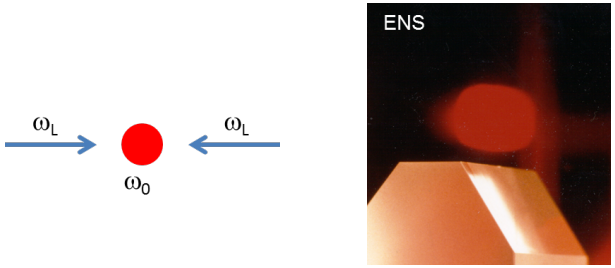

FIGURE 7.2 – A gauche, principe de la mélasse optique. A droite, une photographie de mélasse optique.*Source : ENS Paris*

Dans une mélasse optique, la température est limitée par la diffusion de photons. On obtient typiquement 10^{10} atomes à des températures de l'ordre de 10 μK. La densité dans l'espace des phases vaut $n\lambda_T^3 \approx 10^{-6}$, ce qui est toujours loin du régime quantique.

1. En pratique, il faut prendre en compte l'effet Doppler : si le laser est résonant avec un atome au repos, au fur et à mesure que l'atome est accéléré, le laser va sortir de résonance avec l'atome et le taux de photons diffusés va diminuer. On compense cette variation d'effet Doppler par exemple en modifiant spatialement la fréquence de résonance atomique avec un champ magnétique inhomogène. C'est le principe du ralentisseur Zeeman.

2. On parle ici de fréquence par abus de langage mais ce sont en fait des pulsations que l'on manipule.

7.2.2 Le piégeage d'atomes

Pour refroidir plus les nuages d'atomes il faut supprimer l'émission de photons. On réalise donc des pièges conservatifs soit avec des champs magnétiques soit avec des lasers.

Les pièges magnétiques reposent sur la réalisation d'un minimum spatial de champ magnétique qui confine les atomes via l'énergie potentielle magnétique (voir figure 7.3)

$$E = -\vec{M} \cdot \vec{B} \tag{7.3}$$

Les états de moment magnétique M négatifs sont donc piégés au niveau du

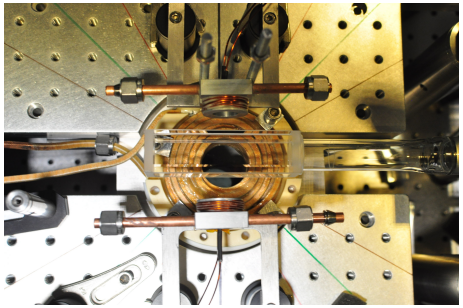

FIGURE 7.3 – Photographie du cœur d'une expérience. Les atomes sont sous vide dans la cellule en verre et on voit des bobines servant à créer les champs magnétiques.

minimum de champ magnétique. On peut réaliser des pièges ayant des profondeurs de plusieurs $k_B\times$ mK avec des champs magnétiques de quelques centaines de gauss.

L'autre approche consiste à utiliser des lasers mais très désaccordés par rapport à la résonance afin de réduire l'émission spontanée. Ces pièges sont appelés pièges dipolaires optiques. Il repose sur le fait que le champ électrique du laser déforme le nuage électronique de l'atome pour induire un dipôle qui est lui-même piégé par le champ optique. Pour une fréquence laser plus faible que la fréquence de résonance, on piège les atomes dans les maxima d'intensité lumineuse, par exemple au foyer d'un faisceau focalisé (voir figure 7.4). Avec des puissances laser de quelques watts, on réalise des pièges de profondeurs

de quelques de plusieurs centaines de $k_B \times \mu$K mais sur des échelles spatiales faibles (quelques dizaines ou centaines de microns).

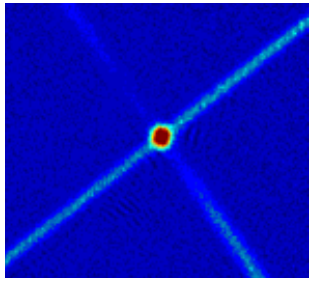

FIGURE 7.4 – Images en fausses couleurs d'un nuage d'atomes piégés au croisement de deux faisceaux lasers. La densité atomique est maximale au croisement des deux faisceaux mais on voit aussi nettement les atomes chargés dans les bras de chaque faisceau. La taille du nuage est de l'ordre de 100 μm. *Source : ENS Paris 2012*

Dans ces deux approches, la température et la densité des nuages est du même ordre de grandeur que dans les mélasses optiques et les gaz sont toujours classiques.

7.2.3 Le refroidissement par évaporation

L'étape qui permet d'aboutir à la condensation est le refroidissement par évaporation. L'idée est de tronquer le potentiel de piégeage pour laisser échapper les atomes les plus énergétiques tout en laissant le temps au système de thermaliser par collisions. Lors de ce type de protocole qui dure généralement quelques secondes, on perd 99.9% des atomes mais on divise la température par environ un facteur 100 et la densité croît d'un facteur 10 000 ce qui permet d'aboutir au régime quantique avec les ordres de grandeurs suivant : $T = 1\,\mu$K, $N = 10^6$ et $n = 10^{14}\,\mathrm{m}^{-3}$.

7.2.4 L'imagerie

Avant de décrire les propriétés des gaz réalisés, il faut expliquer comment on détecte ces gaz. La méthode la plus courante est d'envoyer un faisceau de lumière résonante à travers l'échantillon [3] et de regarder l'ombre créé par le nuage atomique (qui absorbe une partie de la lumière) sur une caméra. On a ainsi accès à la densité spatiale (intégrée sur l'axe du faisceau imageur) et donc au nombre d'atomes et à la taille de l'échantillon.

Cette méthode peut être faite directement sur l'échantillon mais aussi après un temps de vol au cours duquel les atomes sont relâchés de leur piège. Après un certain temps t_{vol}, la position x des atomes est donnée par

$$x = x_0 + v_0 t_{\mathrm{vol}} \tag{7.4}$$

où v_0 est la vitesse initiale des atomes et x_0 la position initiale. On voit qu'on peut ainsi remonter à la distribution de vitesse initiale de l'échantillon et donc à sa température.

7.3 Condensat de Bose-Einstein

7.3.1 Détection d'un condensat par temps de vol

Une méthode simple pour détecter une signature de condensation est de réaliser une expérience de temps de vol. Les atomes dans la fraction thermique vont s'étaler et donner une distribution de densité gaussienne. Par contre, les atomes dans le condensat vont très peu s'étaler et donner lieu à un pic dans la distribution de densité. Un exemple est donné sur la figure 7.5.

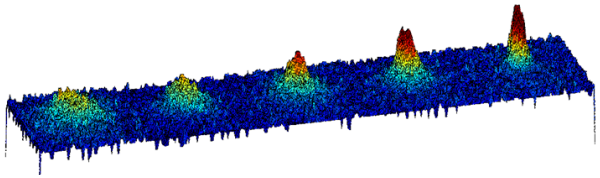

FIGURE 7.5 – Profil de densité après temps de vol d'un nuage d'atomes froids. De gauche à droite l'évaporation est poussée de plus en plus afin de passer d'un nuage thermique à un condensat pur avec le cas intermédiaire d'une structure bimodale. *Source : ENS Paris 2012*

Une autre façon spectaculaire de détecter la condensation et de regarder la variation d'anisotropie lors de l'expansion comme représenté sur la figure 7.6. Lorsqu'on part d'un piège anisotrope le condensat a une forme elliptique comme on peut le voir pour la première image correspondant à un temps de vol très court. On voit clairement que lors de l'expansion l'ellipticité du nuage s'inverse. Pour un gaz non condensé, la distribution de vitesse est la même dans toutes les directions de l'espace et on observe un nuage gaussien symétrique. Pour un

3. C'est une méthode destructive.

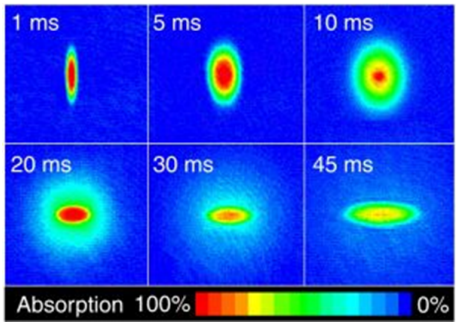

FIGURE 7.6 – Inversion d'ellipticité d'un condensat lors de son expansion. *(Source : MIT)*

condensat il faut noter que si le gaz est confiné sur une taille caractéristique ΔX alors sa distribution de vitesse suivant cet axe sera d'ordre $\hbar/\Delta X$. Ainsi, plus un nuage est confiné, plus la largeur de sa distribution de vitesse est grande et plus il va s'étendre vite. C'est ce qui provoque l'inversion d'ellipticité.

7.3.2 Interférences

Les condensats étant décrits par une fonction d'onde macroscopique on peut aussi mettre en évidence leur aspect ondulatoire par des expériences d'interférences comme illustré sur la figure 7.7. Le principe consiste à réaliser deux (ou plus) condensats et à les relâcher de leur piège afin qu'ils se recouvrent lors du temps de vol. Chaque condensat à une phase associée à sa fonction d'onde bien définie mais différente entre chaque condensat et entre chaque répétition de l'expérience. On observe donc des franges dont la position est décalée de façon aléatoire à chaque expérience.

7.3.3 Choix de la dimensionnalité

En utilisant les pièges décrit précédemment il est possible de réaliser un confinement très fort dans certaines directions de l'espace. Si ce confinement est suffisamment fort ($|\mu|$, $k_BT \ll \hbar\omega_\perp$ avec $\hbar\omega_\perp$ l'énergie typique du confinement suivant la direction fortement confinée) il est possible de geler complètement la dynamique suivant cette direction et dans ce cas la fonction d'onde dans cette direction est simplement la fonction d'onde du fondamental du potentiel de piégeage. On réalise ainsi des gaz 1D ou 2D dont les propriétés sont très différentes des gaz 3D étudiés essentiellement dans ce cours.

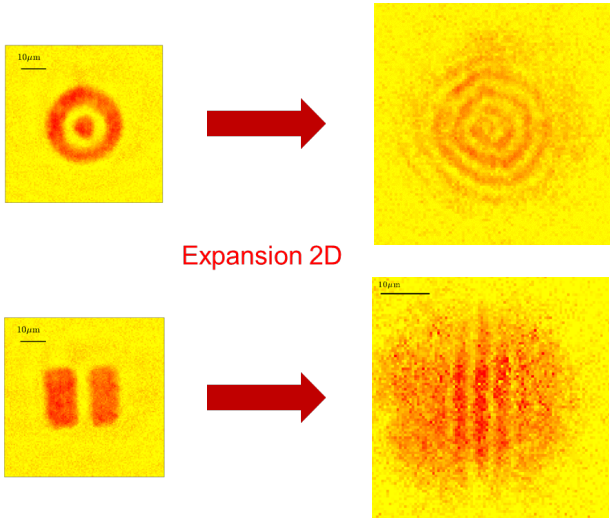

FIGURE 7.7 – Exemples de franges d'interférences dans deux géométries initiales différentes. *Source : ENS Paris 2014*

7.3.4 Superfluidité

On peut illustrer facilement les propriétés superfluides des condensats de Bose-Einstein gazeux. Tout d'abord, on peut observer l'existence d'une vitesse critique. On utilise un faisceau laser que l'on déplace dans le nuage et on mesure l'énergie déposée dans le système. Sur l'exemple de la figure 7.8 on constate clairement que le chauffage varie de façon monotone avec la vitesse pour un gaz thermique. Par contre, pour un condensat, il existe un palier durant lequel on peut bouger un obstacle dans le nuage sans provoquer de chauffage.

Une autre signature de la superfluidité est la présence de tourbillons quantiques. On peut les observer en temps de vol en détectant des trous de densité très contrastés. Ces tourbillons peuvent être générés par exemple en mettant le gaz en rotation ou en refroidissant brutalement le gaz (voir figure 7.9).

Dans une géométrie annulaire, les tourbillons quantiques sont en fait des courants superfluides se propageant le long de l'anneau. La quantification de la circulation peut être observée dans une expérience d'interférence comme décrit à la section 7.3.2. Comme représenté sur la figure 7.10 les franges ne sont plus des anneaux concentriques mais deviennent des spirales dont le sens de l'enroulement donne le sens de la circulation quantifiée.

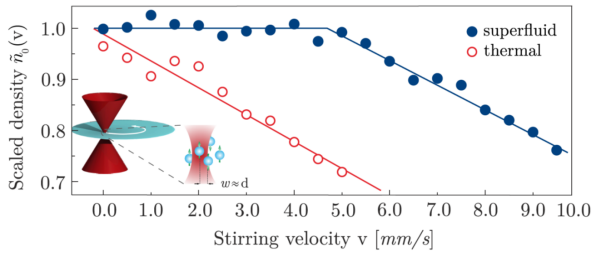

FIGURE 7.8 – Mise en évidence d'une vitesse critique dans un condensat de molécules en déplaçant un objet dans le nuage. *Source : ILP Hambourg 2015*

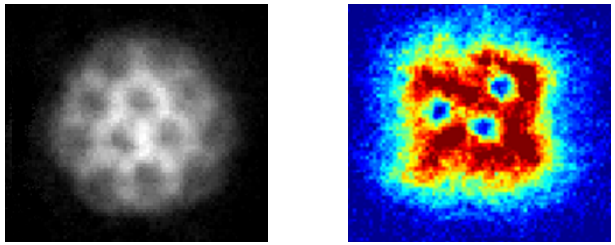

FIGURE 7.9 – Détection de tourbillons quantiques. A gauche les tourbillons sont générés par rotation et interagissent entre eux pour se disposer sur un réseau triangulaire. A droite, ils sont générés par une trempe de température sur un gaz thermique. *Source : ENS Paris 2000 et 2014*

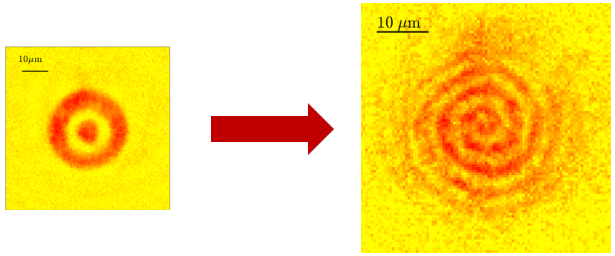

FIGURE 7.10 – Détection de courants superfluides par interférence.*Source : ENS Paris 2014*

7.4 GAZ DE FERMI DÉGÉNÉRÉS

Les gaz de fermions doivent être réalisés un peu différemment que les gaz de Bose. En effet, à basse température les fermions deviennent indiscernables et, à cause du principe de Pauli, ils ne peuvent plus entrer en collision. Dans cette situation, le refroidissement par évaporation devient inefficace puisqu'on enlève des atomes sans rethermaliser l'échantillon. Pour contourner ce problème, on a recours à des mélanges, soit avec un autre atome, soit avec un autre isotope, soit avec le même isotope dans un autre état de spin.

De plus, la détection des gaz dégénérés est moins évidente car le profil de vitesse est proche de celui d'un gaz thermique toujours à cause du principe de Pauli. Néanmoins, on fait couramment aujourd'hui des gaz de fermions à des températures de l'ordre de $0.1\,T_F$.

Enfin, des expériences de mesure de fonctions de corrélations ont aussi été réalisées (voir figure 7.11) et on observe clairement l'effet de la statistique quantique sur ce type de signaux.

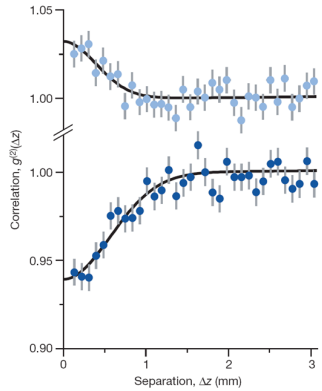

FIGURE 7.11 – Comparaison entre les fonctions de corrélation mesurées pour des bosons ou des fermions. *Orsay/Amsterdam 2007*

7.4.1 INTERACTIONS

Une des grandes richesses des systèmes de fermions est la possibilité, pour un mélange de spin, de contrôler les interactions. On utilise simplement un champ magnétique qui modifie les interactions entre particules. Il y a en fait

une divergence de la longueur de diffusion (voir chapitre 9) pour un champ particulier. On appelle cet effet résonance de Feshbach. D'un côté de la résonance les interactions sont attractives et de l'autre, elles sont répulsives. Il s'avère que, à suffisamment basse température, on forme des phases bien particulières au comportement très riche. Du côté répulsif, les fermions forment des paires liées et on peut obtenir un condensat de molécules. Du côté attractif, les paires sont faiblement liées, ce sont des paires de Cooper et on forme un phase dite BCS [4].

Un des conséquences importantes est qu'à basse température le système est superfluide tout à long du crossover BEC-BCS et on observe des réseaux de vortex sur une large gamme de champ magnétique autour de la résonance de Feshbach comme présenté sur la figure 7.12.

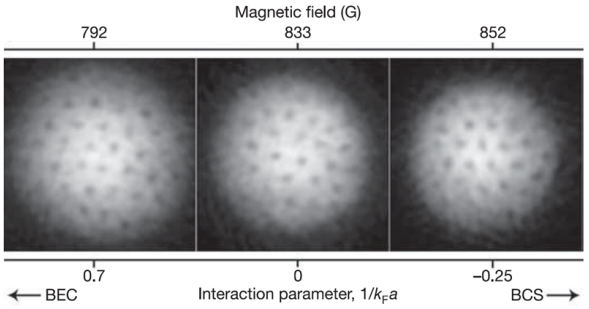

FIGURE 7.12 – Visualisation des vortex pour un condensat de molécules (gauche), un gaz de paires de Cooper (à droite) et dans le régime unitaire (au milieu) pour lequel la longueur de diffusion diverge. *Source : MIT 2005*

7.5 GAZ QUANTIQUES DANS DES RÉSEAUX OPTIQUES

La manipulation des gaz quantiques dans les pièges optiques a un intérêt très particulier. En effet, en faisant interférer plusieurs faisceaux, on peut piéger des atomes dans un potentiel périodique associé aux franges d'interférences entre les faisceaux. Cette technique apporte deux idées importantes. La première est que l'on piège des atomes dans une structure périodique et qu'on a donc une physique riche proche de la physique des électrons dans les solides pour laquelle la structure de bande du potentiel est cruciale. Avec les atomes froids on peut aussi bien mettre des bosons que des fermions dans ces structures et on obtient des comportement très différents. L'autre point c'est qu'on aboutit à un confinement très fort (de l'ordre de $\lambda/2$ soit des centaines de nanomètres). Dans ce régime, les interactions deviennent importantes (mais contrôlées par l'intensité laser) et donnent naissance à des phases quantiques beaucoup plus riches.

7.5.1 TRANSITION ISOLANT-SUPERFLUIDE

Un exemple d'expérience dans des réseaux optiques est l'observation de la transition de Mott. Lorsque l'on charge un condensat dans un réseau optique il existe en effet deux phases différentes. Si le réseau est peu profond, il modifie peu le condensat et on a toujours une phase superfluide avec une cohérence de phase sur l'ensemble du nuage atomique. Cette cohérence est observée en regardant la distribution d'impulsion (voir figure 7.13) qui montre des pics analogues aux pics de diffraction par un réseau dans le domaine optique. Par contre, lorsque que le réseau est plus profond, l'effet tunnel est diminué et on peut former une phase avec exactement un atome par site dite phase de Mott. La superfluidité est brisée et on n'observe plus de pic dans la distribution d'impulsion.

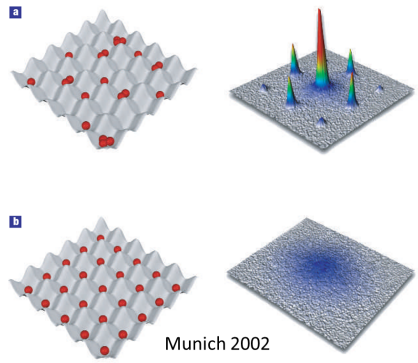

FIGURE 7.13 – En haut, phase superfluide. En bas, phase de Mott. La colonne de gauche schématise le remplissage des sites du réseau. Le nombre est quelconque pour la phase superfluide et fixé à un pour la phase de Mott. A droite, distribution d'impulsion. *Source : Max Planck Munich 2002*

4. BCS : Bardeen-Coooper-Schrieffer. C'est une phase essentielle à la description de la supraconductivité en physique du solide.

7.5.2 Imagerie site par site

En utilisant des objectifs de grande ouverture numérique, il est maintenant possible d'imager les atomes sur chacun des sites du réseau optique comme démontré sur la figure 7.14. Ces méthodes permettent d'étudier les phases créées de façon très originale. On peut aussi réaliser les géométries que l'on souhaite ou ajouter, par exemple, des impuretés de façon déterminée.

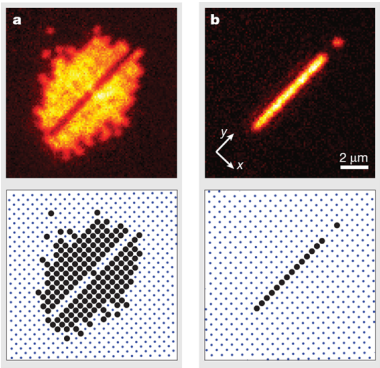

Figure 7.14 – En haut, images par fluorescence de distribution atomiques. En bas, images reconstituées. *Source : Max Planck Munich 2010*

7.5.3 Phases topologiques

La grande souplesse des faisceaux laser permet de faire des réseaux de géométries très variées (cubique, triangulaire, ...). Une tendance récente et de réaliser des réseaux présentant des structures de bandes particulières dites topologiques comme celle du graphène (voir figure 7.15) où la bande fondamentale et la première bande excitée se touchent en deux points où la relation de dispersion devient linéaire.

Bibliographie

– Cours de M2 et cours du Collège de France de Jean Dalibard
Disponible sur http ://www.phys.ens.fr/dalibard.

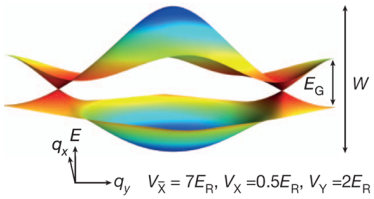

Figure 7.15 – Structure de bande du graphène.

8 Evolution des systèmes quantiques

Ce chapitre a pour but d'étudier l'évolution d'un système lorsqu'il est soumis à une perturbation extérieure dépendante du temps. Les méthodes présentées ici sont très utilisées pour décrire les processus de diffusion, les transitions entre niveaux d'énergie en physique atomique ou les processus de désintégration en physique nucléaire.

Dans tous les cas, l'évolution temporelle d'un système quantique est donnée par l'équation de Schrödinger

$$\boxed{i\hbar\frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = \hat{H}(t)|\psi(t)\rangle}. \tag{8.1}$$

On rappelle que, connaissant l'état du système à un instant donné, son évolution temporelle est parfaitement déterministe.

8.1 Rappels pour hamiltonien indépendant du temps

8.1.1 Évolution temporelle du vecteur d'état

On considère le cas où $\hat{H}$ ne dépend pas explicitement du temps. On dit alors que le système est conservatif. On introduit une base de vecteurs propres $\{|n\rangle\}$ de $\hat{H}$ que l'on suppose discrète et avec des énergie propres associées E_n non dégénérées pour simplifier la discussion : $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$. Les états propres de $\hat{H}$ sont usuellement nommés états stationnaires du système. Pour déterminer l'évolution temporelle du système étant à $t = t_0$ dans l'état $|\psi(t_0)\rangle$, on décompose tout d'abord cet état initial sur la base des états stationnaires,

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_n c_n(t_0)|n\rangle. \tag{8.2}$$

On montre, à partir de l'équation de Schrödinger, que l'état à l'instant t s'écrit alors

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t_0)e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}|n\rangle. \tag{8.3}$$

8.1.2 Fréquences de Böhr

Soit une observable $\hat{A}$ qui ne dépend pas explicitement du temps et un système conservatif, alors

$$\langle\hat{A}\rangle(t) = \langle\psi(t)|\hat{A}|\psi(t)\rangle = \sum_n\sum_p \langle p|\hat{A}|n\rangle c_n c_p^* e^{-i\omega_{np}t}, \tag{8.4}$$

où $\omega_{np} = (E_n - E_p)/\hbar$ sont appelées les fréquences de Böhr du système. On constate donc que les observables oscillent dans le temps aux fréquences de Böhr du système. La contribution de chaque couple n, p d'états est donnée par l'élément de matrice $\langle p|\hat{A}|n\rangle$.

8.1.3 Opérateur évolution

L'opérateur évolution est défini comme l'opérateur qui permet d'obtenir l'état du système à un instant donné à partir de l'état du système à un instant précédent :

$$\boxed{|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t,t_0)|\psi(t_0)\rangle}. \tag{8.5}$$

Cette définition est générale pour $\hat{H}$ dépendant du temps ou non. Cet opérateur possède quelques propriétés utiles et facilement démontrable que nous listons simplement ici :

- $\hat{U}(t_0,t_0) = \mathbb{1}$
- $\hat{U}(t_1,t_2) = \hat{U}^{-1}(t_2,t_1)$
- $i\hbar\frac{d\hat{U}}{dt} = \hat{H}\hat{U}$
- $\hat{U}$ est unitaire, c'est-à-dire $\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}$, ou encore $\hat{U}^\dagger\hat{U} = \mathbb{1}$. On dit donc qu'un opérateur unitaire conserve la norme : $||\hat{U}|\psi\rangle|| = |||\psi\rangle||$.
- $\hat{U}(t+dt) = \mathbb{1} - i\hat{H}dt/\hbar$

Dans le cas où $\hat{H}$ ne dépend pas explicitement du temps, on peut intégrer directement l'équation de Schrödinger et on obtient

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\hat{H}(t-t_0)/\hbar}|\psi(t_0)\rangle. \tag{8.6}$$

Dans ce cas, et seulement dans ce cas, on pose

$$\boxed{\hat{U}(t,t_0) = e^{-i\hat{H}(t-t_0)/\hbar}}. \tag{8.7}$$

8.1.4 Difficultés dans le cas non stationnaire

Lorsque le hamiltonien dépend explicitement du temps, les méthodes décrites précédemment ne sont plus applicables. Il n'y a plus de base propre de $\hat{H}$, donc plus d'états stationnaires. D'autre part, l'opérateur évolution ne peut pas s'écrire simplement sous la forme $e^{-i\int_{t_0}^{t} H(t')dt'/\hbar}$, car $\hat{H}$ ne commute pas avec sa dérivée temporelle.

Il faut donc avoir recours à de nouvelles méthodes qui sont généralement des méthodes d'approximation car il n'y a pas de solution générale simple à ces problèmes.

8.2 Un cas soluble : oscillations de Rabi

Avant d'étudier le problème de l'évolution temporelle d'un système dans le cas général, on étudie ici un exemple simple et important dont on peut trouver directement la solution analytique : le couplage de deux états discrets non dégénérés par une perturbation sinusoïdale bien choisie.
Soient $|f\rangle$ et $|e\rangle$ les deux états propres non dégénérés d'un hamiltonien $\hat{H}_0$ stationnaire d'énergies respectives $-\frac{\hbar\omega_0}{2}$ et $\frac{\hbar\omega_0}{2}$. On ajoute à cet hamiltonien stationnaire un terme dépendant du temps $\hat{V}(t) = \hbar\omega_1/2\, e^{i\omega t}|f\rangle\langle e| + \text{hc}$. Le hamiltonien total du système $H(t)$ s'écrit donc :

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} -\omega_0 & \omega_1\, e^{i\omega t} \\ \omega_1^*\, e^{-i\omega t} & \omega_0 \end{pmatrix} \tag{8.8}$$

A l'instant t on écrit le vecteur d'état du système $|\psi(t)\rangle$ sous la forme :

$$|\psi(t)\rangle = c_f(t)e^{i\omega t/2}|f\rangle + c_e(t)e^{-i\omega t/2}|e\rangle \tag{8.9}$$

En injectant cette forme dans le hamiltonien (8.8) et en utilisant l'équation de Schrödinger, on trouve le système différentiel suivant :

$$\begin{cases} i\dfrac{d}{dt}c_f(t) &= \dfrac{\omega_1}{2}\, c_e(t) + \dfrac{\delta}{2}\, c_f(t) \\ i\dfrac{d}{dt}c_e(t) &= -\dfrac{\delta}{2}\, c_e(t) + \dfrac{\omega_1^*}{2}\, c_f(t), \end{cases} \tag{8.10}$$

où l'on a posé $\delta = \omega - \omega_0$ Ce système peut s'écrire de façon équivalente sous la forme

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\tilde{\psi}(t)\rangle = \tilde{H}|\tilde{\psi}(t)\rangle, \tag{8.11}$$

où l'on a introduit $\tilde{H} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \delta & \omega_1 \\ \omega_1^* & -\delta \end{pmatrix}$ et $|\tilde{\psi}(t)\rangle = c_f(t)|f\rangle + c_e(t)|e\rangle$. Cette équation a la forme d'une équation de Schrödinger indépendante du temps. Le changement de variable effectué nous permet donc de transformer astucieusement le problème dépendant du temps en un problème indépendant du temps dans une base bien choisie. On peut maintenant résoudre cette équation.
On suppose qu'à $t = 0$ le système est dans l'état $|f\rangle$. La probabilité $\mathcal{P}_e(t)$ que le système soit à l'instant t dans l'état $|e\rangle$ s'écrit donc :

$$\mathcal{P}_e(t) = |\langle e|\psi(t)\rangle|^2 = |c_e e^{-i\omega t/2}|^2 = |c_e|^2 = |\langle e|\tilde{\psi}\rangle|^2 \tag{8.12}$$

Pour calculer cette probabilité on montre que les énergies propres de $\tilde{H}$ sont $E_\pm = \pm\frac{\hbar}{2}\sqrt{\delta^2 + |\omega_1|^2}$. Les états propres sont

$$\begin{cases} |\psi_+\rangle &= \cos(\theta/2)e^{-i\phi/2}|f\rangle + \sin(\theta/2)e^{i\phi/2}|e\rangle \\ |\psi_-\rangle &= \cos(\theta/2)e^{i\phi/2}|e\rangle - \sin(\theta/2)e^{-i\phi/2}|f\rangle \end{cases} \tag{8.13}$$

où $\omega_1 = \delta\tan(\theta)e^{-i\phi}$ et $|\tilde{e}\rangle$ et $|\tilde{f}\rangle$ sont les états stationnaires récrits dans la nouvelle base. Pour simplifier on prend ω_1 réel dans la suite et on obtient finalement la formule de Rabi :

$$\boxed{\mathcal{P}_e(t) = \frac{\omega_1^2}{\omega_1^2 + \delta^2}\sin^2\left[\sqrt{\omega_1^2 + \delta^2}\,\frac{t}{2}\right]} \tag{8.14}$$

Les courbes représenant l'évolution temporelle de la probabilité ainsi que la résonance de la probabilité de transition en fonction du désaccord sont reportées sur la figure 8.1.

Dans la suite on cherche à résoudre le même type de problème pour une perturbation et un système quelconques. Il sera nécessaire de recourir à des approximations pour trouver les solutions de ce problème dans le cas général.

8.3 Perturbations dépendantes du temps

8.3.1 Principe

Comme précédement on considère un système décrit par un hamiltonien $\hat{H}(t)$:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t). \tag{8.15}$$

On appelle $\{|n\rangle\}$ les états propres de H_0 et E_n les énergies propres correspondantes. L'opérateur $\hat{V}(t)$ peut dépendre explicitement du temps et ne commute pas avec $\hat{H}_0$ afin d'induire des transitions entre différents états propres de $\hat{H}_0$. Le but du problème est de déterminer la probabilité de trouver le système dans un des états propres de $\hat{H}_0$ après une évolution pendant un t donné. Remarquons que pour une condition initiale donnée, l'équation de Schrödinger étant du premier ordre en temps, ce problème possède une solution bien définie.
Tout d'abord, on développe le vecteur d'état du système à l'instant t sur la base des états propres de $\hat{H}_0$:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n \gamma_n(t)e^{-iE_n t/\hbar}\,|n\rangle. \tag{8.16}$$

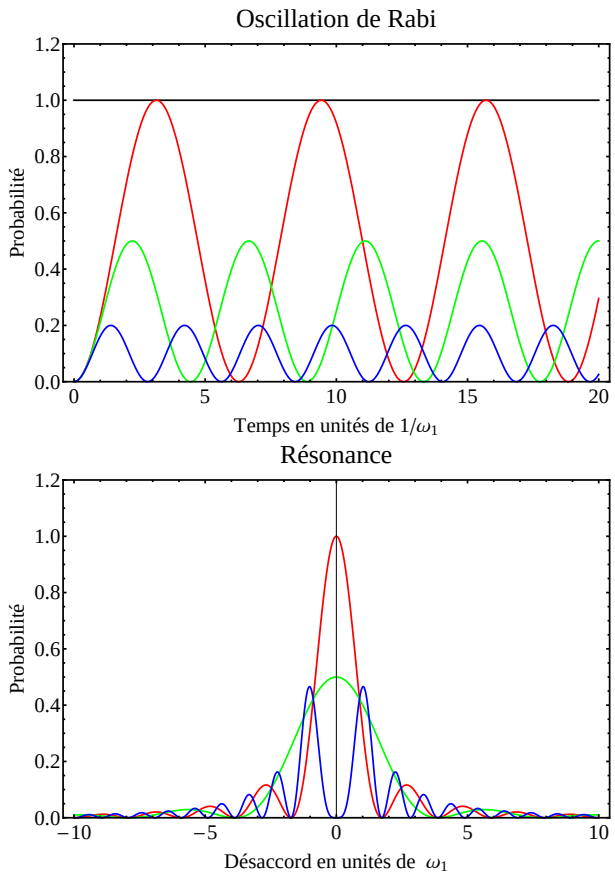

FIGURE 8.1 – En haut, évolution temporelle de la probabilité de transition pour différents désaccords. A résonance le contraste des oscillations est maximal ; il décroît lorsque l'on augmente le désaccord (les cas $\delta = 0$, $\delta = \omega_1$ et $\delta = 2\omega_1$ sont représentés sur la courbe). En bas, évolution de la probabilité de transition en fonction du désaccord pour $\omega_1 t = \frac{\pi}{2}$, π et 2π.

En appliquant l'équation de Schrödinger on obtient :

$$i\hbar \sum_n \left(\dot{\gamma}_n(t) - \frac{iE_n}{\hbar}\gamma_n(t) \right) e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle = \sum_n \gamma_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} \left(\hat{H}_0 + \hat{V}(t) \right) |n\rangle. \quad (8.17)$$

en simplifiant et après projection sur $\langle k|$ on obtient un système d'équations différentielles :

$$i\hbar\dot{\gamma}_k(t) = \sum_n \gamma_n(t) e^{-i\omega_{nk}t} \langle k|\hat{V}|n\rangle \quad (8.18)$$

où l'on a introduit les pulsations de Bohr ω_{nk} définies par $\hbar\omega_{nk} = E_n - E_k$. L'évolution du système est déterminée de façon exacte par ces équations et une condition initiale pour l'état du système. Dans la suite on va présenter une résolution perturbative de ces équations.

8.3.2 Résolution perturbative

On suppose que le terme dépendant du temps $\hat{V}(t)$ est petit devant $\hat{H}_0$. On va donc remplacer $\hat{V}(t)$ par $\lambda\hat{V}(t)$ où λ va jouer le rôle d'un paramètre sans dimension pour effectuer les développements. On suppose que $\gamma_k(t)$ peut être développé en puissance de λ :

$$\gamma_k(t) = \gamma_k^{(0)}(t) + \lambda\gamma_k^{(1)}(t) + \lambda^2\gamma_k^{(2)}(t)\ldots \quad (8.19)$$

Si on injecte ce développement dans (8.18) et qu'on identifie les termes de même puissance en λ on aboutit à :

$$\begin{cases} i\hbar\dot{\gamma}_k^{(0)}(t) &= 0 \\ i\hbar\dot{\gamma}_k^{(1)}(t) &= \sum_n \gamma_n^{(0)}(t)\, e^{-i\omega_{nk}t} \langle k|\hat{V}|n\rangle \\ & \vdots \\ i\hbar\dot{\gamma}_k^{(p)}(t) &= \sum_n \gamma_n^{(p-1)}(t)\, e^{-i\omega_{nk}t} \langle k|\hat{V}|n\rangle \end{cases} \quad (8.20)$$

En partant de cette structure on peut résoudre le problème par itération en calculant les $\gamma_k^{(1)}(t)$ à partir des $\gamma_k^{(0)}(t)$ qui eux-mêmes sont donnés par la condition initiale et ainsi de suite.
Par exemple, on retrouve qu'à l'ordre 0 le système reste dans son état initial comme s'il n'y avait pas de perturbation. De plus, on montre facilement que pour un système initialement à $t = 0$ dans un état $|i\rangle$ et si on se restreint au premier ordre, la probabilité de trouver le système dans un état $|f\rangle$ différent à l'instant t s'écrit :

$$\boxed{\mathcal{P}_{i\to f}(t) = |\langle f|\psi(t)\rangle|^2 = |\gamma_f^{(1)}(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2}\left| \int_0^t dt' e^{i\omega_{fi}t'} \langle f|\hat{V}(t')|i\rangle \right|^2} \quad (8.21)$$

On remarque que $\mathcal{P}_{i\to f} = \mathcal{P}_{f\to i}$, ce qui n'est vrai qu'à cet ordre. De plus, on voit tout de suite un résultat important pour la suite : au premier ordre la probabilité de transition est nulle si l'élément de matrice couplant les deux états est nul.
Pour que cette approximation soit valable il est nécessaire que $\mathcal{P}_{i\to f} \ll 1$. De façon plus intuitive on conçoit qu'il faut que la perturbation soit faible et appliquée pendant un temps suffisamment court pour que la probabilité de transition reste faible.

8.4 Probabilités de transition entre états discrets

On étudie maintenant des cas particuliers de couplage en se limitant au cas d'un hamiltonien $\hat{H}_0$ avec un spectre discret.

8.4.1 Perturbation constante

On considère une perturbation constante branchée à l'instant $t = 0$ et jusqu'à l'instant T. À l'ordre 1, à partir de l'équation (8.20) et en considérant que $\hat{V}$ ne dépend pas du temps on a

$$i\hbar\gamma_f(t \geqslant T) = \langle f|\hat{V}|i\rangle \int_0^T dt' e^{i\omega_{fi}t'}. \tag{8.22}$$

Et donc

$$\boxed{\mathcal{P}_{i\to f}(t \geqslant T) = \frac{1}{\hbar^2}|\langle f|\hat{V}|i\rangle|^2 f(T,\omega_{fi}),} \tag{8.23}$$

où l'on a introduit

$$f(T,\omega) = \frac{\sin^2(\omega T/2)}{(\omega/2)^2}. \tag{8.24}$$

Cette fonction est représentée sur la figure 8.2. A T fixé, c'est une fonction centrée sur $\omega = 0$ avec une largeur de l'ordre de $1/T$. Elle possède des maxima secondaires faibles qui décroissent en $1/\omega^2$. Son maximum vaut T^2. C'est la même fonction que la répartition d'intensité de la figure de diffraction à l'infini par une fente rectangulaire. On peut montrer que $\int_{-\infty}^{\infty} f(T,\omega)d\omega = 2\pi T$. On conclut que lorsque l'on applique une perturbation constante, on couple des états ayant des énergies proches et donc quasi-dégénérés. L'écart en énergie est de la forme $\delta E \approx \frac{\hbar}{T}$.

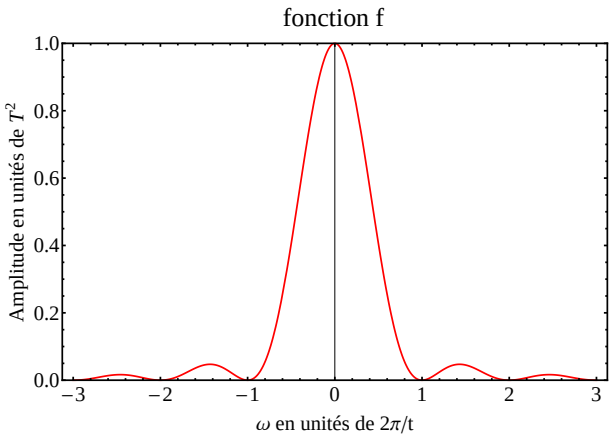

Figure 8.2 – Fonction $f(t,\omega)$

8.4.2 Perturbation sinusoïdale

Le cas d'une perturbation sinusoïdale a été traité en introduction de façon exacte pour une forme bien choisie du hamiltonien mais il est instructif d'étudier le résultat obtenu avec la méthode des perturbations. Les deux approches seront comparées plus loin.
On considère une perturbation de la forme [1] :

$$\hat{V}(t) = \hat{V}_0 \cos(\omega t) \tag{8.25}$$

où $\hat{V}_0$ est un opérateur indépendant du temps. En utilisant la même méthode que précédemment on montre qu'au premier ordre :

$$\mathcal{P}_{i\to f}(t) = \frac{|\langle f|\hat{V}_0|i\rangle|^2}{4\hbar^2}\left|\frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t}-1}{\omega_{fi}+\omega} + \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}-1}{\omega_{fi}-\omega}\right|^2. \tag{8.26}$$

Le développement du module carré va donner trois termes dont un terme croisé. Dans la suite on néglige ce terme croisé ce qui est valable si $\omega_{fi}t \gg 1$; c'est-à-dire si, comme nous allons le voir, on a des résonances pour des fréquences bien séparées. On a donc

$$\boxed{\mathcal{P}_{i\to f}(t) = \frac{|\langle f|\hat{V}_0|i\rangle|^2}{4\hbar^2}[f(t,\omega+\omega_{fi}) + f(t,\omega-\omega_{fi})].} \tag{8.27}$$

1. Le calcul pour un sinus au lieu d'un cosinus donne le même résultat à un signe - près entre les deux termes de l'équation (8.27).

On obtient une formule similaire à celle obtenue pour une perturbation constante mais avec deux termes résonants (si $\omega_{fi}t \gg 1$) centrés autour de $\omega = \pm\omega_{fi}$. Ces deux termes correspondent à des phénomènes d'absorption ($\omega_{fi} > 0$) et d'émission stimulée ($\omega_{fi} < 0$). Pour une pulsation donnée ω seul un des deux termes est résonant et donc une perturbation harmonique a pour effet de coupler de façon résonante deux états d'énergies séparées d'une valeur proche de $\hbar|\omega_{fi}|$. On voit ici que le coefficient donnant l'amplitude de l'absorption et l'émission stimulée est le même. Notons enfin que l'on retrouve le même résultat que pour une perturbation constante à un facteur 4 près qui correspond au fait que pour $\omega = 0$ les "deux fonctions f interfèrent constructivement".

8.4.3 Approximation séculaire

Lors du calcul au premier ordre utilisant l'équation (8.20) on voit que garder les γ_n à l'ordre 0 n'est correct que si les populations de ces états $|n\rangle$ ne sont pas trop grandes. Dans le cas d'une excitation résonante on va surtout coupler l'état de départ avec un unique état final dont la probabilité d'occupation peut être importante. Ainsi on part toujours de l'équation (8.20), qui est une équation à l'ordre 1 ; mais, pour améliorer l'approximation précédente, on garde les valeurs à l'ordre 0 pour tous les coefficients sauf pour l'état final et l'état initial qui peuvent prendre une valeur quelconque (c'est-à-dire avec un module qui peut être éventuellement proche de 1) et qui ne sont donc plus écrits sous la forme d'un développement en puissance de λ. On reprend les mêmes notations et on considère la perturbation (8.25). On obtient le système différentiel suivant :

$$\begin{cases} i\hbar\dot{\gamma}_i(t) = \\ \frac{1}{2}\left\{\left[e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}\right]\langle i|\hat{V}_0|i\rangle\,\gamma_i(t) + \left[e^{i(\omega-\omega_{fi})t} + e^{-i(\omega+\omega_{fi})t}\right]\langle i|\hat{V}_0|f\rangle\,\gamma_f(t)\right\} \\ i\hbar\dot{\gamma}_f(t) = \\ \frac{1}{2}\left\{\left[e^{i(\omega+\omega_{fi})t} + e^{-i(\omega-\omega_{fi})t}\right]\langle f|\hat{V}_0|i\rangle\,\gamma_i(t) + \left[e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}\right]\langle f|\hat{V}_0|f\rangle\,\gamma_f(t)\right\} \end{cases}$$

Dans le cas résonant ($\omega \approx \omega_{fi}$), les termes en $e^{i(\omega-\omega_{fi})t}$ oscillent lentement en fonction du temps. On les appelle termes séculaires. L'approximation séculaire consiste à négliger les autres termes qui lors de l'intégration temporelle vont se moyenner à 0. On obtient ainsi le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} i\dot{\gamma}_i(t) &= \frac{1}{2\hbar}\,e^{i(\omega-\omega_{fi})t}\,\langle i|\hat{V}_0|f\rangle\,\gamma_f(t) \\ i\dot{\gamma}_f(t) &= \frac{1}{2\hbar}\,e^{-i(\omega-\omega_{fi})t}\,\langle f|\hat{V}_0|i\rangle\,\gamma_i(t) \end{cases} \tag{8.28}$$

La résolution de ce système est similaire à celle réalisée pour déterminer les oscillations de Rabi et en posant $\hbar\omega_1 = |\langle f|V_0|i\rangle|^2$ on retrouve la formule de Rabi :

$$\mathcal{P}_{i\to f}(t) = \frac{\omega_1^2}{\omega_1^2+\delta^2}\sin^2\left[\sqrt{\omega_1^2+\delta^2}\,\frac{t}{2}\right] \tag{8.29}$$

8.4.4 Conclusion

Lorsque l'on couple des niveaux discrets par une perturbation sinusoïdale et que la fréquence de cette perturbation est résonante avec une transition particulière on peut décrire l'évolution temporelle à l'aide des oscillations de Rabi. Cette description repose sur l'approximation séculaire où l'on a négligé les termes non-résonants. Le calcul fait au premier paragraphe de ce chapitre est simplement un exemple où l'on a choisit une perturbation qui n'avait pas de terme non-résonant et c'est donc pour cette raison que l'on a trouvé un résultat exact sans approximation séculaire.
D'autre part, si plus de deux niveaux sont couplés, on peut utiliser le résultat (8.27) mais seulement lorsque les probabilités de transition restent faibles. Dans le cas général, il faut résoudre l'équation de Schrödinger qui donne un système d'équations différentielles couplées comme celui de l'équation (8.18)

8.5 Transition entre un état discret et un continuum

Un cas particulièrement important en pratique est celui où un état discret dans lequel est initialement le système est couplé à un continuum d'états. On traite ici le cas d'une perturbation constante et on généralisera à la fin le résultat pour une perturbation sinusoïdale. Ce problème intervient par exemple dans les processus de désintégration et d'émission spontanée.

8.5.1 Taux de transition entre deux niveaux discrets

Reprenons le résultat (8.23) obtenu pour une perturbation constante entre deux niveaux discrets :

$$\mathcal{P}_{i\to f}(t \geqslant T) = \frac{1}{\hbar^2}|\langle f|\hat{V}|i\rangle|^2 f(T,\omega_{fi}), \tag{8.30}$$

Pour des temps suffisament longs on peut prendre la limite de la fonction f qui est donnée par :

$$\lim_{t\to\infty} f(t,\omega) = 2\pi t\,\delta(\omega). \tag{8.31}$$

Ce qui donne :

$$\mathcal{P}_{i\to f}(t \geqslant T) = \frac{2\pi T}{\hbar}\delta(E_f - E_i)|\langle f|\hat{V}|i\rangle|^2. \tag{8.32}$$

On introduit dans la suite le taux de transition $\Gamma_{if} = d\mathcal{P}_{i\to f}(t \geqslant T)/dT$ qui correspond donc à une probabilité de transition par unité de temps :

$$\boxed{\Gamma_{if} = \frac{2\pi}{\hbar}\delta(E_f - E_i)|\langle f|\hat{V}|i\rangle|^2.} \tag{8.33}$$

Commentons la présence du Dirac dans la formule précédente. Il signifie que pour une perturbation de durée suffisamment longue, on va coupler seulement l'état initial à un état final de même énergie. Le fait que la probabilité diverge pour $E_f = E_i$ vient du fait que la limite des temps longs correspond à des temps suffisamment longs pour que la fonction f soit étroite mais il ne faut pas qu'ils soient trop longs sinon la probabilité de transition devient importante et le traitement perturbatif n'est plus pertinent comme déjà évoqué (on a vu que le maximum de la fonction f varie comme t^2.).

8.5.2 Règle d'or de Fermi

On considère maintenant que parmi les états propres de $\hat{H}_0$ certains forment un continuum que l'on peut repérer par un ensemble continu d'indices que l'on nomme α. Ces états sont normés : $\langle\alpha|\alpha'\rangle = \delta(\alpha - \alpha')$. Dans ce cas, il faut se rappeler que la quantité $|\langle\alpha|\psi(t)\rangle|^2$ n'est pas une probabilité mais une densité de probabilité. Ainsi, pour un système décrit par un ket $|\psi(t)\rangle$, $|\langle\alpha|\psi(t)\rangle|^2 d\alpha$ représente la probabilité de mesurer α à $d\alpha$ près. La probabilité de trouver le système dans un certain intervalle D_f de valeurs de α centré autour de α_f s'écrit donc :

$$\delta\mathcal{P}_{D_f}(t) = \int_{\alpha\in D_f} d\alpha\, |\langle\alpha|\psi(t)\rangle|^2. \tag{8.34}$$

L'indice α représente formellement l'ensemble des nombres quantiques nécessaires pour décrire l'état du système. Pour simplifier la présentation dans la suite, on considère que les états sont uniquement caractérisés par leur énergie.
Ainsi, en partant de l'état initial $|i\rangle$ le taux de transition vers un domaine d'états finals D_f s'écrit :

$$\Gamma_{i\to D_f} = \frac{2\pi}{\hbar}\sum_{f\in D_f}\delta(E_f - E_i)|\langle f|\hat{V}|i\rangle|^2. \tag{8.35}$$

Pour faire la sommation sur les états finals, on fait intervenir la densité d'états $\rho(E)$ définie par :

$$dN = \rho(E)dE \tag{8.36}$$

où dN est le nombre d'états accessibles dans la bande d'énergie [2] dE. Et on transforme la somme discrète en intégrale :

$$\Gamma_{i\to D_f} = \frac{2\pi}{\hbar}\int_{E\in D_f} dE\,\rho(E)\,|\langle E|\hat{V}|i\rangle|^2\,\delta(E_f - E_i). \tag{8.37}$$

Au final on obtient :

$$\boxed{\begin{aligned}\Gamma_{i\to D_f} &= \frac{2\pi}{\hbar}\,\rho(E_f = E_i)\,|\langle E_f = E_i|\hat{V}|i\rangle|^2 \\ &= \frac{2\pi}{\hbar}\sum_{f\in D_f}|\langle E_f = E_i|\hat{V}|i\rangle|^2\delta(E_f - E_i).\end{aligned}} \tag{8.38}$$

Il est clair que cette formule n'est utilisable que si l'énergie E_i est incluse dans le domaine D_f. Dans le cas contraire, le taux de transition est tout simplement nul. Ce résultat très important constitue la règle d'or de Fermi. Cette règle est applicable dans un domaine de temps bien précis. D'une part, le temps d'interaction doit être suffisamment court pour que la probabilité de transition soit faible. Cette échelle est donnée par $\tau = (\Gamma_{i\to D_f})^{-1}$. D'autre part, la durée d'interaction doit être suffisamment longue pour que la largeur en fréquence de la résonance (inversement proportionnelle à la durée d'interaction) soit suffisante pour que l'on puisse remplacer la fonction f par un Dirac en E_f. Appelons ΔE la largeur typique de la variation en énergie de $\rho(E)\,|\langle E|\hat{V}|i\rangle|^2$. Les deux conditions précédentes se résume par :

$$\frac{\hbar}{\Delta E} \ll t \ll \tau, \tag{8.39}$$

condition à vérifier pour pouvoir appliquer la règle d'or de Fermi.
Rappelons que cette formule est vraie pour une perturbation constante. Pour une perturbation sinusoïdale le même calcul donne :

$$\boxed{\Gamma_{i\to D_f} = \frac{\pi}{2\hbar}\,\rho(E_f = E_i + \hbar\omega)\,|\langle E_f = E_i + \hbar\omega|\hat{V}|i\rangle|^2.} \tag{8.40}$$

2. Si nécessaire la densité d'états peut dépendre d'un autre paramètre que l'énergie que nous n'explicitons pas ici pour plus de clarté. Par exemple lors d'une expérience de diffusion, la particule diffusée est caractérisée par son énergie et aussi l'angle solide sous lequel le détecteur voit la cible.

Comme on l'a vu à la première partie, une perturbation sinusoïdale couple donc des états d'énergies séparées de $\hbar\omega$. Le deux résultats diffèrent d'un facteur 4 comme pour la formule (8.27).
Enfin, pour alléger les notations on a supposé que la seule variable continue était l'énergie. Si une autre variable continue β est nécessaire pour décrire l'état du système alors les dernières formules doivent comporter aussi une intégration sur le domaine $D_f^{(\beta)}$ autorisé. Reprenons l'exemple de processus de diffusion où l'on doit sommer sur l'angle solide $\delta\Omega_f$ dans lequel le détecteur peut mesurer les particules diffusées. Alors, on aura [3]

$$\Gamma_{i\to D_f} = \frac{2\pi}{\hbar}\,\rho(E_f = E_i, \delta\Omega_f)\,|\langle E_f = E_i, \delta\Omega_f|\hat{V}|i\rangle|^2\,\frac{\delta\Omega_f}{4\pi}. \tag{8.41}$$

8.5.3 Évolution aux temps longs

Le résultat précédent donne une évolution de la probabilité de transition proportionnelle au temps. Dans les processus connus de couplage à un continuum (émission spontanée, désexcitation radioactive,...) on observe une décroissance exponentielle de la population de l'état de départ. Évidemment au premier ordre le développement de l'exponentielle donne une décroissance linéaire (en $1-\Gamma t$) et le modèle précédent permet donc d'expliquer le début de la décroissance mais on souhaite retrouver une évolution en $e^{-\Gamma t}$ pour les temps longs. On présente ici la méthode de Wigner-Weisskopf qui permet de retrouver cette décroissance exponentielle.

On considère le même problème qu'auparavant. Le système est dans l'état $|i\rangle$ à $t = 0$ et évolue vers un continuum d'états $|f\rangle$ caractérisé par une densité d'états $\rho(E)$ sous l'action de la perturbation $\hat{V}(t)$. On suppose que seuls les éléments $\langle i|\hat{V}|f\rangle$ et $\langle f|\hat{V}|i\rangle$ sont non nuls et on pose $V_{if} = \langle i|\hat{V}|f\rangle$. On considère une perturbation qui ne dépend pas explicitement du temps. On cherche les solutions du problème sous la forme :

$$|\psi(t)\rangle = \gamma_i(t)e^{-iE_it/\hbar}|i\rangle + \int_{D_f} dE_f\,\rho(E_f)\,\gamma_f(t)\,e^{-iE_ft/\hbar}\,|f\rangle. \tag{8.42}$$

On injecte cette expression dans l'équation de Schrödinger et on aboutit au système différentiel suivant :

$$\left\{\begin{array}{lcl} i\hbar\dot{\gamma}_i(t) & = & \displaystyle\int_{D_f} dE_f\,\rho(E_f)\,e^{i\omega_{if}t}\,V_{if}\,\gamma_f(t) \\ i\hbar\dot{\gamma}_f(t) & = & e^{-i\omega_{if}t}\,V_{if}^*\,\gamma_i(t). \end{array}\right. \tag{8.43}$$

3. En intégrant sur tout les angles solides on retrouve la formule (8.38)

On intègre formellement la deuxième équation pour trouver $\gamma_f(t)$ puis on remplace dans la première pour déterminer une équation intégro-différentielle :

$$\dot{\gamma}_i(t) = -\frac{1}{\hbar^2}\int_{D_f} dE_f\,\rho(E_f)\int_0^t dt'\,e^{i\omega_{if}(t-t')}\,|V_{if}|^2\,\gamma_i(t'). \tag{8.44}$$

On peut récrire cette expression sous la forme :

$$\dot{\gamma}_i(t) = -\int_0^t dt'\left\{\frac{1}{\hbar^2}\int_{D_f} dE_f\,\rho(E_f)\,e^{i\omega_{if}(t-t')}\,|V_{if}|^2\right\}\gamma_i(t'). \tag{8.45}$$

Étudions la fonction entre accolades dans l'expression ci-dessus. C'est la transformée de Fourier d'une fonction lentement variable de E_f. C'est donc une fonction de faible largeur centrée sur $t = t'$. On fait maintenant l'approximation que la largeur de cette fonction est plus faible que l'échelle caractéristique de variations de γ_i. Ainsi on peut sortir le γ_i de l'intégrale et on obtient une équation de la forme [4] :

$$\dot{\gamma}_i(t) = -\gamma_i(t)\left\{\int_0^\infty dt'\,\frac{1}{\hbar^2}\int_{D_f} dE_f\,\rho(E_f)\,e^{-i\omega_{if}(t-t')}\,|V_{if}|^2\right\}. \tag{8.46}$$

Nous ne ferons pas ici le calcul de l'intégrale entre accolades (voir bibliographie). On remarquera simplement que c'est une intégrale complexe. On peut montrer que sa partie réelle vaut $\Gamma/2$. Donc la probabilité d'être dans l'état $|i\rangle$ en fonction du temps varie comme $e^{-\Gamma t}$ (avec comme précédemment $\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar}\,\rho(E_f = E_i)\,|\langle E_f = E_i|\hat{V}|i\rangle|^2$). La quantité $1/\Gamma$ est donc le temps de vie dans l'état initial. La partie imaginaire crée un déplacement d'énergie (appelé déplacement de Lamb en physique atomique) [5] qui nous ne détaillons pas ici.

Bibliographie

- Mécanique Quantique tome 2. Cohen-Tannoudji, Diu, Laloë. Chapitre XIII.
- Mécanique Quantique. Basdevant,Dalibard. Chapitre 17.
- Mécanique Quantique. Landau Lifchitz. Chapitre VI
- Quantum Mechanics. Schwabl. Chapitre 16

4. La fonction intégrée ayant des valeurs non-nulles sur un intervalle de valeurs de t' étroit on peut remplacer la borne supérieure de l'intégrale par l'infini.

5. Ce déplacement d'énergie vaut $\mathcal{PP}\left(\int dE_f\,\rho(E_f)\,\frac{|V_{if}|^2}{\omega_{if}}\right)$ où $\mathcal{PP}$ désigne la partie principale.

9 Théorie de la diffusion

L'étude expérimentale des propriétés de la matière repose souvent sur des expériences de diffusion de faisceau sur une cible. Cette technique est appliquée aussi bien dans le domaine optique (diffraction de Bragg avec des rayons X) que dans la physique des hautes énergies (collisions de particules dans les grands accélérateurs). C'est par exemple ce type de mesure qui a permis à Rutherford en 1908 de prédire la structure de l'atome. En détectant les particules diffusées lors de ces collisions on peut déduire des propriétés sur les interactions entre les particules cibles et les particules incidentes. Ce domaine peut-être décrit dans certains cas par la physique classique mais la physique quantique est nécessaire pour traiter les processus qui se produisent à l'échelle atomique ou nucléaire.

9.1 Présentation

9.1.1 Hypothèses

Dans ce chapitre, on étudie la théorie de la diffusion dans le contexte suivant :

- On considère des collision élastiques c'est-à-dire pour lesquelles l'énergie cinétique est conservée. L'état interne des particules est donc inchangé lors de la collision. Seul l'état du mouvement des particules est changé.
- On considère ici l'interaction entre une particule du faisceau incident et une particule de la cible. On néglige les interactions entre les particules du faisceau et on néglige les phénomènes de diffusions multiples pour les cibles trop denses.
- On suppose que le potentiel d'interaction V entre la particule cible à la position $\vec{r}_1$ et la particule incidente à la position $\vec{r}_2$ ne dépend que de $\vec{r}_1 - \vec{r}_2$ et on se ramène donc à un problème dans le référentiel du centre de masse décrit par le mouvement d'une particule de masse m dans un potentiel central $V(\vec{r})$.
- Le spin des particules peut jouer un rôle essentiel dans certains cas mais nous nous limitons au cas des particules sans spin (sauf dans la partie 4.5).
- On négligera les effets d'interférences entre les différentes ondes diffusées. Le flux détecté est donc proportionnel aux nombres de particules $\mathcal{N}$ diffusantes dans la cible.

9.1.2 Section efficace de collision

Le principe d'une expérience de collision est représenté sur la figure 9.1. Un faisceau incident de flux $\mathcal{F}$ dont on limite la taille transversalement diffuse sur une cible contenant $\mathcal{N}$ centres diffusants. On détecte le nombre de particules diffusées à un angle (θ, ϕ) par rapport à l'axe z déterminé par le faisceau incident (avec les notations en coordonnées sphériques usuelles).

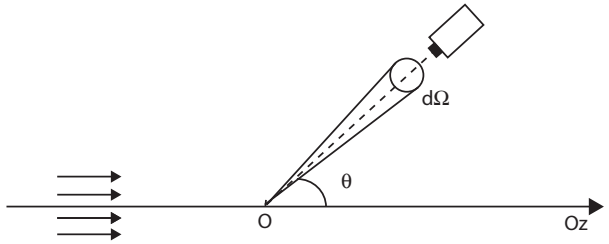

Figure 9.1 – Principe d'une expérience de collision.

Le détecteur mesure le flux de particules diffusées $d\mathcal{N}_{\text{diff}}$ dans un angle solide $d\Omega$ que l'on suppose infinitésimal :

$$\boxed{d\mathcal{N}_{\text{diff}}(\theta, \phi) = \mathcal{F}\mathcal{N}\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \phi)d\Omega} \tag{9.1}$$

où le facteur de proportionnalité $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ est la section efficace différentielle de collision. Pour clarifier étudions les dimensions des termes de cette équation. Le flux $\mathcal{F}$ incident est le nombre de particules incidentes par unité de temps et par unité de surface perpendiculaire à l'axe z. Le nombre $\mathcal{N}$ de centres diffusant est sans dimension. Le flux de particules diffusées $d\mathcal{N}_{\text{diff}}$ dans l'angle solide $d\Omega$ a la dimension de l'inverse d'un temps. Donc $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ a la dimension d'une surface (par stéradian). Par définition, c'est une quantité normalisée indépendante du flux et du nombre de diffuseurs dans la cible. On appelle section efficace (totale) σ l'intégrale sur tous les angles possibles :

$$\boxed{\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \phi)\, d\Omega} \tag{9.2}$$

telle que $\mathcal{N}_{\text{diff}} = \mathcal{F}\mathcal{N}\sigma$. Cette définition pour décrire les collisions est valable aussi bien en physique classique qu'en physique quantique. Dans le cas quantique la notion de trajectoire n'étant plus pertinente, on ne peut plus l'utiliser

pour décrire les collisions. La description faite ici repose sur une analyse statistique d'une expérience de collision et est donc adaptée au formalisme quantique qui va permettre de calculer la valeur de la section efficace différentielle.

9.1.3 Illustration pour des sphères dures classiques

On calcule ici la section efficace différentielle de collision pour des particules ponctuelles diffusant sur des sphères de rayon R. Il est utile d'introduire la notion de paramètre d'impact : c'est la plus petite distance entre la trajectoire incidente en l'absence de collision et le centre de la cible. Pour une sphère, on a $b = R\cos(\theta/2)$. Donc les particules qui vont diffuser dans l'angle solide $d\Omega$ sont les particules qui sont dans la couronne de rayon compris entre b et $b + db$ et avec un angle compris entre ϕ et $\phi + d\phi$. On a donc $d\sigma = bdbd\phi = R^2\cos(\theta/2)d(\cos(\theta/2))d\phi = \frac{R^2}{4}\sin(\theta)d\theta d\phi = \frac{R^2}{4}d\Omega$ et la section efficace différentielle vaut $\frac{R^2}{4}$. En intégrant sur tous les angles solides on obtient $\sigma = \pi R^2$. Le nombre de particules diffusées par unité de temps s'écrit donc $\mathcal{N}_{\text{diff}} = \mathcal{F}\mathcal{N}\pi R^2$. On interprète simplement πR^2 comme la surface balayée par le flux de particules incidentes qui vont entrer en collision avec la cible qui est donc la projection de la sphère sur le plan orthogonal à l'axe z et passant par le centre de la sphère.

9.2 Amplitude de diffusion

On va maintenant traiter quantiquement le problème de diffusion pour calculer des sections efficaces différentielles. Nous allons dans la suite chercher les états stationnaires d'un hamiltonien de la forme :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(\vec{r}) \tag{9.3}$$

où $\hat{V}(\vec{r})$ est le potentiel d'interaction entre le centre diffusant et les particules incidentes qu'on suppose à symétrie sphérique.

La recherche des états stationnaires de ce problème peut sembler être un problème différent de celui de l'évolution temporelle d'une particule depuis $z = -\infty$ et diffusant sur la cible vers le détecteur. La description correcte consiste à étudier la propagation du paquet d'ondes associé à la particule au cours du processus de diffusion (voir bibliographie). Pour simplifier on considère ici une unique onde plane incidente et on admet que les résultats obtenus sont identiques si l'on considère un paquet d'ondes planes. On choisit une onde de vecteur d'onde k parallèle à Oz :

$$\phi(\vec{r}) = A\, e^{ikz} \tag{9.4}$$

Comme on considère les états de diffusion, on associe une énergie positive E à l'état de diffusion. Il s'agit donc de résoudre l'équation de Schrödinger :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r)\right)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \tag{9.5}$$

Dans la limite d'un potentiel nul, l'onde plane est solution de cette équation et on a $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. À cette onde plane on associe un courant de probabilité $\vec{j_0} = \frac{\hbar}{m}\text{Im}(\phi^*\vec{\nabla}\phi) = |A|^2\frac{\hbar\vec{k}}{m} = |A|^2\vec{v}$. Pour se raccorder à la définition de la section efficace différentielle, remarquons que le flux incident $\mathcal{F}$ est égal à $|\vec{j_0}|$.

Il faut maintenant déterminer la forme générale des solutions de l'équation (9.5). Si on se place suffisamment loin du centre diffusant on ne doit chercher que les états asymptotiques qui vérifient à grande distance $\Delta\psi + k^2\psi \approx 0$. De plus, la solution de (9.5) doit faire intervenir un terme contenant l'onde plane incidente et un terme supplémentaire de faible amplitude décrivant l'effet de diffusion.

On choisit donc des solutions asymptotiques de la forme :

$$\psi(\vec{r}) = A\left(e^{ikz} + f_k(\theta,\phi)\frac{e^{ikr}}{r}\right) \tag{9.6}$$

On a fait le choix d'ajouter une amplitude diffusée sous la forme d'une onde sphérique ($\frac{e^{ikr}}{r}$). Cette forme permet, à 3 dimensions, d'assurer la conservation du flux de courant de probabilité [1]. Le terme $f_k(\theta,\phi)$, homogène à une longueur, est appelé amplitude de diffusion. Il est indépendant de r et ne dépend que de l'angle auquel on place le détecteur. Il dépend *a priori* de k et donc de l'énergie des particules incidentes.

Pour un potentiel qui décroît à grande distance en $1/r^\alpha$ on peut vérifier que la forme (9.6) est solution de l'équation (9.5) si $\alpha > 1$. [2] Donc cette méthode n'est pas correcte pour le potentiel coulombien qui doit être traité spécifiquement.

Remarquons aussi une autre limite de notre modèle. L'onde plane considérée ici a une extension transverse infinie et sous cette forme est détectable quel que soit l'angle du détecteur. En réalité le jet incident a une taille limitée et le détecteur est placé à un angle suffisamment différent de $\theta = 0$ pour ne pas détecter les particules incidentes non diffusées.

L'amplitude de diffusion est particulièrement intéressante car on peut la lier simplement à la section efficace différentielle. En effet, si l'on considère le

1. C'est un résultat équivalent à celui de l'optique qui montre que le champ électrique possède une décroissance en $1/r$ pour assurer la conservation de l'énergie.
2. Voir l'ouvrage d'Aslangul cité en bibliographie.

courant associé à l'onde diffusée, on montre que sa composante radiale vaut :

$$j_{\text{radial}} = |A|^2 \frac{\hbar k}{mr^2} |f_k(\theta, \phi))|^2. \tag{9.7}$$

Or, on peut vérifier qu'à grande distance les composantes angulaires du courant de probabilité sont négligeables car elles décroissent en r^3 et donc le courant total diffusé est tel que $j_{\text{diff}} \approx j_{\text{radial}}$. On en déduit que le nombre de particules détectées dans un angle solide $d\Omega$ défini à l'équation (9.1) s'écrit aussi :

$$d\mathcal{N}_{\text{diff}} = |j_{\text{diff}}| dS = |j_{\text{diff}}| r^2 d\Omega = j_0 |f_k(\theta, \phi|^2 d\Omega. \tag{9.8}$$

En comparant ce résultat à l'équation (9.1) on obtient [3] :

$$\boxed{\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_k(\theta, \phi)|^2.} \tag{9.9}$$

La section efficace est donc donnée par le module carré de l'amplitude de diffusion ce qui justifie *a posteriori* le terme d'amplitude de diffusion.

9.3 Équation intégrale de diffusion

L'étude précédente nous a permis de montrer le lien entre l'amplitude de diffusion et la section efficace différentielle mais la résolution de l'équation de Schrödinger (9.5) reste à faire. Cette résolution n'est pas possible dans le cas général mais nous allons ici déterminer une solution formelle de cette équation qui pourra être utilisée pour faire une résolution par itération. Récrivons cette équation sous la forme suivante [4] :

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta + k^2)\, \psi_k(\vec{r}) = V(r) \psi_k(\vec{r}). \tag{9.10}$$

On peut résoudre cette équation en utilisant la méthode de la fonction de Green $G(\vec{r})$. Cette fonction vérifie l'équation suivante :

$$(\Delta + k^2)\, G(\vec{r}) = \delta(\vec{r}) \tag{9.11}$$

3. Dans ce raisonnement, on a choisi $\mathcal{N} = 1$.

4. On choisit d'appeler la fonction d'onde $\psi_k(\vec{r})$ avec l'indice k qui est associé au vecteur d'onde incident. Seule sa norme importe car on étudie le problème d'une onde plane incidente. Cet indice caractérise donc l'énergie incidente. La dépendance spatiale de l'onde diffusée est incluse dans l'argument $\vec{r}$.

On admettra que cette équation a deux solutions indépendantes :

$$G_k^{\pm}(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ikr}}{r}. \tag{9.12}$$

On s'intéresse dans la suite seulement à la solution de type *onde sortante* (en e^{ikr}) qui est adaptée à notre problème de diffusion. On peut vérifier que l'expression suivante, nommée équation de Schwinger-Lipmann, est solution de l'équation (9.11) :

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{ikz} + \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3u\, G_k^+(\vec{r} - \vec{u})\, V(\vec{u})\, \psi_k(\vec{u}). \tag{9.13}$$

Cette expression constitue l'équation intégrale de diffusion. C'est une équation implicite puisque ψ_k apparaît dans les deux membres.

Examinons la limite asymptotique. Dans ce cas $\vec{r} \gg \vec{u}$ et $|\vec{r} - \vec{u}| \approx r - \frac{\vec{r}\cdot\vec{u}}{r}$. La fonction de Green sortante (9.12) s'écrit donc :

$$G_k^+(\vec{r} - \vec{u}) \approx -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} e^{-ik\frac{\vec{r}\cdot\vec{u}}{r}}. \tag{9.14}$$

On peut donc identifier l'expression de l'amplitude de diffusion avec l'équation (9.6) et on obtient :

$$\boxed{f_k(\theta, \phi) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3u\, V(\vec{u})\, \psi_k(\vec{u})\, e^{-i\vec{k}'.\vec{u}},} \tag{9.15}$$

où l'on a posé $\vec{k}' = \frac{k}{r}\vec{r}$ qui est le vecteur d'onde associé à l'onde diffusée dans la direction $\vec{r}$. On notera que comme on étudie des collisions élastiques on a $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$. Le sens physique de cette équation est de relier l'amplitude de l'onde diffusée au potentiel diffuseur. L'intégration se fait en effet sur une taille de l'ordre de la portée du potentiel c'est-à-dire sur une région de l'espace où le potentiel prend des valeurs importantes [5]. C'est une équation implicite en ψ_k car l'amplitude diffusée dépend en fait des valeurs que prend l'état de diffusion dans un volume à l'intérieur de la portée du potentiel. La structure de cette équation se prête à une résolution itérative et nous allons calculer dans la suite le terme d'ordre le plus bas.

Pour finir, résumons ce que nous venons de faire : à partir de l'équation différentielle (9.10), on a réalisé une intégration formelle pour obtenir une

5. La notion de portée du potentiel est assez délicate à définir. Une discussion plus détaillée peut être trouvée dans les ouvrages cités en bibliographie.

équation intégrale ayant le même contenu. Parmi les différentes solutions possibles (combinaison linéaire de $G^{\pm}$, choix de e^{ikz} pour la "constante d'intégration") pour cette équation intégrale (9.13) on choisit une forme qui donne le bon comportement asymptotique défini à l'équation (9.6).

9.4 Cas particuliers ou limites

9.4.1 Approximation de Born

L'équation implicite (9.15) peut être résolue par itération. Au premier ordre, on injecte dans l'intégrale la solution d'ordre zéro c'est-à-dire la solution sans diffusion soit l'onde plane : $\psi_k(\vec{u}) = e^{i\vec{k}.\vec{u}}$. On obtient :

$$f_k(\theta,\phi) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int d^3u\, V(\vec{u})\, e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{u}}, \tag{9.16}$$

On reconnaît dans le terme de droite la transformée de Fourier du potentiel d'interaction. On en déduit la section efficace différentielle :

$$\boxed{\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left|\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right|^2 \left|TF[V](\vec{k}-\vec{k}')\right|^2,} \tag{9.17}$$

où TF désigne la transformée de Fourier. Ce résultat est connu comme l'approximation de Born. On retrouve sous une forme très simple l'idée que la connaissance de la section efficace différentielle permet de remonter aux propriétés du potentiel diffusant.

Dans quel régime cette approximation est-elle valable ? Il faut que le remplacement de $\psi_k(\vec{u})$ par $e^{i\vec{k}.\vec{u}}$ soit valable et donc que $f_k/r \ll 1$ pour que dans l'équation (9.6) l'onde diffusée soit faible devant l'onde plane. Si on appelle b la portée typique du potentiel diffusant et V_0 son amplitude, on aboutit à $\frac{m}{\hbar^2}V_0 b^2 \ll 1$ soit encore $V_0 \ll \frac{\hbar^2}{mb^2}$. Autrement dit, il suffit que l'amplitude du potentiel soit faible devant l'énergie cinétique associée à un confinement sur une taille b.

9.4.2 Collisions à basse énergie

On veut montrer ici que pour une énergie suffisamment basse des particules incidentes la diffusion devient isotrope. Rappelons l'expression (9.6) de l'amplitude diffusée :

$$\psi(\vec{r}) = A\left(e^{ikz} + f_k(\theta,\phi)\frac{e^{ikr}}{r}\right) \tag{9.18}$$

Il s'agit donc de montrer que f_k est indépendant de θ et ϕ. La dépendance angulaire de f_k vient du terme en $e^{-i\vec{k}'.\vec{u}}$ dans (9.15). Or, si le domaine d'intégration de (9.15), qui est défini par la portée du potentiel, s'étend sur une taille suffisamment petite devant $1/k$, alors on peut remplacer cette exponentielle par 1. Avec b la portée du potentiel, la condition sur l'énergie E des particules incidentes s'écrit :

$$\boxed{E \ll \frac{\hbar^2}{2mb^2}} \tag{9.19}$$

Et dans ce régime on a une onde diffusée isotrope :

$$\psi(\vec{r}) = A\left(e^{ikz} + f_k\frac{e^{ikr}}{r}\right). \tag{9.20}$$

On définit alors la longueur de diffusion a comme :

$$\boxed{a = -\lim_{k\to 0} f_k} \tag{9.21}$$

Cette quantité a la dimension d'une longueur et la section efficace totale s'écrit donc $\sigma = 4\pi a^2$. Ce résultat a une importance pratique : dans la limite de basse énergie, quel que soit le potentiel, la physique des collisions est simplement décrite par un seul paramètre qui est la longueur de diffusion. Autrement dit, deux potentiels différents mais avec la même longueur de diffusion donneront la même section efficace.

Dans l'approximation de Born, on a alors [6] :

$$\boxed{a = \frac{m}{2\pi\hbar^2}\int d^3u\, V(\vec{u}).} \tag{9.22}$$

On remarque que dans la limite $k \to 0$, on a $\psi(r) \propto 1 - a/r$. La longueur de diffusion est donc la valeur pour laquelle la forme asymptotique de la fonction d'onde s'annule. Pour un potentiel quelconque il suffit donc de résoudre l'équation de Schrödinger et de trouver ce point pour déterminer la longueur de diffusion.

Enfin, on admettra pour la suite qu'à l'ordre suivant l'amplitude de diffusion s'écrit :

$$\boxed{f_k = \frac{-a}{1+ika}} \tag{9.23}$$

6. On remarque qu'une condition pour que cette intégrale converge pour un potentiel en $1/r^{\alpha}$ est que le potentiel décroisse plus que $1/r^3$ à l'infini (ce qui exclu le cas du potentiel coulombien mais est vérifié dans de nombreux cas).

Quelques exemples Pour les gaz d'atomes froids, les interactions sont de type Van der Waals avec une décroissance en $1/r^6$ à grande distance. La portée typique des potentiels est de l'ordre de 10 nm. Les longueurs de diffusion typiques sont aussi de l'ordre de quelques nanomètres. Le régime basse énergie correspond à une température $T \ll \frac{\hbar^2}{2mk_Bb^2} \approx 30\ \mu$K pour des atomes de rubidium, qui est un régime facilement atteint dans les expériences.

Pour des neutrons à température ambiante, le vecteur d'onde typique est de l'ordre de $\sqrt{mk_BT}/\hbar \approx 10^{10}$ m^{-1}. L'interaction des neutrons avec la matière est décrite par une portée de quelques femtomètres. On est donc aussi dans un régime de basse énergie. La longueur de diffusion est aussi de l'ordre de quelques femtomètres.

9.4.3 Particules identiques

A basse énergie l'effet des statistiques quantiques doit intervenir. La collision de deux particules identiques va donner un résultat différent de la collision de deux particules différentes. On s'intéresse à l'onde diffusée à basse énergie non symétrisée :

$$\psi_{NS}(\vec{r}) = f_k \frac{e^{ikr}}{r}. \tag{9.24}$$

Pour des bosons on doit symétriser cette fonction d'onde : $\psi_B(\vec{r}) = (\psi_{NS}(\vec{r}) + \psi_{NS}(-\vec{r}))/\sqrt{2}$. Comme à basse énergie la fonction d'onde ne dépend que du module de $\vec{r}$ alors

$$\psi_B(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(f_k \frac{e^{ikr}}{r} + f_k \frac{e^{ikr}}{r}) = \sqrt{2} f_k \frac{e^{ikr}}{r}. \tag{9.25}$$

La section efficace est donc multipliée par 2 par rapport au cas des particules discernables :

$$\boxed{\sigma_B = 8\pi a^2} \tag{9.26}$$

Pour des fermions, la fonction d'onde antisymétrisée est nulle et il n'y a donc pas de collisions à basse énergie pour des fermions [7]. Les gaz de fermions sont donc très bien décrits par un modèle de gaz parfaits à basse température, néanmoins on notera que l'absence de collisions peut empêcher ce système de thermaliser s'il est isolé.

$$\boxed{\sigma_F = 0} \tag{9.27}$$

7. Cette remarque n'est vraie que pour des fermions polarisés en spin. Si plusieurs états de spin sont présents l'indiscernabilité est levée.

9.4.4 Pseudo-potentiel

On a vu qu'à basse énergie la longueur de diffusion permet de caractériser les collisions dans un potentiel donné indépendamment des détails de la forme de ce potentiel. Dans cette partie, on cherche à écrire un potentiel modèle simple qui fasse intervenir cette longueur de diffusion. On considère donc le cas d'un potentiel central à symétrie sphérique. La première idée est de prendre un potentiel de contact de la forme $g(a)\delta(\vec{r})$ où g est une fonction de a et δ la distribution de Dirac. Appliquons l'approximation de Born à ce potentiel, on trouve :

$$a = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int g\delta(\vec{r}) d^3r = \frac{mg}{2\pi\hbar^2} \tag{9.28}$$

où encore $g = \frac{2\pi a\hbar^2}{m}$. Notons qu'il n'y a aucune raison de pouvoir appliquer l'approximation de Born à ce potentiel. Cependant nous allons retrouver cette valeur de g dans la suite et cette forme simple du potentiel d'interaction peut être utilisée dans certains cas. Cependant, nous verrons en travaux dirigés que si on fait le calcul exact, on trouve en fait que la longueur de diffusion est nulle pour un potentiel de ce type. En fait, l'approximation de Born n'est pas valable et les termes d'ordre supérieurs divergent. Néanmoins ce potentiel donne le même résultat pour g que le modèle plus abouti que nous allons voir maintenant.

Un meilleur choix est le potentiel régularisé :

$$V_p\, \psi(\vec{r}) = g\delta(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial r}(r\psi(\vec{r})). \tag{9.29}$$

Il reste à déterminer la valeur de g pour que la forme asymptotique (9.6) soit solution de l'équation de Schrödinger avec une amplitude de diffusion donnée par (9.23).

Tout d'abord on calcule l'action du hamiltonien sur l'onde plane :

$$\hat{H} e^{ikr} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} e^{ikr} + g\delta(\vec{r}). \tag{9.30}$$

Puis, pour l'onde sphérique on calcule d'abord le terme d'énergie cinétique : $\Delta\left(e^{ikr}/r\right)$. La fonction dans le Laplacien n'est pas régulière en $r = 0$, on la décompose donc en un terme en $1/r$ dont on connaît le Laplacien et un terme régulier où l'on peut appliquer les formules usuelles [8] :

$$\Delta\left(\frac{e^{ikr}}{r}\right) = \Delta\left(\frac{e^{ikr}-1}{r}\right) + \Delta\left(\frac{1}{r}\right) = -k^2 \frac{e^{ikr}}{r} - 4\pi\delta(\vec{r}). \tag{9.31}$$

8. $\Delta u(r) = \frac{1}{r}\frac{d^2 ru}{dr^2}$

Et donc

$$\hat{H}\frac{e^{ikr}}{r} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\frac{e^{ikr}}{r} + \left(4\pi\frac{\hbar^2}{2m} + gik\right)\delta(\vec{r}). \tag{9.32}$$

Au final on obtient :

$$\hat{H}\psi(r) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\psi(r) + \left(g - \frac{2\pi a\hbar^2}{m}\right)\frac{\delta(\vec{r})}{1+ika} \tag{9.33}$$

Ce qui donne donc des solutions propres d'énergie $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ si $g = \frac{2\pi a\hbar^2}{m}$. On retrouve donc le même résultat qu'avec l'approximation de Born pour le potentiel δ simple. Ce potentiel effectif permet de décrire les collisions avec une bonne approximation [9]. C'est cette constante de couplage qui a été utilisée en travaux dirigés pour déterminer l'équation de Gross-Pitaevskii. On prendra garde aux définitions de la masse. Dans ce cours, m est la masse réduite. Donc, si on considère la collision de deux particules identiques en mouvement alors la masse M des particules est $2m$ et donc $g = \frac{4\pi a\hbar^2}{M}$.

9.4.5 Prise en compte du spin

Prenons l'exemple de la diffusion à basse énergie d'un faisceau de neutrons sur des protons. Ce sont deux particules de spin 1/2 et la longueur de diffusion dépend a priori du spin de ces particules. Or, lors d'une expérience de diffusion à basse énergie, l'onde diffusée est isotrope et donc le moment cinétique orbital est conservé. D'autre part, le moment cinétique total est aussi conservé donc le spin total est conservé. On doit donc considérer la composition de deux spins 1/2 qui donne un état singulet et un état triplet. On associe à ces états les longueurs de diffusion respectives a_s et a_t. Si on part des états initiaux où le système est non polarisé (c'est-à-dire un mélange statistique à poids égal de $|++\rangle$, $|+-\rangle$, $|-+\rangle$ et $|--\rangle$) ; alors on a une probabilité 1/4 d'avoir un état singulet et une probabilité 3/4 d'avoir un état triplet. Alors la section efficace de collision s'écrira :

$$\sigma = 4\pi(\frac{1}{4}a_s^2 + \frac{3}{4}a_t^2) \tag{9.34}$$

9. En fait, pour un potentiel à symétrie sphérique, l'amplitude de diffusion s'écrit à l'ordre suivant sous la forme $f(k) = \frac{-a}{1+ika-r_e ak^2/2}$ où r_e est une autre dimension caractéristique du potentiel qu'on appelle portée effective. On montre que le potentiel effectif redonne cette formule mais seulement à l'ordre 1 en ka, c'est-à-dire que c'est un modèle où r_e est nulle.

9.4.6 Facteur de forme

Jusqu'ici on a considéré des cibles ponctuelles et fixes en $\vec{r} = 0$. Lors des expériences de diffraction de Bragg en cristallographie on sait que la présence d'un motif dans la structure périodique se traduit par la présence d'un facteur de forme dans les pics de diffraction. On va ici voir sur un exemple comment exprimer ce facteur de forme.

On considère la diffusion d'un faisceau de particules sur une particule cible qui a une position $\vec{r_c}$. On suppose que cette particule est liée à l'origine par un potentiel quelconque et que cette particule est dans un état lié donné de ce potentiel décrit par une fonction d'onde $\psi_c(\vec{r_c})$. La densité de probabilité de présence de cette particule est donc $|\psi_c(\vec{r_c}))|^2$. Plaçons-nous dans l'approximation de Born. On avait démontré à l'équation (9.16) l'expression suivante de l'amplitude de diffusion :

$$f_k^0(\theta,\phi) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int d^3u\, V(\vec{u})e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{u}}, \tag{9.35}$$

où l'indice 0 réfère à une cible fixée à l'origine. Dans notre cas, il va falloir moyenner cette expression sur les positions possibles de la cible avec un poids donné par $|\psi_c(\vec{r_c}))|^2$:

$$f_k(\theta,\phi) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int d^3r_c\int d^3u\, V(\vec{u}-\vec{r_c})\,|\psi_c(\vec{r_c})|^2\, e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{u}}. \tag{9.36}$$

On a donc une expression de la forme d'une transformée de Fourier du produit de convolution des fonctions $V(\vec{u})$ et $|\psi_c(\vec{r_c})|^2$. Donc la section efficace différentielle s'écrit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left.\frac{d\sigma}{d\Omega}\right|_0 \left|F(\vec{k}-\vec{k}')\right|^2, \tag{9.37}$$

où $\left.\frac{d\sigma}{d\Omega}\right|_0$ est la section efficace pour une cible fixe en $\vec{r} = 0$ et F est le facteur de forme qui est la transformée de Fourier de la densité de probabilité de présence de la particule cible.

Bibliographie

- Mécanique Quantique tome 2. Cohen-Tannoudji, Diu, Laloë. Chapitre VIII.
- Mécanique Quantique. Basdevant,Dalibard. Chapitre 18.
- Mécanique Quantique. Messiah
- Quantum Mechanics. Schwabl. Chapitre 18
- Mécanique Quantique. Aslangul. Tome 2

10 Interaction lumière-matière

Un exemple important des méthodes de calcul de l'évolution temporelle d'un système vues au chapitre précédent est celui de l'interaction entre la matière et le rayonnement. Nous allons dans ce chapitre décrire l'interaction entre une onde monochromatique et un système à deux niveaux qui met en jeu les phénomènes d'absorption et d'émission stimulée.

10.1 Hamiltonien d'interaction

10.1.1 Modèle

On considère un atome possédant un électron lié au noyau par un potentiel coulombien. Le noyau est fixé en $\vec{r} = 0$. L'atome est éclairé par une onde plane d'un champ électromagnétique monochromatique dont on choisit le champ électrique sous la forme :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \mathcal{E}_0 \vec{\varepsilon} \cos(\vec{k}.\vec{r} - \omega t), \tag{10.1}$$

avec ω la pulsation de l'onde et $\vec{k}$ le vecteur d'onde associé via la relation de dispersion $\omega = kc$. La polarisation de l'onde est définie par $\vec{\varepsilon}$.

On admet que la dynamique du système est donnée par le hamiltonien (indépendant de la jauge choisie) [1] :

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\hat{p} - q\vec{A}(\hat{\vec{r}}, t))^2 + qU(\hat{\vec{r}}, t) + V_{\text{ext}}(\hat{\vec{r}}), \tag{10.2}$$

où q et m sont respectivement la charge et la masse de l'électron.

Ce sont donc les potentiels $A(\vec{r}, t)$ et $U(\vec{r}, t)$ qui interviennent dans le problème et non le champ électrique et le champ magnétique. Un même champ peut être décrit par une infinité de couples de potentiels. On choisit de travailler ici dans la jauge de Coulomb $\text{div}\vec{A} = 0$ et avec le potentiel scalaire $U(\vec{r}, t)$ nul. Les résultats obtenus pour les probabilités de transition sont bien sûr indépendants de la jauge choisie. Pour l'onde plane (10.1) on peut choisir le potentiel vecteur sous la forme suivante :

$$\vec{A} = \mathcal{A}_0 \sin(\vec{k}\vec{r} - \omega t)\, \vec{\varepsilon}, \tag{10.3}$$

1. On néglige ici l'hamiltonien d'interaction entre le spin de l'électron et le champ magnétique de l'onde électromagnétique. Ce terme est plus petit que ceux étudiés ici d'un facteur a_0/λ où a_0 est le rayon de Bohr. Cette approximation est donc pertinente dans le domaine optique ou hertzien.

où $\mathcal{A}_0 = \mathcal{E}_0/\omega$. Comme le champ électrique le potentiel vecteur est transverse à la direction de propagation donnée par $\vec{k}$ et donc $\text{div}\vec{A}(\hat{\vec{r}}, t) = 0$. Dans notre cas le potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ est donné par le champ coulombien créé par le noyau de l'atome.

10.1.2 Hamiltonien dipolaire électrique

Le hamiltonien (10.2) peut être simplifié en développant le terme d'impulsion :

$$(\hat{\vec{p}} - q\vec{A}(\hat{\vec{r}}, t))^2 = \hat{\vec{p}}^2 + \left(q\vec{A}(\hat{\vec{r}}, t)\right)^2 - 2\, q\, \hat{\vec{p}}.\vec{A}(\hat{\vec{r}}, t) \tag{10.4}$$

car [2]

$$[\hat{\vec{p}}, \vec{A}(\hat{\vec{r}}, t)] = 0. \tag{10.5}$$

Le hamiltonien comporte un terme linéaire en $\vec{A}(\hat{\vec{r}}, t)$ et un terme quadratique. Dans la suite on suppose que l'amplitude de l'onde électromagnétique est faible et on néglige le terme quadratique devant le terme linéaire. Cela revient à considérer que le champ électrique associé au potentiel coulombien est dominant devant le champ électrique de l'onde incidente [3].

Au final le hamiltonien du système s'écrit donc

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V_{\text{ext}}(\vec{r}) - \frac{q}{m}\hat{\vec{p}} \cdot \vec{A}(\hat{\vec{r}}, t). \tag{10.6}$$

On retrouve une forme usuelle avec un hamiltonien stationnaire $\hat{H}_0 = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V_{\text{ext}}(\vec{r})$ dont on connaît les états propres et un terme de perturbation dépendant du temps lié à l'onde électromagnétique.

Enfin, on suppose que le champ électromagnétique est uniforme sur la taille de l'atome, ceci est correct si la longueur d'onde du champ est très grande devant la taille caractéristique de l'atome. Cette approximation des grandes longueurs d'onde permet de remplacer $\vec{r}$ par la valeur $\vec{r} = 0$ de la position du noyau. On obtient ainsi le hamiltonien avec le terme dit d'interaction dipolaire

2. En effet, soit $u(r)$ une fonction quelconque, alors $\vec{p} \cdot \vec{A}u(r) = -i\hbar\vec{\nabla}(\vec{A}u(r)) = -i\hbar(\text{div}\vec{A}u(r) + \vec{A}\vec{\nabla}u(r)) = \vec{A} \cdot \vec{p}(u(r))$.

3. En effet, le champ électrique coulombien est de l'ordre de $q/4\pi\epsilon_0 a_0^2$ (où a_0 est le rayon de Bohr) et le champ lumineux de l'ordre de ωA ; p est de l'ordre de $\hbar/a_0$ et on a dans cette approximation $p \gg qA\hbar\omega/(q^2/4\pi\epsilon_0 a_0)$. Le terme en facteur de qA est de l'ordre de 1 et on trouve donc la condition cherchée.

électrique.

$$\boxed{\hat{H} = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V_{\text{ext}}(\hat{\vec{r}}) - \frac{q}{m}\hat{\vec{p}}\cdot\vec{A}(t) = \hat{H}_0 - \frac{q}{m}\hat{\vec{p}}\cdot\vec{A}(t).} \tag{10.7}$$

Le terme dipolaire électrique peut paraître surprenant pour la forme déterminée ci-dessus. En fait on peut montrer qu'avec un changement de jauge bien choisi et les mêmes approximations, cet hamiltonien est équivalent à la forme :

$$\hat{H}_{\text{int}} = -\vec{D}\cdot\hat{\vec{E}}(0,t) \tag{10.8}$$

qui se rapproche de l'expression de l'énergie d'interaction entre un champ électrique $\vec{E}$ et un dipôle situé à l'origine. Dans la suite on continuera néanmoins avec la jauge de Coulomb.

Le terme dipolaire électrique est le premier terme d'un développement dit multipolaire qui s'obtient en faisant un développement du potentiel vecteur autour de l'origine au lieu de prendre seulement sa valeur à l'origine. Les termes suivants sont les termes dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique qui sont tous les deux du même ordre de grandeur. Ils sont généralement négligeables devant le terme dipolaire électrique sauf bien sûr lorsque celui-ci est nul.

10.2 Couplage de 2 niveaux par une onde sinusoïdale

Ayant le terme d'interaction entre l'onde électromagnétique et l'électron de l'atome on peut calculer les probabilités de transition de cet électron à l'aide des méthodes vues au chapitre précédent. On considère un système à deux niveaux $|i\rangle$ et $|f\rangle$. On va dans la suite calculer les éléments de matrice du terme de couplage entre ces deux états.

10.2.1 Calcul de l'élément de matrice

Posons $\hat{V}_{\text{DE}} = -q/m \quad \hat{\vec{p}}.\vec{A}(t)$. Tout d'abord on peut faire apparaître le champ électrique plutôt que le potentiel vecteur.

$$\langle f|\hat{V}_{\text{DE}}|i\rangle = \frac{q\mathcal{E}_0}{m\omega}\langle f|\hat{\vec{p}}\cdot\vec{\varepsilon}|i\rangle\sin(\omega t). \tag{10.9}$$

On utilise ensuite la relation :

$$i\hbar\frac{\hat{\vec{p}}}{m} = [\hat{\vec{r}}, \hat{H}_0], \tag{10.10}$$

pour obtenir

$$\langle f|\hat{V}_{\text{DE}}|i\rangle = \frac{iq\mathcal{E}_0\omega_{fi}}{\omega}\langle f|\hat{\vec{r}}\cdot\vec{\varepsilon}|i\rangle\sin(\omega t), \tag{10.11}$$

où on a posé $\hbar\omega_{fi} = E_f - E_i$. On a donc une perturbation de forme sinusoïdale avec une amplitude $\frac{iq\mathcal{E}_0\omega_{fi}}{\omega}\langle f|\hat{\vec{r}}\cdot\vec{\varepsilon}|i\rangle$. On peut donc appliquer les résultats du chapitre précédent.

10.2.2 Probabilité de transition

Nous avons démontré pour une perturbation sinusoïdale $\hat{V}(t) = \hat{V}_0\cos(\omega t)$ le résultat suivant :

$$\mathcal{P}_{i\to f}(t) = \frac{|\langle f|\hat{V}_0|i\rangle|^2}{4\hbar^2}f(t,\omega-\omega_{fi}). \tag{10.12}$$

Le résultat est identique pour une perturbation en $\sin(\omega t)$ et pour notre problème on obtient :

$$\mathcal{P}_{i\to f}(t) = \left(\frac{q\mathcal{E}_0\omega_{fi}}{2\hbar\omega}\right)^2|\langle f|\hat{\vec{r}}.\vec{\varepsilon}|i\rangle|^2 f(t,\omega-\omega_{fi}). \tag{10.13}$$

On retrouve le caractère résonant de la transition autour $\omega = \omega_{fi}$. On voit aussi que la probabilité de transition est proportionnelle au carré du champ électrique et donc à l'intensité de l'onde électromagnétique. Enfin, il reste un élément de matrice qui dépend de la polarisation $\vec{\varepsilon}$ de l'onde. Des propriétés générales de symétrie des états atomiques permettent de prédire les cas où cet élément de matrice est non-nul et donc de prédire des règles de sélection que nous allons étudier maintenant.

10.2.3 Règles de sélection

On considère que la transition est dipolaire électrique si l'élément de matrice $\langle f|\hat{\vec{r}}.\vec{\varepsilon}|i\rangle$ est non nul. Par exemple, la plupart des raies optiques (comme celle des lampes spectrales utilisées en TP (mercure, sodium, etc...) sont associées à des transitions dipolaires électriques.

On sait que les fonctions d'ondes atomiques sont séparables en une partie radiale et une partie angulaire. La partie angulaire s'exprime sous la forme d'harmoniques sphériques $\mathrm{Y}_\ell^m(\theta,\phi)$ qui dépendent du moment angulaire ℓ de l'état et de sa projection. L'élément de matrice sera donc proportionnel à l'intégrale angulaire ; l'intégration sur la partie radiale n'ayant aucune raison d'être nulle.

Considérons tout d'abord le cas d'une polarisation suivant z. On a $z = r\cos\theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}}\, r\, \mathrm{Y}_1^0(\theta)$. L'élément de matrice sera donc proportionnel à

$$\int d\Omega\, \mathrm{Y}_{l_f}^{m_f\,*}(\theta,\phi)\, \mathrm{Y}_1^0(\theta)\, \mathrm{Y}_{l_i}^{m_i}(\theta,\phi). \tag{10.14}$$

Or, les harmoniques sphériques sont de la forme $\mathrm{Y}_\ell^m(\theta,\phi) = f(\theta)e^{im\phi}$ donc l'intégrale sur ϕ s'écrit :

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m_i-m_f)\phi} d\phi \tag{10.15}$$

qui est non nulle pour $m_f = m_i$. Cette condition nous donne une première règle de sélection. On peut retrouver facilement cette condition en remarquant que $[\hat{z},\hat{L}_z] = 0$ pour aboutir à $\langle f|[\hat{z},\hat{L}_z]|i\rangle = 0$ et donc $\langle f|\hat{z}|i\rangle(m_f - m_i) = 0$. En utilisant les propriétés des harmoniques sphériques on montre que l'intégrale sur θ est non nulle si $\ell_i = \ell_f \pm 1$. Cette règle de sélection est compatible avec le fait que l'opérateur $\vec{r}$ est un opérateur impair [4] et donc il ne peut coupler que des états de parités opposées. Or la parité d'un état est donnée par $(-1)^\ell$ ce qui est compatible avec notre résultat. Enfin, le terme de perturbation n'agit pas sur le spin donc il doit rester inchangé. Ces résultats constituent les règles de sélection pour une polarisation linéaire suivant z appelée polarisation π.

Dans le cas d'une polarisation quelconque, on peut toujours décomposer cette polarisation sur la base $\vec{e}_\pi$, $\vec{e}_+$ et $\vec{e}_-$ correspondant respectivement à la polarisation linéaire précédente suivant z et aux deux polarisations circulaires gauche et droite dans le plan xy avec $\vec{e}_+ = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{e}_x - i\vec{e}_y)$ et $\vec{e}_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{e}_x + i\vec{e}_y)$. Ainsi, on peut décomposer la polarisation $\vec{\varepsilon}$ comme

$$\vec{r}\cdot\vec{\varepsilon} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r \left(\mathrm{Y}_1^0\, \vec{e}_\pi + \mathrm{Y}_1^1\, \vec{e}_+ + \mathrm{Y}_1^{-1}\, \vec{e}_-\right), \tag{10.16}$$

où $\mathrm{Y}_1^{\pm1}(\theta,\phi) = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{\pm i\phi}$.En reprenant l'intégration sur ϕ, on constate que les transitions $(m_f - m_i) = \pm1$ sont désormais autorisées pour une polarisation circulaire gauche ou droite. Les autres conditions sont inchangées. En résumé on a donc :

$$\boxed{\Delta\ell = \pm1 \qquad \Delta m = 0, \pm1 \qquad \text{et} \qquad \Delta s = 0} \tag{10.17}$$

4. L'opérateur parité $\hat{P}$ est défini par $\hat{P}|\vec{r}\rangle = |-\vec{r}\rangle$ et un opérateur $\hat{A}$ est impair si $\hat{P}\hat{A}\hat{P} = -\hat{A}$, ce qui est le cas de l'opérateur position.

Exemple. Pour illustrer ces règles de sélection on prend l'exemple d'un atome alcalin (Rb) qui possède une structure simple. Les niveaux de plus basse énergie en négligeant le spin, la structure fine et hyperfine sont dans l'ordre d'énergie croissante [5] : $5S$, $5P$, $4D$, $6S$, $6P$ avec la notation nL où n est le nombre quantique principal et L est le moment cinétique orbital représenté par S pour $L = 0$, P pour $L = 1$ et D pour $L = 2$. Les transitions dipolaires électriques autorisées sont donc soit entre états S et P, soit entre états D et P. Si on détaille la transition $5S$ vers $5P$, le niveau S n'a que la projection $m_L = 0$ alors que le niveau P a les projections $m_L = 0, \pm1$. Pour une lumière polarisée π la transition autorisée couple les états $m_L = 0$. Pour des polarisations circulaires l'état $5S$ est couplé soit vers $5P, m = 1$ soit vers $5P, m = -1$.

10.2.4 Prise en compte du couplage spin-orbite

On rappelle que dans la détermination des niveaux d'énergie des termes de structure fine sont à prendre en compte et notamment le couplage spin-orbite qui est de la forme $\vec{L}.\vec{S}$. Dans ce cas, $\vec{L}$ et $\vec{S}$ ne commutent plus avec le hamiltonien total et on doit considérer le moment cinétique total $\vec{J} = \vec{L}+\vec{S}$. Les états propres du système sont alors états propres communs de L^2, S^2, J^2, J_z. Dans ce cas, en utilisant la composition des moments cinétiques on peut montrer que les règles de sélection deviennent :

$$\boxed{\Delta J = 0, \pm1 \qquad \Delta\ell = \pm1 \qquad \Delta m_J = 0, \pm1 \qquad \text{et} \qquad \Delta s = 0,} \tag{10.18}$$

avec la transition $J_i = J_f = 0$ interdite.

10.3 Théorème de Wigner-Eckart

En physique atomique, le calcul des éléments de matrice de la forme $\langle f|\hat{V}_0|i\rangle$ peut être grandement simplifié par l'utilisation des propriétés générales des moments cinétiques via le théorème de Wigner-Eckart que nous allons étudier ici. Ce théorème s'applique notamment aux opérateurs vectoriels que nous allons définir.

5. Les niveaux nS et nP ne sont pas dégénérés ici, c'est seulement le cas pour l'atome d'hydrogène qui possède un potentiel strictement coulombien, pour les atomes alcalins (à un électron de valence) l'écrantage du potentiel du noyau par les électrons de valence lève la dégénérescence des niveaux de même n mais de L différents.

10.3.1 Opérateurs vectoriels

On appelle opérateur vectoriel un opérateur $\hat{V}$ dont les trois composantes cartésiennes vérifient les relations de commutations suivantes :

$$\boxed{[\hat{J}_x, \hat{V}_x] = 0 \qquad [\hat{J}_x, \hat{V}_y] = i\hbar V_z \qquad [\hat{J}_x, \hat{V}_z] = -i\hbar V_y \quad ...} \tag{10.19}$$

où $\hat{J}$ est le moment cinétique total du système et les points de suspension réfèrent aux relations équivalentes pour $\hat{V}_y$ et $\hat{V}_z$ obtenues par permutation circulaire des indices. Les opérateurs $\hat{\vec{J}}, \hat{\vec{L}}, \hat{\vec{S}}, \hat{\vec{r}}$ et $\hat{\vec{p}}$ sont des exemples d'opérateurs vectoriels. On peut montrer que, lors d'une rotation, un opérateur vectoriel se transforme comme un vecteur usuel (voir bibliographie pour la définition de la rotation d'une opérateur). Les propriétés des opérateurs vectoriels peuvent donc être utilisées pour calculer les éléments de matrice dépendant de $\vec{r}$ apparaissant dans le cas de l'interaction lumière-matière.

10.3.2 Théorème de Wigner-Eckart

Pour un opérateur vectoriel $\hat{V}$ on peut écrire ce théorème sous la forme suivante :

$$\boxed{\langle k, j, m|\hat{V}_q|k', j', m'\rangle = \langle k, j||\hat{V}||k', j'\rangle\langle j'1\, m'q|jm\rangle} \tag{10.20}$$

Détaillons le sens des différents termes :

- $\langle k, j, m|\hat{V}_q|k, j', m'\rangle$ est l'élément de matrice de l'opérateur $\hat{V}_q$ entre deux états différents définis par le nombre quantique j associé au moment cinétique total, sa projection m et un nombre quantique k regroupant formellement tous les autres nombres quantiques pertinents. L'indice q peut prendre les valeurs $0, \pm 1$. La valeur 0 est associée à V_z et les valeurs ± 1 sont associées à $\hat{V}_\pm = (\hat{V}_x \pm i\hat{V}_y)/\sqrt{2}$.
- $\langle k, j||\hat{V}||k', j'\rangle$ est appelé élément de matrice réduit. Il est défini par cette relation. L'adjectif réduit insiste sur le fait que ce terme ne dépend pas de m et m'. On note aussi que l'indice q n'est plus présent.
- $\langle j'1\, m'q|jm\rangle$ est le coefficient de Clebsch-Gordan avec une notation qu'il faut lire de la façon suivante : Lors de la composition de deux moments J_1 et J_2, $\langle J_1\, J_2\, M_1\, M_2|JM\rangle$ est le coefficient associé à la projection de l'état $|J_1\, J_2\, J\, M\rangle$ défini dans la base couplée sur les vecteurs $|J_1\, J_2\, M_1\, M_2\rangle$ de la base découplée . Autrement dit :

$$|J_1, J_2, J, M\rangle = \sum_{M_1, M_2} \langle J_1, J_2, M_1, M_2|J, M\rangle|J_1, J_2, M_1, M_2\rangle.$$

  Appliqué à notre situation le coefficient que l'on a est associé à la composition de j' avec un moment cinétique de valeur 1 pour donner j. Les valeurs $0, \pm 1$ possibles pour q sont respectivement associées aux polarisations π et circulaire gauche et droite.

L'intérêt de ce théorème est donc de remarquer que l'on n'a pas besoin de calculer tous les coefficients $\langle k, j, m|\hat{V}|k', j', m'\rangle$ car il suffit de connaître l'élément de matrice réduit associé et d'utiliser les coefficients de Clebsch-Gordan qui sont tabulés. Il est notamment utile pour déterminer si un coefficient est nul ou non. La démonstration de ce théorème étant assez technique nous ne la ferons pas ici.

Un autre résultat utile peut être obtenu en appliquant ce théorème au moment cinétique total $\hat{J}$ entre deux états de mêmes k et j. On a alors :

$$\langle k, j, m|\hat{J}_q|k, j, m'\rangle = \langle k, j||\hat{J}||k, j\rangle\langle j1\, m'q|jm\rangle \tag{10.21}$$

Pour une composante cartésienne $\hat{V}_\alpha$ de l'opérateur $\hat{V}$, on constate donc en combinant (10.20) et (10.21) que ces éléments de matrice sont proportionnels à ceux de J_α :

$$\boxed{\langle k, j, m|\hat{V}_\alpha|k, j, m'\rangle \propto \langle k, j, m|\hat{J}_\alpha|k, j, m'\rangle,} \tag{10.22}$$

la constante de proportionnalité dépend de j et k mais est indépendante de m et m'. La démonstration de cette formule nécessite de remarquer que toute composante cartésienne de l'opérateur $\hat{V}$ est une combinaison linéaire de $V_\pm$ et V_z.

10.3.3 Exemple

Nous allons illustrer l'utilisation de ce théorème pour calculer le moment magnétique d'un atome. Ce calcul permet de déterminer le déplacement Zeeman des niveaux d'énergie sous l'effet d'un champ magnétique extérieur. On étudie l'opérateur $\hat{\mu}_z$ associé au moment magnétique suivant z :

$$\hat{\mu}_z = \frac{e}{2m}(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z). \tag{10.23}$$

Le moment cinétique total du système au niveau de la structure fine est donné par $\hat{\vec{J}}$ et donc

$$\langle k, j, m|\hat{\mu}_z|k, j, m\rangle \propto \langle k, j, m|\hat{J}_z|k, j, m\rangle \propto m. \tag{10.24}$$

On a donc directement un résultat très simple : le moment magnétique d'un état $|k, j, m\rangle$ est proportionnel à m avec une constante de proportionnalité

qui dépend de k et j seulement. La constante de proportionnalité s'appelle le facteur de Landé. On peut par exemple le calculer en utilisant la méthode de composition cinétique [6].

Bibliographie

- Mécanique Quantique tome 2. Cohen-Tannoudji, Diu, Laloë. Compléments B VI et A XIII
- Mécanique Quantique. Basdevant,Dalibard. Chapitre 18.
- Quantum Mechanics. Schwabl. Chapitre 16.
- Mécanique Quantique. Aslangul. Tome 2 Chapitre 24.
- Physique quantique. Le Bellac. Chapitre 14.
- Introduction aux lasers et à l'optique quantique. Grynberg, Aspect, Fabre. Chapitre II.

6. Il est aussi donné par le théorème de projection qui découle du théorème de Wigner-Eckart mais qui sort du cadre de ce cours.

10 Formulaire

Ondes planes

Dans l'espace libre, $\langle \vec{r}|\vec{p}\rangle = \dfrac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\vec{p}.\vec{r}/\hbar}$

Dans une boîte avec des conditions aux limites périodiques , $\langle \vec{r}|\vec{p}\rangle = \dfrac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{p}.\vec{r}/\hbar}$

Fonction de Wigner

$$w(\vec{r},\vec{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int_{\mathbb{R}^3} d^3u\ \langle \vec{r}-\frac{\vec{u}}{2}|\hat{\rho}|\vec{r}+\frac{\vec{u}}{2}\rangle\ e^{\frac{i\vec{u}\cdot\vec{p}}{\hbar}}$$

$$w(\vec{r},\vec{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int_{\mathbb{R}^3} d^3q\ \langle \vec{p}-\frac{\vec{q}}{2}|\hat{\rho}|\vec{p}+\frac{\vec{q}}{2}\rangle\ e^{-\frac{i\vec{q}\cdot\vec{r}}{\hbar}}$$

$$\langle \vec{r}-\frac{\vec{u}}{2}|\hat{\rho}|\vec{r}+\frac{\vec{u}}{2}\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d^3p\ e^{-\frac{i\vec{u}\cdot\vec{p}}{\hbar}}\ w(\vec{r},\vec{p})$$

$$\langle A(\hat{\vec{r}})\rangle = \iint d^3r\ d^3p\ A(\vec{r})\ w(\vec{r},\vec{p})$$

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3p\ e^{\frac{i\vec{u}\cdot\vec{p}}{\hbar}} = (2\pi\hbar)^3\delta(\vec{u})$$

Physique statistique

Ensemble canonique :

$F = -k_BT\ln(Z_C) \qquad \overline{E} = -\dfrac{\partial}{\partial\beta}\ln(Z_C)$

Ensemble grand-canonique :

$J = -k_BT\ln(Z_G) \qquad \overline{N} = \dfrac{1}{\beta}\dfrac{\partial \ln Z_G}{\partial\mu} = -\dfrac{\partial J}{\partial\mu}$

$\overline{E} = \mu\overline{N} - \dfrac{\partial \ln Z_G}{\partial\beta} = \left[\dfrac{\mu}{\beta}\dfrac{\partial}{\partial\mu} - \dfrac{\partial}{\partial\beta}\right]\ln Z_G$

Grande fonction de partition associée à l'état à une particule λ :

$\zeta_\lambda = \sum_{n_\lambda} e^{-\beta n_\lambda(\varepsilon_\lambda-\mu)}$

Grand potentiel d'un gaz parfait (limite thermodynamique et non condensé pour les bosons) :

fermions : $J = k_BT\displaystyle\int_0^\infty \rho(\varepsilon)\ln(1-f_{\mathrm{FD}}(\varepsilon))d\varepsilon$.

bosons : $J = -k_BT\int_0^\infty \rho(\varepsilon)\ln(1+f_{\mathrm{BE}}(\varepsilon))d\varepsilon$.

Développement de Sommerfeld :

$g(T,\mu) = \displaystyle\int_0^\infty d\varepsilon\ f_{\mathrm{FD}}(\varepsilon)\ u(\varepsilon) = g(0,\mu) + \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2\frac{\partial u}{\partial\varepsilon}(\mu)$

Gaz parfait uniforme à 3D (limite thermodynamique et non condensé pour les bosons) :

bosons : $n\lambda_{\mathrm{T}}^3 = g_{3/2}(z)$.

fermions : $n\lambda_{\mathrm{T}}^3 = f_{3/2}(z)$

avec $\lambda_{\mathrm{T}} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_BT}}$.

Fonction polylogarithme :

$g_p(z) = \displaystyle\sum_{k=1}^\infty \frac{z^k}{k^p}$ et $f_p(z) = \displaystyle\sum_{k=1}^\infty (-1)^{k+1}\frac{z^k}{k^p}$

ou encore : $\displaystyle\int_0^\infty \frac{x^{p-1}}{z^{-1}\,e^x-1}\,dx = \Gamma(p)\ g_p(z)$

et $\displaystyle\int_0^\infty \frac{x^{p-1}}{z^{-1}\,e^x+1}\,dx = \Gamma(p)\ f_p(z)$.

avec $\Gamma(p) = \int_0^\infty t^{p-1}e^{-t}dt$

pour $n\in\mathbb{N}$ alors $\Gamma(n) = (n-1)!$ et $\Gamma(3/2) = \dfrac{\sqrt{\pi}}{2}$ et $\Gamma(5/2) = \dfrac{3\sqrt{\pi}}{4}$.

enfin la fonction de Riemann $\zeta(z) = g_z(1)$:

$\zeta(3/2)\approx 2.612$, $\zeta(2)\approx\frac{\pi^2}{6}$, $\zeta(5/2)\approx 1.341$, $\zeta(3)\approx 1.202$ et $\zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}$.

Loi de Planck

$$u(\omega,\beta) = \frac{\hbar}{\pi^2c^3}\frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega}-1}$$

Approximation de Born

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left|\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right|^2 \left|TF[V](\vec{k}-\vec{k}')\right|^2$$

Théorème de Wigner-Eckart

$$\langle k,j,m|\hat{V}_q|k',j',m'\rangle = \langle k,j||\hat{V}||k',j'\rangle\langle j'1\,m'q|jm\rangle$$

$$\langle k,j,m|\hat{V}_\alpha|k,j,m'\rangle \propto \langle k,j,m|\hat{J}_\alpha|k,j,m'\rangle$$

Intégrale gausienne

On considère une intégrale gaussienne avec des coefficients α et β complexes : $I(\alpha,\beta) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2(u+\beta)^2} du$.

- $I(\alpha,\beta)$ ne dépend pas de β.
- $I(\alpha,\beta)$ converge si $\mathrm{Re}(\alpha) > 0$.
- $I(\alpha,\beta) = \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha}$.

Intégrales réelles :

$$\int_0^\infty dx\, e^{-x^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \qquad \int_0^\infty dx\, x^2\, e^{-x^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \qquad \int_0^\infty dx\, x^4\, e^{-x^2} = \frac{3\sqrt{\pi}}{8}$$

Spin 1/2. Matrice de Pauli

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{10.25}$$

Oscillateur harmonique

$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\, \hat{X} \qquad \hat{p} = \sqrt{m\omega\hbar}\, \hat{P}$

$\hat{a} = (\hat{X} + i\hat{P})/\sqrt{2} \qquad \hat{a^\dagger} = (\hat{X} - i\hat{P})/\sqrt{2}$

$a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \qquad a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$

Opérateur déplacement. Etats cohérents

$a|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle \qquad |\alpha\rangle = \sum_{n\geq 0} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} e^{-|\alpha|^2/2}|n\rangle$

$\hat{D}(\alpha)|0\rangle = |\alpha\rangle \qquad \hat{D}^\dagger(\alpha) = \hat{D}(-\alpha) \qquad \hat{D}(\alpha) = e^{\alpha\hat{a}^\dagger - \alpha^*\hat{a}}$

A Particules identiques

Cet appendice résume les notions essentielles pour traiter les systèmes quantiques constitués de particules identiques. Nous renvoyons aux ouvrages cités en bibliographie pour un exposé détaillé sur ce problème.

Introduction

On appelle particules identiques des particules qui ont les mêmes propriétés intrinsèques (masse, spin, charge, ...). Deux électrons sont par exemple toujours des particules identiques. En physique classique, on peut discerner deux particules identiques en les repérant à un instant donné et en suivant leur trajectoire. En physique quantique, la notion de trajectoire est invalidée par les relations de Heisenberg et deux particules identiques doivent donc être considérées indiscernables. Ce point modifie profondément la description d'un système quantique et nécessite l'ajout d'un nouveau postulat.

A.1 États symétriques et antisymétriques

Considérons deux particules identiques. Les prédictions physiques sur le système doivent être invariantes par l'échange des deux particules. Le vecteur d'état initial doit donc rester le même après échange à un facteur de phase près :

$$|\psi\rangle \xrightarrow{\text{échange des deux particules}} e^{i\phi}|\psi\rangle. \tag{A.1}$$

Or, si on fait deux fois l'échange des deux particules, on doit retomber sur le l'état initial. On a donc $e^{2i\phi} = 1$ ce qui implique $e^{i\phi} = \pm 1$. Dans le cas du signe $+$ on dit que les particules sont dans un état symétrique et dans le cas du signe $-$ on dit que les particules sont dans un état antisymétrique. Ceci nous amène à formuler un nouveau postulat : pour des particules identiques, parmi tous les états possibles de l'espace de Hilbert, seuls les états symétriques pour des bosons ou antisymétriques pour des fermions sont possibles.

Cette discussion se généralise à un nombre quelconques de particules. On parle alors d'états complètement symétriques ou antisymétriques pour signifier qu'ils sont (anti-)symétriques pour l'échange de n'importe quel couple de particules.

Enfin, le théorème spin-statistique énonce un lien entre le spin des particules et les propriétés de symétrie :

Il n'existe dans la nature que deux types de particules [1] :
- Les particules de spin entier ou nul, nommés bosons sont décrits par des états complètement symétriques.
- Les particules de spin demi-entier, nommés fermions sont décrits par des états complètement antisymétriques.

A.2 Cas de deux particules

On considère deux particules 1 et 2 dans deux états différents $|\phi\rangle$ et $|\chi\rangle$. Pour construire un vecteur d'état physique pour des bosons on applique l'opérateur $\frac{\mathbb{1}+\hat{P}_{12}}{\sqrt{2}}$ à un état possible [2] $|1:\phi\,;2:\chi\rangle$ où l'on a introduit $\hat{P}_{12}$ qui est l'opérateur qui échange les deux particules. On obtient l'état symétrique :

$$|\psi_B\rangle = (|1:\phi\,;2:\chi\rangle + |1:\chi\,;2:\phi\rangle)/\sqrt{2} \tag{A.2}$$

De même, pour des fermions, on applique l'opérateur $\frac{\mathbb{1}-\hat{P}_{12}}{\sqrt{2}}$ pour obtenir l'état antisymétrique :

$$|\psi_F\rangle = (|1:\phi\,;2:\chi\rangle - |1:\chi\,;2:\phi\rangle)/\sqrt{2}. \tag{A.3}$$

A.3 Cas général

A.3.1 Principe

La procédure suivante se généralise au cas de N particules. On introduit les opérateurs suivant :
- le symétriseur : $\hat{S} = \frac{1}{N!}\sum_\sigma \hat{P}_\sigma$
- l'antisymétriseur : $\hat{A} = \frac{1}{N!}\sum_\sigma \varepsilon_\sigma \hat{P}_\sigma$

Dans les deux cas, la somme porte sur toutes les permutations possibles des N particules (il y en a $N!$) et l'opérateur $\hat{P}_\sigma$ est l'opérateur qui réalise une permutation σ donnée. La quantité ε_σ vaut 1 si la permutation correspond à un nombre pair de transpositions et -1 sinon. Pour construire un état physique on applique dans un premier temps le symétriseur (bosons) ou l'antisymétriseur

1. Notons toutefois qu'à deux dimensions il existe des quasiparticules avec des statistiques dites fractionnaires (anyons).
2. Cette notation correspond au produit tensoriel des états particule 1 dans l'état $|\phi\rangle$ et particule 2 dans l'état $|\chi\rangle$

(fermions) à un état possible puis on normalise l'état obtenu. On remarque que les opérateurs introduits pour le cas $N = 2$ correspondent bien à cette définition.

A.3.2 Propriétés du symétriseur et de l'antisymétriseur

On montre que $\hat{S}^2 = \hat{S}$ et $\hat{A}^2 = \hat{A}$. Le symétriseur et l'antisymétriseur sont donc des projecteurs. De plus, $\hat{A}\hat{S} = \hat{S}\hat{A} = 0$. Le symétriseur et l'antisymétriseur projettent donc sur deux sous-espaces orthogonaux qu'on appelle les sous-espaces complètement symétriques et complètement antisymétriques. On remarquera que pour deux particules, et uniquement dans ce cas, ces deux sous-espaces sont supplémentaires ($\hat{A} + \hat{S} = 1$).

A.3.3 États nombres

Pour décrire des états physiques de plusieurs particules on utilise souvent une notation faisant intervenir le nombre d'occupation n_i d'un état donné i. Ainsi pour un état $|\psi\rangle$ ayant n_1 particules dans l'état 1, ..., n_i particules dans l'état i,..., n_p particules dans l'état p on écrit

$$|\psi\rangle = |n_1, ...n_i, ...n_p\rangle. \tag{A.4}$$

Par convention, ces états sont correctement symétrisés et normalisés. On a bien sûr $\sum_i n_i = N$ et les n_i peuvent prendre les valeurs 0 ou 1 pour des fermions et une valeur quelconque pour des bosons (tout en vérifiant bien sûr la condition précédente). Pour les bosons, les états nombres forment une base orthonormée du sous-espace des états symétriques et de même pour les fermions et le sous-espace des états antisymétriques.

On construit ces états à partir des états du type $|\psi_0\rangle = |1 : \phi; 2 : \chi, ...\rangle$. On trouve pour des bosons

$$|n_1, ...n_i, ...n_p\rangle = \sqrt{\frac{N!}{n_1! n_2! \cdots n_p!}}\ \hat{S}|\psi_0\rangle, \tag{A.5}$$

et pour des fermions

$$|n_1, ...n_i, ...n_p\rangle = \sqrt{N!}\ \hat{A}|\psi_0\rangle. \tag{A.6}$$

Bibliographie

- Mécanique Quantique tome 2. Cohen-Tannoudji, Diu, Laloë. Chapitre XIV.
- Mécanique quantique. Basdevant,Dalibard. Chapitre 16.

B Densité d'états

Dans cet appendice, on explicite les calculs de densités d'états utilisés dans le cours et les travaux dirigés.

Introduction

On considère des particules de masse m, de spin nul, sans interaction et confinées dans une région de l'espace. La physique quantique prédit que ces particules peuvent occuper des états discrets d'énergie bien définie. Le calcul des grandeurs thermodynamiques décrivant un tel système repose sur des calculs de somme de fonctions adaptées sur ces différents états. Lorsque la température du système est suffisamment élevée, plus précisément lorsque l'énergie thermique $k_B T$ est grande devant l'écart typique entre les niveaux d'énergie, la somme porte sur un grand nombre de niveaux et il est utile de remplacer les sommes discrètes par des intégrales. Pour ce faire, on utilise le concept de densité d'états. Par exemple, on appelle densité d'états en énergie la quantité $\rho(\varepsilon)$ définie par

$$\boxed{\rho(\varepsilon)d\varepsilon = \text{Nombre d'états d'énergie comprise entre } \varepsilon \text{ et } \varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon.} \tag{B.1}$$

Dans la suite nous illustrons comment calculer ce type de quantités sur différents exemples.

B.1 Boîte à une dimension

On suppose que les particules sont libres de se déplacer dans un espace à une dimension de taille L. On considère des conditions aux limites périodiques. Les ondes propres de ce système sont les ondes planes de vecteur d'onde k :

$$\phi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}. \tag{B.2}$$

La relation de dispersion est

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \tag{B.3}$$

Les conditions limites périodiques imposent enfin :

$$kL = 2n\pi \qquad \text{avec} \qquad n \in \mathbb{Z}. \tag{B.4}$$

Considérons maintenant la somme d'une quantité $f(n)$ qui dépend du niveau d'énergie indicé par la variable n. Si la fonction $f(n)$ varie peu lorsque l'on passe de n à $n+1$ pour tout n alors on peut passer à la limite continue :

$$\sum_n f(n) \approx \int_{\mathbb{R}} f(n)\, dn. \tag{B.5}$$

on peut ensuite effectuer un changement de variable en utilisant la relation (B.4) et on obtient :

$$\int_{\mathbb{R}} f(n)\, dn = \int_{\mathbb{R}} dk\, \frac{L}{2\pi}\, \tilde{f}(k). \tag{B.6}$$

On définit alors $\rho(k) = \frac{L}{2\pi}$ la densité d'états en vecteur d'onde [1] et donc

$$\int_{\mathbb{R}} f(n)\, dn = \int_{\mathbb{R}} dk\, \rho(k)\, \tilde{f}(k). \tag{B.7}$$

Enfin en utilisant la relation de dispersion (B.3) on peut calculer la densité d'états en énergie qui vérifie bien sûr :

$$\rho(\varepsilon)d\varepsilon = \rho(k)dk, \tag{B.8}$$

et vaut

$$\rho(\varepsilon) = \frac{L}{2\pi}\sqrt{\frac{m}{2\hbar^2}}\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}. \qquad \text{boite 1D} \tag{B.9}$$

B.2 Boîte à trois dimensions

On considère des particules libres dans une boîte cubique de côté L. Le calcul est similaire au calcul précédent. On a

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L}\vec{n} \qquad \text{avec} \qquad \vec{n} = (n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{Z}^3, \tag{B.10}$$

et

$$\sum_{\vec{n}} f(\vec{n}) \approx \iiint f(\vec{n})\, d^3n. \tag{B.11}$$

1. dans cette partie k est la valeur algébrique du vecteur d'onde.

Dans ce cas, la densité d'états [2] en vecteur d'onde $\rho(\vec{k})$ vaut

$$\rho(\vec{k}) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3, \tag{B.12}$$

et donc

$$\iiint f(\vec{n})\, d^3n = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_{\mathbb{R}^3} \tilde{f}(\vec{k}) d^3k. \tag{B.13}$$

Si le système possède la symétrie sphérique, on peut alors aboutir à l'intégrale à une dimension sur k la norme de $\vec{k}$.

$$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_{\mathbb{R}^3} \tilde{f}(\vec{k})\, d^3k = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_0^\infty dk\, \tilde{f}(k)\, 4\pi k^2 dk, \tag{B.14}$$

ce que l'on peut récrire sous la forme

$$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_0^\infty dk\, \tilde{f}(k)\, 4\pi k^2 dk = \int_0^\infty dk\, \tilde{f}(k)\, \rho(k) \tag{B.15}$$

avec $\rho(k) = \frac{L^3 k^2}{2\pi^2}$. On en déduit la densité d'états en énergie

$$\rho(\varepsilon) = \frac{L^3}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}. \qquad \text{boite 3D} \tag{B.16}$$

B.3 Boîte à deux dimensions

De la même manière que précédemment on trouve pour une particule confinée à deux dimensions

$$\rho(\varepsilon) = \frac{L^2}{4\pi}\frac{2m}{\hbar^2}. \qquad \text{boite 2D} \tag{B.17}$$

B.4 Piège harmonique

Dans le cas d'un piège harmonique, les niveaux d'énergies sont connus et le calcul est aussi relativement aisé.

2. Il faut noter qu'ici on a une quantité vectorielle.

Par exemple, pour un système à une dimension caractérisé par une pulsation ω, on a $d\varepsilon/\hbar\omega$ états dans l'intervalle $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$ et donc

$$\rho(\varepsilon) = \frac{1}{\hbar\omega}. \qquad \text{harmonique 1D} \tag{B.18}$$

A deux dimensions, on utilise $N(\varepsilon)$ le nombre d'états d'énergie inférieure [3] à ε

$$N(\varepsilon) = \frac{\varepsilon^2}{2(\hbar\omega)^2}. \tag{B.19}$$

et on en déduit la densité d'états via

$$\rho(\varepsilon) = \frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{\varepsilon}{(\hbar\omega)^2}. \qquad \text{harmonique 2D} \tag{B.20}$$

A 3 dimensions, le même raisonnement donne

$$\rho(\varepsilon) = \frac{\varepsilon^2}{2(\hbar\omega)^3}. \qquad \text{harmonique 3D} \tag{B.21}$$

B.5 Cas général

Dans le cas général on calcule la densité d'états en revenant à sa définition :

$$\begin{aligned} \rho(\varepsilon) &= \frac{dN}{d\varepsilon} \\ &= \frac{d}{d\varepsilon}\left(\frac{1}{h^3}\iint d^3r\, d^3p\, \Theta(\varepsilon - \frac{p^2}{2m} - V(\vec{r}))\right) \\ &= \frac{1}{h^3}\iint d^3r\, d^3p\, \delta(\varepsilon - \frac{p^2}{2m} - V(\vec{r})) \end{aligned} \tag{B.22}$$

où δ et Θ représentent respectivement les distributions de Dirac et la fonction de Heaviside. On effectue ensuite plus ou moins facilement le calcul suivant la forme du potentiel $V(\vec{r})$.

3. On peut obtenir ce résultat avec le raisonnement géométrique suivant : on a $\varepsilon = \varepsilon_x + \varepsilon_y$. Dans un diagramme ε_y en fonction de ε_x, la courbe ε =cte est une droite. La quantité $N(\varepsilon)$ est donc donnée par l'aire du triangle formé par les axes du diagramme et cette droite divisée par $\hbar\omega$.

C Addition de moments cinétiques

Le but de cette annexe est de rappeler l'intérêt et la mise en œuvre de l'addition de moments cinétiques vue en licence. Nous l'illustrons ensuite sur un exemple de physique atomique. On se restreint ici à la composition de deux moments cinétiques.

C.1 Base découplée

On considère deux moments cinétiques $\hat{\vec{J}}_1$ et $\hat{\vec{J}}_2$. Cela peut être, par exemple, les moments cinétiques de deux particules ou bien les moments cinétiques orbital et de spin d'une même particule. Ces moments cinétiques ont pour vecteurs propres les états $|j_i, m_i\rangle$ tels que

$$\left\{\begin{array}{lcl} \hat{J}_i^2|j_i, m_i\rangle & = & j_i(j_i+1)\hbar^2|j_i, m_i\rangle \\ \hat{J}_{i_z}|j_i, m_i\rangle & = & m_i\hbar|j_i, m_i\rangle \end{array}\right. \tag{C.1}$$

où $\hat{J}_{i_z}$ est la projection de $\hat{\vec{J}}_i$ suivant la direction z, j_i est un entier naturel ou un demi-entier et m_i varie par pas de 1 dans l'intervalle $[-j_i, j_i]$. La base des $\{|j_i, m_i\rangle\}$ engendre un espace de Hilbert $\mathcal{E}_i$.

Si l'on considère le système total associé aux deux moments cinétiques, on peut construire un espace de Hilbert total $\mathcal{E}$, produit tensoriel des espaces $\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}_2$, engendré par la base $\{|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle\}$ dans laquelle les opérateurs $\hat{\vec{J}}_1$, $\hat{\vec{J}}_2$, $\hat{J}_{1_z}$ et $\hat{J}_{2_z}$ sont diagonaux. Ces quatre opérateurs forment un ECOC (ensemble complet d'observables qui commutent) de $\mathcal{E}$.

C.2 Base couplée

Il est commun de vouloir étudier le moment cinétique total du système : $\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{J}}_1 + \hat{\vec{J}}_2$, par exemple parce qu'il intervient explicitement dans l'expression du hamiltonien du système, ou parce que le moment cinétique total est conservé (et donc cette observable commute avec le hamiltonien du système).

On peut montrer que $\hat{\vec{J}}$ est aussi un moment cinétique. Il possède donc une base propre de la forme $\{|j, m\rangle\}$. On l'appelle base couplée et on la note plutôt $\{|j_1, j_2, j, m\rangle\}$ car les valeurs possibles de j et m dépendent bien sûr de j_1 et j_2. Plus précisément, on montre que les opérateurs $\hat{J}_1{}^2$, $\hat{J}_2{}^2$, $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$ forment un ECOC ce qui justifie la nécessité de préciser ces 4 nombres quantiques.

En conclusion, nous avons deux bases de l'espace de Hilbert étudié : la base découplée $\{|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle\}$ et la base couplée $\{|j_1, j_2, j, m\rangle\}$. En pratique, on choisit la base adaptée au problème considéré mais il est souvent utile de pouvoir passer d'une base à l'autre. Nous allons voir que ce passage se fait simplement à l'aide des coefficients de Clebsch-Gordan.

C.3 De la base couplée à la base découplée

Il existe une méthodologie simple et systématique pour exprimer les vecteurs d'une base en fonction des vecteurs de l'autre base. Dans ce cours, on ne s'intéresse pas aux détails de cette méthode et on renvoie le lecteur intéressé aux ouvrages cités en bibliographie.

Tout d'abord, on montre que

$$\left\{\begin{array}{l} |j_1 - j_2| \leqslant j \leqslant j_1 + j_2 \\ m = m_1 + m_2. \end{array}\right. \tag{C.2}$$

De plus, on peut décomposer un vecteur de la base couplée en une combinaison linéaire de vecteurs de la base découplée :

$$|j_1, j_2, j, m\rangle = \sum_{m_1, m_2} \mathrm{CG}(j_1, j_2, j, m_1, m_2)|j_1, , j_2, m_1, m_2\rangle \tag{C.3}$$

où CG sont les coefficients de Clesch-Gordan. Dans le cours on utilise la notation suivante pour écrire ces coefficients :

$$\mathrm{CG}(j_1, j_2, j, m_1, m_2) = \langle j_1, j_2, m_1, m_2|j, m\rangle \tag{C.4}$$

qui se prête bien aux manipulations formelles. Ces coefficients sont donnés dans des tables et ils possèdent de nombreuses propriétés de symétries discutées dans les ouvrages cités en bibliographie. On retiendra qu'on les choisit réels et donc que

$$\langle j_1, j_2, m_1, m_2|j, m\rangle = \langle j, m|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle. \tag{C.5}$$

De plus, ils sont non-nuls seulement si les conditions (C.2) sont vérifiées.

C.4 Exemple

Considérons la composition de $j_1 = 1$ et $j_2 = 1/2$. Alors les vecteurs de la base découplée sont

- $|1, 1/2, 1, 1/2\rangle$,
- $|1, 1/2, 1, -1/2\rangle$,
- $|1, 1/2, 0, 1/2\rangle$,
- $|1, 1/2, 0, -1/2\rangle$,
- $|1, 1/2, -1, 1/2\rangle$,
- $|1, 1/2, -1, -1/2\rangle$.

Les vecteurs de la base couplée vérifient $j = 1/2$ ou $j = 3/2$ et sont

- $|1, 1/2, 3/2, 3/2\rangle$
- $|1, 1/2, 3/2, 1/2\rangle$
- $|1, 1/2, 3/2, -1/2\rangle$
- $|1, 1/2, 3/2, -3/2\rangle$
- $|1, 1/2, 1/2, 1/2\rangle$
- $|1, 1/2, 1/2, -1/2\rangle$

Les coefficients de CG sont donnés par

m_1, m_2 \ j, m	3/2, 3/2	3/2, 1/2	1/2, 1/2
1, 1/2	1	0	0
1, -1/2	0	$\sqrt{1/3}$	$\sqrt{2/3}$
0, 1/2	0	$\sqrt{2/3}$	$-\sqrt{1/3}$

Les autres coefficients correspondant aux signes opposés des projections étant identiques. On a donc, par exemple,

$$|1, 1/2, 3/2, 1/2\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}|1, 1/2, 1, -1/2\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}|1, 1/2, 0, 1/2\rangle. \tag{C.6}$$

C.5 Application à la physique atomique

C.5.1 Structure de niveaux de l'atome d'hydrogène

On considère tout d'abord l'atome d'hydrogène sans prendre en compte le spin de l'électron et du proton. Un ECOC décrivant le système est l'ensemble des opérateurs $\hat{H}$, $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$. Les états propres sont les états $|n, l, m_l\rangle$ qui vérifient :

$$\begin{cases} \hat{H}|n, l, m_l\rangle &= E_n|n, l, m_l\rangle \\ \hat{L}^2|n, l, m_l\rangle &= l(l+1)\hbar^2|n, l, m_l\rangle \\ \hat{L}_z|n, l, m_l\rangle &= m_l\hbar|n, l, m_l\rangle. \end{cases} \tag{C.7}$$

Si on prend en compte le spin de l'électron $s = 1/2$, un nouvel ECOC est donné par $\hat{H}$, $\hat{L}^2$, $\hat{L}_z$, $\hat{\vec{S}}$, $\hat{S}_z$. Les états propres communs à ces opérateurs s'écrivent alors $|n, l, m_l, s, m_s\rangle$. Ce sont des états de la base découplée associée aux moments cinétiques $\hat{\vec{L}}$ et $\hat{\vec{S}}$.

C.5.2 Couplage spin-orbite

L'interaction spin orbite ajoute un terme dans le hamiltonien de l'atome d'hydrogène de la forme $H_{\text{SO}} = \alpha\hat{\vec{L}}.\hat{\vec{S}} = \frac{\alpha}{2}(J^2 - L^2 - S^2)$. Pour calculer les niveaux d'énergie il est donc pertinent de se placer dans la base couplée $\{|n, l, s, j, m_j\rangle\}$. L'énergie ne dépendant que de j on en déduit que l'effet du couplage spin-orbite va être de lever la dégénérescence entre les 6 états du niveau $(n, l = 1, s = 1/2)$ en deux niveaux $j = 1/2$ et $j = 3/2$ dégénérés respectivement 2 et 4 fois [1].

Bibliographie

- Mécanique Quantique tome 2. Cohen-Tannoudji, Diu, Laloë. Chapitre X.
- Mécanique Quantique. Basdevant,Dalibard. Chapitre 13.

1. On notera que les états de même n sont aussi dégénérés avec les états $l = 1$