

Physique statistique et Evolution des systèmes quantiques

cours M1 Phytem 2012-2013 d'Alice Sinatra.
Notes prises et transcrites par Aurélien Grabsh

Table des matières

1	L'opérateur densité $\hat{\sigma}$	3
1.1	Définition, propriétés et évolution temporelle	3
1.1.1	Propriétés de $\hat{\sigma}$	3
1.1.2	Évolution temporelle	4
1.2	Opérateur densité pour un système à l'équilibre thermodynamique	4
1.2.1	Ensemble micro-canonique	5
1.2.2	Ensemble canonique	5
1.2.3	Ensemble grand-canonique	5
1.3	Lien avec la physique classique : distribution de Wigner	6
1.3.1	Transformation de Wigner	6
1.3.2	Équation du mouvement de $W(x, p, t)$ en temps réel	7
1.3.3	Équation du mouvement de $W(x, p, t)$ en temps imaginaire	8
2	Statistiques quantique	8
2.1	Utilité de l'ensemble grand-canonique. Fonction de partition	8
2.2	Nombres d'occupation moyens	9
2.2.1	Fluctuations des nombres d'occupation	9
2.2.2	Limite $T \rightarrow 0$	10
2.3	Limite classique et statistique de Boltzmann	10
2.3.1	Conditions de l'approximation classique	11
2.3.2	Fonction de partition à la limite classique	11
2.3.3	Quantités thermodynamiques pour la statistique de Boltzmann	12
3	Gaz quantique de particules	12
3.1	Notation et densité d'états	12
3.2	Grand potentiel à la limite thermodynamique	13
3.3	Gaz de Fermi et de Bose dans la limite de faible dégénérescence	13
3.4	Fermions fortement dégénérés : développement à basse température des grandeurs thermodynamiques	15
3.4.1	Relation entre la densité d'états et l'énergie de Fermi ϵ_F	15
3.4.2	Équation d'état à $T = 0$	15
3.4.3	Développement à basse température et chaleur spécifique d'un gaz de Fermions dégénéré	15
3.5	Bosons très dégénérés et condensation de Bose-Einstein	17
3.5.1	Saturation de la population des états excités	17
3.5.2	Fraction condensée	19
3.5.3	Occupation des états et statistique de Boltzmann	19
3.5.4	Calcul de grandeurs thermodynamiques	20
3.6	Condensation dans un piège harmonique	22
3.6.1	Critère de condensation	22
3.6.2	Densité spatiale	23
3.6.3	Approximation semi-classique et critère de condensation dans le piège	23
4	Comparaison des ensembles grand-canoniques et canoniques	25
4.1	Nombres d'occupation moyen et fluctuations dans différents cas limites	25
4.1.1	Limite "gaz dégénéré"	25
4.1.2	Limite "vide"	25
4.1.3	Limite "gaz de Boltzmann"	26
4.1.4	Limite "champ classique"	26
4.2	Fluctuations de N en présence d'un condensat de Bose-Einstein	26
4.2.1	Problème de l'ensemble grand-canonique	26

4.2.2	Fluctuations de N dans l'ensemble canonique	27
4.2.3	Calcul de $P(n_0 = 0)$ pour un oscillateur harmonique unidimensionnel	28
5	Gaz de photons et gaz de phonons	29
5.1	Gaz de photons à l'équilibre thermique	29
5.1.1	Modes du champ et relation de dispersion	29
5.1.2	Densité d'énergie par unité de volume et de fréquence, énergie totale	29
5.1.3	Physique classique et physique quantique	30
5.1.4	Calcul de grandeurs thermodynamiques	32
5.1.5	Radiation émise par un corps noir	32
5.2	Gaz de phonons et chaleur spécifique des solides cristallins	33
5.2.1	Théorie d'Einstein	33
5.2.2	Théorie de Debye	34
6	Perturbations dépendantes du temps	36
6.1	Position du problème	36
6.2	Résolution perturbative	36
6.2.1	Approximation de Born	36
6.2.2	Perturbation constante	37
6.2.3	Perturbation sinusoïdale	38
6.3	Cas d'un état discret couplé à un continuum d'états	38
6.3.1	Règle d'or de Fermi	38
6.3.2	Conditions de validité	40
6.4	Couplage entre deux états discrets	40
6.4.1	Oscillations de Rabi	41
6.4.2	Comparaisons entre la solution exacte et la solution perturbative	42
6.5	Spin $\frac{1}{2}$ dans un champ magnétique tournant	42
6.6	Atome à deux niveaux dans un champ lumineux	43
6.7	Transitions de dipôle électrique et règles de sélection	44
6.7.1	Atome à un électron sans spin	44
6.7.2	En présence de couplage spin-orbite	45
6.7.3	Clivage Zeeman du doublet jaune du sodium	46
7	Théorie de la diffusion	48
7.1	Amplitude de diffusion et section efficace	48
7.2	Approximation de Born	50
7.3	Collisions à basse énergie et longueur de diffusion en onde s	50
7.4	Collisions entre deux particules identiques	51
8	Théorie de champ moyen pour un gaz dégénéré de bosons	52
8.1	Potentiel réel et potentiel modèle	52
8.1.1	Potentiel réel des alcalins	53
8.1.2	Potentiel modèle régularisé	54
8.1.3	Développement de Born du potentiel régularisé	55
8.2	Approximation de Hartree-Fock pour un gaz de bosons	55
8.2.1	Équation du mouvement de l'opérateur densité à un corps	55
8.2.2	Hartree-Fock en absence de condensat	56
8.2.3	Approximation de Hartree-Fock en présence d'un condensat	57
8.2.4	Équation de Gross-Pitaevskii dépendante du temps	58
A	Trace partielle	59
B	Opérateur densité de particules indiscernables	60
C	Effets de la dimensionnalité sur la condensation	61
C.1	Saturation des états excités	61
C.2	Condensation à la limite thermodynamique	62
C.3	Fonctions de corrélation spatiales	62

1 L'opérateur densité $\hat{\sigma}$

1.1 Définition, propriétés et évolution temporelle

L'opérateur densité généralise la description d'un état quantique aux cas où l'on a pas une information complète sur le système : on ne peut pas associer au système un vecteur d'état.

Exemple :

- Le système n'est pas isolé. C'est une partie d'un système plus grand avec lequel il est en interaction.
- Système isolé mais son état n'est pas complètement déterminé. Soit parce que l'on n'a pas mesuré sur un ECOC, soit la mesure est incomplète.

On s'intéresse plus particulièrement au cas d'un système de beaucoup de particules à l'équilibre thermique. On considère deux sous systèmes x et y d'un système total $x + y$ décrit par $|\psi\rangle$.

$$|\psi\rangle = \sum_{i,j} c_{ij} |\varphi_i\rangle_x |\theta_j\rangle_y$$

Calculons la moyenne d'un opérateur A agissant sur x :

$$\langle \psi | A \otimes \mathbb{I} | \psi \rangle = \sum_{i,j,i',j'} c_{ij} c_{i'j'}^* \langle \varphi_{i'} | A | \varphi_i \rangle \langle \theta_{j'} | \theta_j \rangle = \sum_{i,i',j} c_{ij} c_{i'j}^* \langle \varphi_{i'} | A | \varphi_i \rangle$$

On introduit $\hat{\sigma}$ opérateur dans x tel que :

$$\sigma_{i'i} = \langle \varphi_{i'} | \hat{\sigma} | \varphi_i \rangle = \sum_j c_{ij} c_{i'j}^*$$

$$\hat{\sigma} = \sum_{i,j} \sigma_{ij} |\varphi_j\rangle \langle \varphi_i|$$

On a alors :

$$\boxed{\langle \psi | A \otimes \mathbb{I} | \psi \rangle = \text{Tr}_x[\hat{\sigma} \hat{A}]} \quad (1)$$

car

$$\langle \psi | A \otimes \mathbb{I} | \psi \rangle = \sum_l \sum_{i,j} \langle \varphi_l | \varphi_j \rangle \langle \varphi_i | A | \varphi_l \rangle \sigma_{ij} = \sum_{i,j} \langle \varphi_i | A | \varphi_j \rangle$$

Remarque : dans le cas où x est le système entier, on a $\hat{\sigma} = |\psi\rangle \langle \psi|$ et on a bien $\langle \psi | A | \psi \rangle = \text{Tr}_x[\hat{\sigma} \hat{A}]$.

1.1.1 Propriétés de $\hat{\sigma}$

- $\hat{\sigma}$ est hermitien

$$\boxed{\text{Tr}[\hat{\sigma}] = 1}$$

En effet : $\text{Tr}[\hat{\sigma}] = \sum_l \sigma_{ll} = \sum_{l,k} c_{lk} c_{lk}^* = 1$

- Écrivons $\hat{\sigma}$ dans sa base propre : $\hat{\sigma} = \sum_j p_j |\varphi_j\rangle \langle \varphi_j|$

Les points précédents donnent que $p_j \in \mathbb{R}$ et $\sum_j p_j = 1$.

De plus, si on prend $\hat{A} = |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i|$, on a :

$$\text{Tr}[\hat{\sigma} \hat{A}] = p_i = \langle \psi | \sum_j |\varphi_i\rangle_x \langle \theta_j\rangle_y \langle \theta_j | \langle \varphi_i | | \psi \rangle = \sum_j |\langle \psi | (|\varphi_i\rangle_x |\theta_j\rangle_y)|^2 \geq 0$$

Donc $\boxed{\forall i, p_i \geq 0}$

Ce qui implique : $\boxed{\forall \varphi, \langle \varphi | \hat{\sigma} | \varphi \rangle \geq 0}$

En effet : $\langle \varphi | \hat{\sigma} | \varphi \rangle = \sum_i \langle \varphi | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \varphi \rangle p_i = \sum_i |\langle \varphi | \varphi_i \rangle|^2 p_i \geq 0$.

Remarques :

- On interprète les p_i comme la probabilité que le système x soit dans l'état $|\varphi_i\rangle$.

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}[\hat{\sigma} \hat{A}] = \sum_i \langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_i \rangle p_i$$

- S'il existe i tel que $p_i = 1$, alors $\forall j \neq i, p_j = 0$: c'est un état pur. Sinon, on parle de mélange statistique.

1.1.2 Évolution temporelle

On a $\hat{\sigma} = \sum_j p_j |\varphi_j\rangle\langle\varphi_j|$.

$$i\hbar \frac{d\hat{\sigma}}{dt} = i\hbar \sum_i p_i \left[\frac{d|\varphi_i\rangle}{dt} \langle\varphi_i| + |\varphi_i\rangle \frac{d\langle\varphi_i|}{dt} \right]$$

– Système isolé pendant son évolution :

On peut écrire l'équation de Schrödinger pour les $|\varphi_i\rangle$: $i\hbar \frac{d|\varphi_i\rangle}{dt} = \hat{H}|\varphi_i\rangle$, d'où :

$$i\hbar \frac{d\hat{\sigma}}{dt} = \sum_i p_i \left[\hat{H}|\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| - |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|\hat{H} \right]$$

D'où l'équation de Liouville quantique :

$$\boxed{i\hbar \frac{d\hat{\sigma}}{dt} = [\hat{H}, \hat{\sigma}]} \quad (2)$$

– Système non isolé pendant son évolution :

On part du système total régi par l'équation : $i\hbar \frac{d\hat{\sigma}_T}{dt} = [\hat{H}, \hat{\sigma}_T]$ et avec des approximations, on obtient l'équation "pilote" pour $\hat{\sigma}$.

NB : On remarque une similitude avec l'équation de Liouville classique : $\rho(\vec{q}, \vec{p}, t)$ densité dans l'espace des phase dont l'évolution est régie par :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0$$

Avec les crochets de Poisson :

$$\{\rho, H\} = \sum_i^{3N} \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right]$$

On est tenté de considérer $\hat{\sigma}$ comme un équivalent quantique de ρ (cf Wigner).

1.2 Opérateur densité pour un système à l'équilibre thermodynamique

Nous voulons l'opérateur $\hat{\sigma}$ pour un système à l'équilibre thermodynamique sous différentes conditions. Pour cela, on introduit l'entropie statistique associée à $\hat{\sigma} = \sum_j p_j |\varphi_j\rangle\langle\varphi_j|$:

$$\boxed{S(\hat{\sigma}) = -k_B \sum_i p_i \ln p_i = -k_B \text{Tr}[\hat{\sigma} \ln \hat{\sigma}]} \quad (3)$$

$S(\hat{\sigma})$ caractérise l'information "manquante" sur le système.

Pour un système dans un état pur, $S = -k_B 1 \ln 1 = 0 = S_{min}$. Le mélange maximal est donné par : $\forall i, p_i = \frac{1}{\Omega}$ avec Ω la dimension de l'espace. Dans ce cas, $S = k_B \ln \Omega = S_{max}$. Nous allons trouver $\hat{\sigma}$ à l'équilibre pour les différents ensembles de la physique statistique en maximisant S , éventuellement sous contrainte :

$$\text{Tr}[\hat{\sigma}] = 1 \text{ et } \text{Tr}[\hat{\sigma} \hat{A}_i] = \langle \hat{A}_i \rangle$$

Où les \hat{A}_i sont des variables internes du système fixées en valeur moyenne.

Pour chaque ensemble, certains paramètres extérieurs sont fixés (V, N, \dots) et restreignent l'espace des états accessibles, d'autres variables peuvent fluctuer mais sont fixées en moyenne, ce qui dérive de la présence d'un réservoir.

Le fait de maximiser S est une reformulation du postulat fondamental de la physique statistique : tous les micro-états accessibles sont équiprobables en l'absence de contrainte ($S = S_{max}$).

On trouve les extréma de la fonctionnelle :

$$F[\hat{\sigma}] = -k_B \text{Tr}[\hat{\sigma} \ln \hat{\sigma}] - a (\text{Tr}[\hat{\sigma}] - 1) - \sum_i b_i (\text{Tr}[\hat{\sigma} \hat{A}_i] - \langle \hat{A}_i \rangle)$$

Lorsque l'on remplace $\hat{\sigma}$ par $\hat{\sigma} + \delta\hat{\sigma}$, F devient $F + \delta F$ avec :

$$\delta F = \text{Tr} \left\{ \delta\hat{\sigma} \left[-k_B(\ln \hat{\sigma} + 1) - a - \sum_i b_i \hat{A}_i \right] \right\}$$

On veut $\delta F = 0 \forall \delta\hat{\sigma}$ donc :

$$k_B \ln \hat{\sigma} = -k_B - a - \sum_i b_i \hat{A}_i$$

$$\hat{\sigma} = \exp \left(-1 - \frac{a}{k_B} - \sum_i \frac{b_i}{k_B} \hat{A}_i \right)$$

Notons $Z = e^{a/k_B+1}$ la fonction de partition et $\lambda_i = \frac{b_i}{k_B}$. Z et λ_i sont déterminés pour satisfaire aux contraintes.

$$\boxed{\hat{\sigma} = \frac{1}{Z} \exp \left(- \sum_i \lambda_i \hat{A}_i \right)} \quad \text{et} \quad \boxed{Z = \text{Tr} \left[\exp \left(- \sum_i \lambda_i \hat{A}_i \right) \right]} \quad (4)$$

On a aussi :

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_i} (\ln Z) = \frac{1}{Z} \text{Tr} \left[-\hat{A}_i \exp \left(- \sum_i \lambda_i \hat{A}_i \right) \right] = -\text{Tr}[\hat{\sigma} \hat{A}_i]$$

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial \lambda_i} (\ln Z) = -\langle \hat{A}_i \rangle} \quad (5)$$

$$\boxed{\frac{\partial^2}{\partial \lambda_i \partial \lambda_k} (\ln Z) = \langle \hat{A}_i \hat{A}_k \rangle - \langle \hat{A}_i \rangle \langle \hat{A}_k \rangle} \quad (6)$$

1.2.1 Ensemble micro-canonique

Le système est isolé : $E \in [E, E + \delta E]$ paramètre extérieur. $S = S_{max}$. D'où :

$$\boxed{\hat{\sigma}_{MC} = \sum_{|l\rangle, E < E_l < E + \delta E} \frac{1}{\Omega} |l\rangle \langle l|} \quad (7)$$

1.2.2 Ensemble canonique

Le système échange de l'énergie avec un réservoir donc $\langle \hat{H} \rangle = E$ fixée.

$$\boxed{\hat{\sigma}_C = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}}} \quad \text{avec} \quad \boxed{Z = \text{Tr}[e^{-\beta \hat{H}}]} \quad \text{où} \quad \boxed{\beta = \frac{1}{k_B T}} \quad (8)$$

Car d'après 5, $\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z) = -E$.

On retrouve les propriétés habituelles :

- Notons $\hat{H}|l\rangle = E_l|l\rangle$ la base propre de \hat{H} et $\hat{\sigma}$. On a

$$Z = \sum_l e^{-\beta E_l} \quad \text{et} \quad p_l = \text{Tr}[\hat{\sigma}|l\rangle \langle l|] = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_l}$$

- $S = -k_B \sum_l p_l \ln p_l = -k_B \sum_l p_l (-\ln Z - \beta E_l) = k_B \ln Z + \frac{E}{T}$

D'où en multipliant par T : $TS = k_B T \ln Z + E$. Soit $\boxed{F = -k_B T \ln Z}$ l'énergie libre. $F = E - TS$.

1.2.3 Ensemble grand-canonique

Le système échange de l'énergie et des particules avec un réservoir. Le volume V est fixé. L'énergie et le nombre de particule sont fixés en moyenne : $\langle \hat{H} \rangle = E$ et $\langle \hat{N} \rangle = N$. On a alors :

$$\boxed{\hat{\sigma}_{GC} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta \hat{H} - \alpha \hat{N}}} \quad \text{et} \quad \boxed{\Xi = \text{Tr}[e^{-\beta \hat{H} - \alpha \hat{N}}]} \quad (9)$$

On calcule la trace dans un espace somme directe des espaces de Hilbert à N particules, avec des N différents (espace de Fock). $|E_l, N_l\rangle$ états propres de \hat{H} , \hat{N} et $\hat{\sigma}$:

$$\hat{H}|E_l, N_l\rangle = E_l|E_l, N_l\rangle \quad \text{et} \quad \hat{N}|E_l, N_l\rangle = N_l|E_l, N_l\rangle$$

On introduit la fugacité $z = e^{-\alpha} = e^{\beta\mu}$. On a alors :

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} = \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \alpha} = -z \frac{\partial}{\partial z} \text{ et } \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi = -N \text{ donc } z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi = N$$

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} = \frac{\partial}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial \alpha} = -k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \text{ donc } k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi = N$$

On peut finalement écrire :

$$\hat{\sigma}_{GC} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \quad (10)$$

On a alors :

$$p_l = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_l - \mu N_l)} \text{ et } S = -k_B \sum_l p_l (-\ln \Xi - \beta E_l + \beta \mu N_l) = k_B \ln \Xi + \frac{E}{T} - \frac{\mu N}{T}$$

Soit alors le grand potentiel $J = -k_B T \ln \Xi$, on a $J = E - TS - \mu N$.

1.3 Lien avec la physique classique : distribution de Wigner

On a vu que $\frac{d\hat{\sigma}}{dt} = -\frac{1}{i\hbar} [\hat{\sigma}, \hat{H}]$ ressemble à l'équation classique d'évolution de la densité dans l'espace des phases $\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\{\rho, H\}$. Jusqu'à quel point peut-on considérer $\hat{\sigma}$ comme une densité dans l'espace des phases ?

1. Existe-t-il une fonction $f(r, p, t)$ telle que : $P(\vec{r}) = \int f(\vec{r}, \vec{p}) d^3 \vec{p}$ et $P(\vec{p}) = \int f(\vec{r}, \vec{p}) d^3 \vec{r}$ et si possible $\langle \hat{A}(\hat{r}, \hat{p}) \rangle = \int A(\vec{r}, \vec{p}) f(\vec{r}, \vec{p}) d^3 \vec{r} d^3 \vec{p}$?
Remarque : $\hat{A} = \hat{x}\hat{p}$ ne fonctionne pas car $\langle \hat{x}\hat{p} \rangle \neq \langle \hat{p}\hat{x} \rangle$.
2. Équation du mouvement de f ?
3. En physique classique, à l'équilibre, $P(\vec{x}, \vec{p}) \propto e^{-\beta E}$ or $E = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V(x_1, \dots, x_n)$ donc $P(\vec{x}, \vec{p}) = P_p(\vec{p}) P_x(\vec{x})$. Ce qui est faux en mécanique quantique car l'énergie cinétique et le potentiel ne commutent pas. Mais peut-on effectuer un développement en puissance de \hbar dont le terme d'ordre 0 serait le terme classique ?

1.3.1 Transformation de Wigner

Considérons le cas d'une seule particule. On introduit $\mathcal{W}[\hat{\sigma}] = W(\vec{r}, \vec{p})$ la transformée de Wigner de $\hat{\sigma}$ définie par :

$$W(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \langle \vec{r} - \frac{\vec{u}}{2} | \hat{\sigma} | \vec{r} + \frac{\vec{u}}{2} \rangle e^{i\vec{u} \cdot \vec{p} / \hbar} d^3 \vec{u} \quad (11)$$

Ou bien :

$$W(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \langle \vec{p} - \frac{\vec{q}}{2} | \hat{\sigma} | \vec{p} + \frac{\vec{q}}{2} \rangle e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r} / \hbar} d^3 \vec{q} \quad (12)$$

Montrons que les radicaux donnent $P(\vec{r})$ et $P(\vec{p})$:

$$\int W(\vec{r}, \vec{p}) d^3 \vec{p} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \iint \langle \vec{r} - \frac{\vec{u}}{2} | \hat{\sigma} | \vec{r} + \frac{\vec{u}}{2} \rangle e^{i\vec{u} \cdot \vec{p} / \hbar} d^3 \vec{u} d^3 \vec{p} = \langle \vec{r} | \hat{\sigma} | \vec{r} \rangle$$

car $\int e^{iux} du = 2\pi\delta(x)$. Et :

$$P(\vec{r}) = \text{Tr}[\hat{r} \langle \vec{r} | \hat{\sigma}] = \int \langle \vec{r}' | \vec{r} \rangle \langle \vec{r}' | \hat{\sigma} | \vec{r}' \rangle d^3 \vec{r}' = \langle \vec{r} | \hat{\sigma} | \vec{r} \rangle$$

On en déduit alors :

$$P(\vec{r}) = \int W(\vec{r}, \vec{p}) d^3 \vec{p} \text{ et de même } P(\vec{p}) = \int W(\vec{r}, \vec{p}) d^3 \vec{r} \quad (13)$$

En général :

$$\langle \hat{A}(\vec{r}) \rangle = \text{Tr}[\hat{A}(\vec{r}) \hat{\sigma}] = \int A(\vec{r}) \langle \vec{r} | \hat{\sigma} | \vec{r} \rangle d^3 \vec{r} = \iint A(\vec{r}) W(\vec{r}, \vec{p}) d^3 \vec{r} d^3 \vec{p}$$

$$\langle \hat{B}(\vec{p}) \rangle = \iiint B(\vec{p}) W(\vec{r}, \vec{p}) d^3 \vec{r} d^3 \vec{p}$$

Or $\langle \hat{x}\hat{p} \rangle \neq \langle \hat{p}\hat{x} \rangle$ et $\int xpW(x, p) = \int pxW(x, p)$.

Wigner donne les moyennes symétrisées :

$$\boxed{\int xpW(x, p) dx dp = \frac{\langle \hat{x}\hat{p} \rangle + \langle \hat{p}\hat{x} \rangle}{2}} \quad (14)$$

Démonstration à une dimension :

Calculons la transformée de Wigner de $\hat{\sigma} = \frac{1}{2} \{\hat{x}, \hat{\sigma}\}$ où $\{\hat{x}, \hat{\sigma}\} = \hat{x}\hat{\sigma} + \hat{\sigma}\hat{x}$ est l'anticommutateur de \hat{x} et $\hat{\sigma}$.

$$\begin{aligned} \mathcal{W}[\hat{\sigma}] &= \frac{1}{2} \frac{1}{2\pi\hbar} \int e^{iup/\hbar} \left[\langle x - \frac{u}{2} | \hat{x}\hat{\sigma} | x + \frac{u}{2} \rangle + \langle x - \frac{u}{2} | \hat{\sigma}\hat{x} | x + \frac{u}{2} \rangle \right] du \\ &= \frac{1}{2} \frac{1}{2\pi\hbar} \int e^{iup/\hbar} \left[(x - \frac{u}{2}) + (x + \frac{u}{2}) \right] \langle x - \frac{u}{2} | \hat{\sigma} | x + \frac{u}{2} \rangle du \\ \tilde{W} &= xW \end{aligned}$$

De plus, on sait que l'intégrale sur x de W donne la distribution en impulsions. Appliquons cela à l'état $\tilde{\sigma}$:

$$\langle \hat{p} \rangle = \iint p \tilde{W}(x, p) dx dp = \iint pxW(x, p) dx dp$$

Et d'autre part :

$$\langle \hat{p} \rangle = \text{Tr}[\hat{p}\tilde{\sigma}] = \frac{1}{2} \text{Tr}[\hat{p}\hat{x}\hat{\sigma} + \hat{p}\hat{\sigma}\hat{x}] = \frac{1}{2} \text{Tr}[\hat{p}\hat{x}\hat{\sigma} + \hat{x}\hat{p}\hat{\sigma}] = \frac{\langle \hat{x}\hat{p} \rangle + \langle \hat{p}\hat{x} \rangle}{2}$$

D'où le résultat.

1.3.2 Équation du mouvement de $W(x, p, t)$ en temps réel

Calculons la transformée de Wigner de l'équation de Liouville :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d\hat{\sigma}}{dt} &= [\hat{H}, \hat{\sigma}] = \left[\frac{\hat{p}^2}{2m}, \hat{\sigma} \right] + [V(\hat{r}), \hat{\sigma}] \\ \mathcal{W} \left[i\hbar \frac{d\hat{\sigma}}{dt} \right] &= i\hbar \frac{dW}{dt} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{W} \left[\left[\frac{\hat{p}^2}{2m}, \hat{\sigma} \right] \right] &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{1}{2m} \left[\left(\vec{p} - \frac{\vec{q}}{2} \right)^2 - \left(\vec{p} + \frac{\vec{q}}{2} \right)^2 \right] \langle \vec{p} - \frac{\vec{q}}{2} | \hat{\sigma} | \vec{p} + \frac{\vec{q}}{2} \rangle e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}/\hbar} d^3 \vec{q} \\ &= \frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} W \frac{\hbar}{i} \end{aligned}$$

Pour un potentiel harmonique $V = \frac{x^2}{2}$:

$$\begin{aligned} \mathcal{W} \left[\left[\frac{\hat{x}^2}{2}, \hat{\sigma} \right] \right] &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{1}{2} \left[\left(\vec{x} - \frac{\vec{u}}{2} \right)^2 - \left(\vec{x} + \frac{\vec{u}}{2} \right)^2 \right] \langle \vec{x} - \frac{\vec{u}}{2} | \hat{\sigma} | \vec{x} + \frac{\vec{u}}{2} \rangle e^{i\vec{p}\cdot\vec{u}/\hbar} d^3 \vec{u} \\ &= -\vec{x} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} W \frac{\hbar}{i} \end{aligned}$$

On retrouve alors Liouville classique :

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} W + \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} W = 0 \text{ avec } \vec{F} = -\vec{x}$$

En général, pour un potentiel V quelconque on développe autour de la position \vec{x} :

$$\begin{aligned} V \left(\vec{x} - \frac{\vec{u}}{2} \right) &= V(\vec{x}) - \frac{\vec{u}}{2} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{x}} V + \dots \\ V \left(\vec{x} + \frac{\vec{u}}{2} \right) &= V(\vec{x}) + \frac{\vec{u}}{2} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{x}} V + \dots \\ V \left(\vec{x} - \frac{\vec{u}}{2} \right) - V \left(\vec{x} + \frac{\vec{u}}{2} \right) &= -\vec{u} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{x}} V + \dots \end{aligned}$$

On en déduit alors :

$$\mathcal{W} [[V(\hat{x}), \hat{\sigma}]] = -\vec{\nabla}_{\vec{x}} V \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} W \frac{\hbar}{i} + \text{dérivées d'ordres impairs supérieurs de } W$$

Remarque : On peut montrer que W est réel mais peut être négatif. La négativité de W est liée à la non classicité de l'état.

1.3.3 Équation du mouvement de $W(x, p, t)$ en temps imaginaire

On a montré qu'à l'équilibre, $\hat{\sigma} \propto e^{-\beta\hat{H}}$ donc $\hat{\sigma}$ obéit à l'équation :

$$\frac{\partial \hat{\sigma}}{\partial \beta} = -\hat{H}\hat{\sigma} = -\frac{1}{2} \{ \hat{H}, \hat{\sigma} \} = -\frac{1}{2} \left\{ \frac{\hat{p}^2}{2m}, \hat{\sigma} \right\} - \frac{1}{2} \{ V(\hat{x}), \hat{\sigma} \}$$

car $\hat{\sigma}$ et \hat{H} commutent. Calculons la transformée de Wigner de cette équation :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \mathcal{W} \left[\left\{ \frac{\hat{p}^2}{2m}, \hat{\sigma} \right\} \right] &= \frac{1}{2} \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{1}{2m} \left[\left(\vec{p} - \frac{\vec{q}}{2} \right)^2 + \left(\vec{p} + \frac{\vec{q}}{2} \right)^2 \right] \langle \vec{p} - \frac{\vec{q}}{2} | \hat{\sigma} | \vec{p} + \frac{\vec{q}}{2} \rangle e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}/\hbar} d^3\vec{q} \\ &= \frac{p^2}{2m} W - \Delta_r W \frac{\hbar^2}{8m} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{W} [\{V(\hat{x}), \hat{\sigma}\}] &= \frac{1}{2} \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \left[V \left(\vec{x} - \frac{\vec{u}}{2} \right) + V \left(\vec{x} + \frac{\vec{u}}{2} \right) \right] \langle \vec{x} - \frac{\vec{u}}{2} | \hat{\sigma} | \vec{x} + \frac{\vec{u}}{2} \rangle e^{i\vec{p}\cdot\vec{u}/\hbar} d^3\vec{u} \\ &= V(\vec{x})W + \hbar \times (\text{dérivée seconde de } W) \end{aligned}$$

A l'ordre 0 en \hbar (ie : limite $\hbar \rightarrow 0$) : $\frac{\partial W}{\partial \beta} = - \left(\frac{p^2}{2m} + V(x) \right) W$ donc $W \propto e^{-\beta(\frac{p^2}{2m} + V(x))}$. On retrouve la distribution classique.

2 Statistiques quantique

2.1 Utilité de l'ensemble grand-canonique. Fonction de partition

Nous avons établi l'expression de l'opérateur densité dans l'ensemble grand-canonique à l'équilibre thermodynamique :

$$\hat{\sigma}_{GC} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})} \text{ où } \Xi = \text{Tr}[e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})}]$$

Introduisons les valeurs et vecteurs propres communs aux opérateurs \hat{H} , \hat{N} et $\hat{\sigma}$:

$$\hat{H}|E_l, N_l\rangle = E_l|E_l, N_l\rangle \text{ et } \hat{N}|E_l, N_l\rangle = N_l|E_l, N_l\rangle$$

La grande fonction de partition s'écrit alors :

$$\Xi = \sum_l e^{-\beta(E_l - \mu N_l)}$$

Nous allons traiter un ensemble de particules indiscernables et sans interaction. Notons $\{|\lambda\rangle\}$ les états propres du hamiltonien à une particule h :

$$h|\lambda\rangle = \epsilon_\lambda|\lambda\rangle \text{ et } H = \sum_i h(i)$$

Les états propres de \hat{H} sont des états où chaque particule est dans un état $|\lambda_i\rangle$ correctement symétrisé (selon que l'on traite des bosons ou des fermions).

Il convient de caractériser les états microscopiques $|l\rangle$ par une série de nombre d'occupation des états propres à une particule : $|l\rangle = |\{N_\lambda\}\rangle$. \hat{N}_λ compte les particules qui sont dans l'état $|\lambda\rangle$.

$$\hat{N} = \sum_\lambda \hat{N}_\lambda ; \hat{H} = \sum_\lambda \epsilon_\lambda \hat{N}_\lambda$$

On peut donc écrire l'opérateur densité sous la forme :

$$\hat{\sigma}_{GC} = \frac{1}{\Xi} \exp \left(-\beta \sum_\lambda \hat{N}_\lambda (\epsilon_\lambda - \mu) \right)$$

Et la fonction de partition peut s'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N_\lambda} \prod_\lambda e^{-\beta N_\lambda (\epsilon_\lambda - \mu)} = \prod_\lambda \sum_{N_\lambda} e^{-\beta N_\lambda (\epsilon_\lambda - \mu)} = \prod_\lambda \zeta_\lambda \\ &\text{avec } \zeta_\lambda = \sum_{N_\lambda} e^{-\beta N_\lambda (\epsilon_\lambda - \mu)} \end{aligned}$$

La fonction de partition est factorisée.

Dans ζ_λ , N_λ prend toutes les valeurs permises par la statistique :

– BOSE : $N_\lambda = 0, 1, 2, \dots$ et ζ_λ est donnée par :

$$\zeta_\lambda = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)}}$$

– FERMI : $N_\lambda = 0, 1$ et ζ_λ est donnée par :

$$\zeta_\lambda = 1 + e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)}$$

2.2 Nombres d'occupation moyens

On a montré que :

$$\Xi = \text{Tr} \left[\exp\left(-\sum_\lambda \hat{N}_\lambda A_\lambda\right) \right] \text{ avec } A_\lambda = \beta(\epsilon_\lambda - \mu)$$

On a donc :

$$\frac{\partial}{\partial A_\lambda} \ln \Xi = \frac{1}{\Xi} \text{Tr} \left[-\hat{N}_\lambda \exp\left(-\sum_\lambda \hat{N}_\lambda A_\lambda\right) \right] = -\langle \hat{N}_\lambda \rangle$$

Fermions :

$$\begin{aligned} \Xi &= \prod_\lambda \left(1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_\lambda)}\right) = \prod_\lambda (1 + e^{-A_\lambda}) \\ \ln \Xi &= \sum_\lambda \ln(1 + e^{-A_\lambda}) \end{aligned}$$

D'où

$$\langle \hat{N}_\lambda \rangle_F = -\frac{-e^{-A_\lambda}}{1 + e^{-A_\lambda}} = \frac{1}{e^{A_\lambda} + 1}$$

Bosons :

$$\Xi = \prod_\lambda \frac{1}{1 - e^{-A_\lambda}} \text{ donc } \ln \Xi = -\sum_\lambda \ln(1 - e^{-A_\lambda})$$

On en déduit :

$$\langle \hat{N}_\lambda \rangle_B = \frac{1}{e^{A_\lambda} - 1}$$

On peut utiliser la formule de $\langle \hat{N} \rangle$ faisant intervenir la fugacité vue précédemment :

$$z = e^{\beta\mu} ; N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi$$

Fermions :

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= \sum_\lambda \ln \zeta_\lambda = \sum_\lambda \ln(1 + ze^{-\beta\epsilon_\lambda}) \\ N &= z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi = \sum_\lambda \frac{ze^{-\beta\epsilon_\lambda}}{1 + ze^{-\beta\epsilon_\lambda}} = \sum_\lambda \frac{1}{e^{A_\lambda} + 1} = \sum_\lambda \langle \hat{N}_\lambda \rangle \end{aligned}$$

2.2.1 Fluctuations des nombres d'occupation

$$\Xi = \text{Tr} \left[\exp\left(-\sum_\lambda \hat{N}_\lambda A_\lambda\right) \right] \text{ avec } A_\lambda = \beta(\epsilon_\lambda - \mu)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial A_\lambda^2} \ln \Xi &= \frac{\partial}{\partial A_\lambda} \left\{ \frac{1}{\Xi} \text{Tr} \left[-\hat{N}_\lambda \exp\left(-\sum_\lambda \hat{N}_\lambda A_\lambda\right) \right] \right\} \\ &= -\frac{1}{\Xi^2} \left\{ \text{Tr} \left[-\hat{N}_\lambda \exp\left(-\sum_\lambda \hat{N}_\lambda A_\lambda\right) \right] \right\}^2 + \frac{1}{\Xi} \text{Tr} \left[\hat{N}_\lambda^2 \exp\left(-\sum_\lambda \hat{N}_\lambda A_\lambda\right) \right] \\ &= \langle \hat{N}_\lambda^2 \rangle - \langle \hat{N}_\lambda \rangle^2 = \Delta N_\lambda^2 \end{aligned}$$

Fermions :

$$\Delta N_\lambda^2 = \frac{\partial^2}{\partial A_\lambda^2} \sum_\lambda \ln(1 + e^{-A_\lambda})$$

$$\Delta N_\lambda^2 = \frac{\partial}{\partial A_\lambda} \left\{ \frac{-e^{-A_\lambda}}{1 + e^{-A_\lambda}} \right\} = \frac{-e^{-A_\lambda}}{1 + e^{-A_\lambda}} - \left(\frac{-e^{-A_\lambda}}{1 + e^{-A_\lambda}} \right)^2$$

Donc

$$\Delta N_\lambda^{F^2} = \langle N_\lambda \rangle - \langle N_\lambda \rangle^2$$

Bosons :

$$\Delta N_\lambda^{B^2} = \langle N_\lambda \rangle + \langle N_\lambda \rangle^2$$

2.2.2 Limite $T \rightarrow 0$

Fermions :

$$\langle N_\lambda \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\lambda - \mu)} + 1}$$

- $\mu \in \mathbb{R}$ donc $\langle N_\lambda \rangle \in [0, 1]$

- à β et μ fixés, $\langle N_\lambda \rangle$ est une fonction décroissante de ϵ_λ .

- Pour $\epsilon_\lambda = \mu$, $\langle N_\lambda \rangle = 1/2$.

Pour $T \rightarrow 0$, c'est-à-dire, $\beta \rightarrow +\infty$, $\langle N_\lambda \rangle = \begin{cases} 0 & \text{si } \epsilon_\lambda > \mu \\ 1 & \text{sinon} \end{cases}$

On appelle **énergie de Fermi** ϵ_F l'énergie du dernier état occupé. On a alors $\mu(T \rightarrow 0) = \epsilon_F$.

Bosons :

$$\langle N_\lambda \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\lambda - \mu)} - 1}$$

$\langle N_\lambda \rangle \geq 0$ donc $e^{\beta(\epsilon_\lambda - \mu)} \geq 1$. D'où $\mu \in]-\infty, \epsilon_0[$.

Si $T \rightarrow 0$, $\beta \rightarrow +\infty$ or $\forall \lambda$, $\epsilon_\lambda > \epsilon_0 > \mu$ donc $\langle N_\lambda \rangle \rightarrow 0$.

D'autre part, on peut avoir $\mu \rightarrow \epsilon_0$ donc $\langle N_\lambda \rangle \rightarrow +\infty$

Remarque : même si $k_B T \gg \Delta\epsilon$, différence d'énergie entre deux états, on peut avoir un nombre macroscopique de particules dans $|\varphi_0\rangle$: condensat de Bose-Einstein.

En présence d'un condensat : $\Delta N^2 = \sum_\lambda \Delta N_\lambda^2 \approx N^2$

2.3 Limite classique et statistique de Boltzmann

On a vu que : $\langle N_\lambda \rangle_{F,B} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\lambda - \mu)} \pm 1}$.

La limite classique est donnée par $e^{\beta(\epsilon_\lambda - \mu)} \gg 1$ donc $\langle N_\lambda \rangle_{F,B} \ll 1 \forall \lambda$. Pour μ négatif, grand en valeur absolue, $e^{-\beta\mu} \gg 1$:

$$\langle N_\lambda \rangle_{F,B} \approx e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)} \left[1 \mp e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)} + \dots \right]$$

A l'ordre le plus bas : $\langle N_\lambda \rangle_{F,B} \approx e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)}$: statistique de Boltzmann quantique.

$$\langle N \rangle = \sum_\lambda \langle N_\lambda \rangle = e^{\beta\mu} \sum_\lambda e^{-\beta\epsilon_\lambda}$$

On en déduit donc :

$$\langle N_\lambda \rangle = \langle N \rangle \frac{e^{-\beta\epsilon_\lambda}}{\sum_\lambda e^{-\beta\epsilon_\lambda}}$$

Cela décrit bien les gaz à température ambiante.

2.3.1 Conditions de l'approximation classique

$$e^{\beta\mu} \ll 1 \Leftrightarrow \frac{\langle N \rangle}{\sum_{\lambda} e^{-\beta\epsilon_{\lambda}}} \ll 1$$

Pour une particule dans une boîte avec conditions aux limites périodiques dans la limite thermodynamique, la petite fonction de partition s'écrit :

$$z = \sum_{\lambda} e^{-\beta\epsilon_{\lambda}} = \frac{V}{\lambda_{dB}^3}$$

Avec $\lambda_{dB} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}$ la longueur d'onde de De Broglie. L'approximation classique est alors valable pour :

$$\boxed{\langle N \rangle \frac{\lambda_{dB}^3}{V} \ll 1} \quad (15)$$

A densité fixée, si la température augmente, on va entrer dans le régime classique.

2.3.2 Fonction de partition à la limite classique

Nous avons vu que : $\Xi = \prod_{\lambda} \zeta_{\lambda}$ avec :

$$\zeta^F = 1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_{\lambda})} \text{ et } \zeta^B = \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_{\lambda})}}$$

Si $e^{\beta(\mu - \epsilon_{\lambda})} \ll 1$, $\ln \zeta_{\lambda}^F \approx \ln \zeta_{\lambda}^B \approx e^{\beta(\mu - \epsilon_{\lambda})}$. Donc :

$$\ln \Xi = \sum_{\lambda} e^{\beta(\mu - \epsilon_{\lambda})} = e^{\beta\mu} \sum_{\lambda} e^{-\beta\epsilon_{\lambda}}$$

On reconnaît la petite fonction de partition. D'où :

$$\boxed{\Xi^{Cl} = \exp(z e^{\beta\mu})}$$

Pour cette limite, on veut lier Ξ avec la fonction de partition canonique Z :

$$\Xi = \sum_{|l\rangle} e^{-\beta(E_l - \mu N_l)} = \sum_{N=0}^{+\infty} \sum_{\substack{|l\rangle \\ N_l = N}} e^{-\beta(E_l - \mu N)}$$

$$\boxed{\Xi = \sum_{N=0}^{+\infty} e^{\beta\mu N} Z^N}$$

Or nous avons établi que :

$$\Xi^{Cl} = \sum_{N=0}^{+\infty} e^{\beta\mu N} \frac{z^N}{N!}$$

On en déduit alors l'expression de la fonction de partition canonique :

$$\boxed{Z^{Cl} = \frac{z^N}{N!}}$$

Nous pouvons trouver directement ce résultat en écrivant :

$$Z^{Cl} = \sum_{\substack{|l\rangle \\ N_l = N}} e^{-\beta E_l} \text{ avec } e^{-\beta E_l} = \prod_1^N e^{-\beta\epsilon_{\lambda_i}}$$

On peut alors remplacer cette somme sur $|l\rangle$ par une somme sur tous les états possibles de $\lambda_1, \dots, \lambda_N$. Mais il y a plusieurs états identiques pour des permutations de $\{\lambda_1, \dots, \lambda_N\}$ car les particules sont indiscernables. Dans l'approximation classique, tous les λ_i sont différents, il y a donc $N!$ apparitions du même N-uplet. On retrouve alors l'expression précédente.

NB : pour des particules discernables, $Z^{disc} = z^N$.

2.3.3 Quantités thermodynamiques pour la statistique de Boltzmann

On s'intéresse à un gaz parfait de particules de spin s dans l'ensemble canonique. On se place dans une boîte avec des conditions aux limites périodiques. Un état $|\lambda\rangle$ est caractérisé par $\{\vec{k}, s, m_s\}$.

$$Z = \frac{z^N}{N!} \text{ or } z = (2s+1) \frac{V}{\lambda_{dB}^3}$$

La fonction de partition s'écrit alors :

$$Z = \frac{(2s+1)^N V^N}{N!} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2}$$

Energie Libre : $F = -k_B T \ln Z$

La formule de Stirling donne $N! \sim \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N$, donc :

$$F = -Nk_B T \left[\ln V + \ln(2s+1) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) - \ln N + 1 \right]$$

$$F = -Nk_B T \left[\ln \left(\frac{V}{N} \right) + \ln(2s+1) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) \right]$$

Énergie : $E = -\frac{\partial F}{\partial \beta} \ln Z$

$$E = \frac{3}{2} N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \beta = \frac{3}{2} N k_B T$$

Pression : $P = -\frac{\partial F}{\partial V} = Nk_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln V$

On obtient alors l'équation d'état : $PV = Nk_B T$

Potentiel chimique : $\mu = \frac{\partial F}{\partial N}$

$$\mu = \frac{\partial}{\partial N} [-k_B T \ln Z] = \frac{\partial}{\partial N} [-k_B T N (\ln z - \ln N + 1)] \text{ car } Z = \frac{z^N}{N!}$$

$$\mu = -k_B T \ln \left(\frac{z}{N} \right)$$

Pour une boîte :

$$\mu = -k_B T \ln \left(\frac{V}{\lambda_{dB}^3} \frac{1}{N} \right) = k_B T \ln \left(\frac{N}{V} \lambda_{dB}^3 \right)$$

Or $\frac{N}{V} \lambda_{dB}^3 \ll 1$ donc : $e^{\beta\mu} \sim \frac{N}{V} \lambda_{dB}^3 \rightarrow 0$.

3 Gaz quantique de particules

On considérera un gaz de particules massives non relativistes. Le terme cinétique du hamiltonien s'écrira alors $\frac{\vec{p}^2}{2m}$.

3.1 Notation et densité d'états

On considère un gaz parfait de particules dans une boîte aux conditions aux limites périodiques. Les fonctions propres sont de la forme :

$$\varphi_{\vec{n}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \text{ avec } \vec{k} = \frac{2\pi}{L} (n_x \vec{i} + n_y \vec{j} + n_z \vec{k}) \text{ pour } n_i \in \mathbb{Z}$$

Les énergies propres associées sont $\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$.

A la limite thermodynamique, $N \rightarrow \infty$ et $V \rightarrow \infty$ avec $\frac{N}{V} = \text{cte}$. On peut alors remplacer les sommes sur les états ou sur \vec{n} par des intégrales :

$$\sum_{\lambda} = \sum_{\vec{n}} \approx \int d^3 \vec{n} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 \vec{k}$$

Si la fonction à intégrer ne dépend que de $||\vec{k}||$, on peut passer en sphériques :

$$\frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\vec{k} = \frac{V}{2\pi^2} \int_0^\infty k^2 dk$$

On peut exprimer cette intégrale comme une intégrale sur ϵ en utilisant la relation : $\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$:

$$d\epsilon = \frac{\hbar^2}{m} k dk \text{ donc } k^2 dk = \frac{m}{\hbar^2} \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} d\epsilon = \frac{m^{3/2} \sqrt{2}}{\hbar^3} \sqrt{\epsilon} d\epsilon$$

A la limite thermodynamique, on a alors :

$$\sum_\lambda \rightarrow \frac{gV m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \int_0^\infty \sqrt{\epsilon} d\epsilon$$

Avec $g = 2s + 1$ si les particules ont un degré de liberté de spin.

Notons $A = \frac{g m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}}$, on a donc :

$$\sum_\lambda \rightarrow AV \int_0^\infty \sqrt{\epsilon} d\epsilon$$

On introduit aussi : $x = \frac{\epsilon}{k_B T}$ et $\lambda_{dB} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}$.

$$\sum_{\vec{n}} \rightarrow \frac{V}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \left(\frac{m}{\beta}\right)^{3/2} \int \sqrt{x} dx = \frac{V}{\lambda_{dB}^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int \sqrt{x} dx$$

On introduit aussi la **densité d'états** $\rho(\epsilon)$ telle que $\rho(\epsilon)d\epsilon$ correspond au nombre d'états dans $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$. On peut alors écrire :

$$\sum_\lambda f(\epsilon_\lambda) \rightarrow \int \rho(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon$$

Ici dans la boîte à 3D on a $\rho(\epsilon) = AV\sqrt{\epsilon}$ ou bien avec la variable $x = \frac{\epsilon}{k_B T}$: $\rho(x) = \frac{V}{\lambda_{dB}^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{x}$.

3.2 Grand potentiel à la limite thermodynamique

Le grand potentiel est donné par la relation suivante :

$$J = -k_B T \ln \Xi = -k_B T \sum_\lambda \pm \ln(1 \pm e^{\beta(\mu - \epsilon)})$$

Les signes + sont pour les bosons et les - pour les fermions.

$$J = \mp k_B T AV \int_0^\infty \ln(1 \pm e^{\beta(\mu - \epsilon)}) \sqrt{\epsilon} d\epsilon$$

On intègre par parties cette expression :

$$\begin{aligned} J &= \mp k_B T AV \left\{ \left[\frac{2}{3} \epsilon^{3/2} \ln(1 \pm e^{\beta(\mu - \epsilon)}) \right]_0^\infty - \frac{2}{3} \int_0^\infty \epsilon^{3/2} \frac{\mp \beta e^{\beta(\mu - \epsilon)}}{1 \pm e^{\beta(\mu - \epsilon)}} d\epsilon \right\} \\ &= -\frac{2}{3} AV \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{\beta(\mu - \epsilon)} \pm 1} d\epsilon = -\frac{2}{3} E \\ -J &= \boxed{PV = \frac{2}{3} E} \end{aligned}$$

C'est une relation générale valable pour des fermions, bosons, gaz classique, ...

3.3 Gaz de Fermi et de Bose dans la limite de faible dégénérescence

Dans la limite de faible dégénérescence, la fugacité $z = e^{\beta\mu} \ll 1$, ce qui équivaut à $\frac{N}{V} \lambda_{dB}^3 \ll 1$ ou encore $\langle N_\lambda \rangle \ll 1$. Une forme utile de $\ln \Xi$ fait intervenir les fonctions de Bose g_α et de Fermi f_α :

$$\begin{aligned} f_\alpha(z) &= \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^\infty y^{\alpha-1} \frac{ze^{-y}}{1 + ze^{-y}} dy \\ g_\alpha(z) &= \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^\infty y^{\alpha-1} \frac{ze^{-y}}{1 - ze^{-y}} dy \end{aligned}$$

Où Γ est la fonction Gamma d'Euler définie par :

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} t^{x-1} e^{-t} dt$$

On rappelle que $\forall n \in \mathbb{N}, \Gamma(n+1) = n!$ ainsi que $\Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}$, $\Gamma(\frac{3}{2}) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ et $\Gamma(\frac{5}{2}) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}$.

$$\ln \Xi = -\frac{J}{k_B T} = \pm \frac{V}{\lambda_{dB}^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \sqrt{x} \ln(1 \pm z e^{-x}) dx \text{ avec } z = e^{\beta\mu} \text{ et } x = \beta\epsilon$$

On intègre par parties :

$$\ln \Xi = \frac{V}{\lambda_{dB}^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{2}{3} \int_0^{\infty} x^{3/2} \frac{z e^{-x}}{1 \pm z e^{-x}} dx$$

$$\ln \Xi = \begin{cases} \frac{V}{\lambda_{dB}^3} f_{\frac{5}{2}}(z) & \text{Fermions} \\ \frac{V}{\lambda_{dB}^3} g_{\frac{5}{2}}(z) & \text{Bosons} \end{cases}$$

Fermi : $\ln \Xi = \frac{gV}{\lambda_{dB}^3} f_{\frac{5}{2}}(z)$

On développe en série l'expression de f_{α} pour $|z| < 1$:

$$f_{\alpha}(z) = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l+1} \frac{z^l}{l^{\alpha}}$$

On en déduit :

$$z \frac{df_{\alpha}}{dz} = f_{\alpha-1}$$

On peut alors calculer le nombre moyen de particules :

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi = \frac{gV}{\lambda_{dB}^3} f_{\frac{3}{2}}(z)$$

L'énergie moyenne est :

$$E = -\frac{3}{2} J = \frac{3}{2} k_B T \ln \Xi = \frac{3}{2} k_B T \frac{gV}{\lambda_{dB}^3} f_{\frac{5}{2}}(z)$$

On peut alors l'exprimer en fonction de N :

$$E = \frac{3}{2} k_B T N \frac{f_{\frac{5}{2}}(z)}{f_{\frac{3}{2}}(z)}$$

Pour $z \ll 1$, on peut développer $f_{\frac{5}{2}}(z)$ et $f_{\frac{3}{2}}(z)$:

$$f_{\frac{5}{2}}(z) \approx z - \frac{z^2}{2^{5/2}} \text{ et } f_{\frac{3}{2}}(z) \approx z - \frac{z^2}{2^{3/2}}$$

A l'ordre le plus bas, on a alors :

$$z = \frac{N \lambda_{dB}^3}{gV}$$

Et pour l'énergie :

$$\frac{f_{\frac{5}{2}}(z)}{f_{\frac{3}{2}}(z)} \approx \left(1 - \frac{z}{2^{5/2}}\right) \left(1 + \frac{z}{2^{3/2}}\right) \approx 1 + \frac{z}{2^{5/2}}$$

On peut écrire la première correction quantique à l'équation d'état :

$$E = \frac{3}{2} N k_B T \left(1 + \frac{N \lambda_{dB}^3}{V} \frac{1}{g} \frac{1}{2^{5/2}}\right)$$

Bosons :

On procède de même avec g_{α} et on obtient :

$$E = \frac{3}{2} k_B T \left(1 - \frac{N \lambda_{dB}^3}{V} \frac{1}{g} \frac{1}{2^{5/2}}\right)$$

3.4 Fermions fortement dégénérés : développement à basse température des grandeurs thermodynamiques

3.4.1 Relation entre la densité d'états et l'énergie de Fermi ϵ_F

A $T = 0$, tous les états d'énergie inférieure ou égale à ϵ_F sont occupés par g particules, donc :

$$N = \frac{V}{(2\pi)^3} g 4\pi \int_0^{k_F} k^2 dk = \frac{Vg}{2\pi^2} \frac{k_F^3}{3}$$

On en déduit l'expression du vecteur d'onde de Fermi :

$$k_F = \left(\frac{6\pi^2}{g} \frac{N}{V} \right)^{1/3}$$

L'énergie de Fermi est alors :

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{g} \frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

On définit la température de Fermi par :

$$T_F = \frac{\epsilon_F}{k_B}$$

On peut exprimer la densité en fonction de la constante $A = \frac{gm^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2}\hbar^3}$:

$$\frac{N}{V} = \frac{2}{3} A \epsilon_F^{3/2}$$

3.4.2 Équation d'état à $T = 0$

Nous avons vu que lorsque $T \rightarrow 0$, $\mu = \epsilon_F$.

$$\begin{aligned} E(T=0) &= E_0 = \frac{gV}{2\pi^2} \int_0^{k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} k^2 dk \\ E_0 &= \frac{gV}{2\pi^2} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{k_F^5}{5} \\ &= \frac{gV}{2\pi^2} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \frac{k_F^3}{5} \\ &= \frac{gV}{2\pi^2} \epsilon_F \frac{1}{5} \frac{6\pi^2}{g} \frac{N}{V} \end{aligned}$$

$$E_0 = \frac{3}{5} N \epsilon_F$$

NB : $\frac{E}{N} \sim \epsilon_F$

$$PV = \frac{2}{3} E \text{ donc } PV = \frac{2}{3} E_0$$

NB : Même à $T = 0$, $P \neq 0$ à cause du principe d'exclusion de Pauli. Cette équation d'états de gaz parfait est valable non seulement à $T = 0$ mais aussi pour $T \ll T_F$ ou $\frac{N}{V} \lambda_{dB}^3 \ll 1$ c'est-à-dire $k_B T \ll \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \sim \epsilon_F$ (gaz fortement dégénéré).

3.4.3 Développement à basse température et chaleur spécifique d'un gaz de Fermions dégénéré

On a établi l'expression : $\ln \Xi = \frac{gV}{\lambda_{dB}^3} f_{\frac{5}{2}}(z)$ avec $z = e^{\beta\mu}$.

On pourrait utiliser des développements asymptotiques des fonctions f pour $z \rightarrow \infty$ mais nous allons utiliser une approche moins formelle.

$$J = -\frac{2}{3} AV \int_0^\infty \frac{f(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} \text{ avec } f(\epsilon) = \epsilon^{3/2}$$

Notons $x = \beta(\epsilon - \mu)$ et assimilons T à $k_B T$, on a alors $Tx = \epsilon - \mu$.

$$I = \int_0^\infty \frac{f(\epsilon)d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} = \int_{-\frac{\mu}{T}}^\infty \frac{f(\mu + Tx)}{e^x + 1} T dx$$

$$I = \int_{-\frac{\mu}{T}}^0 \frac{f(\mu + Tx)}{e^x + 1} T dx + \int_0^\infty \frac{f(\mu + Tx)}{e^x + 1} T dx$$

Dans la première intégrale, on effectue le changement de variable $x' = -x$:

$$\int_{-\frac{\mu}{T}}^0 \frac{f(\mu + Tx)}{e^x + 1} T dx = -T \int_{\frac{\mu}{T}}^0 \frac{f(\mu - Tx')}{e^{-x'} + 1} dx' = T \int_0^{\frac{\mu}{T}} \frac{f(\mu - Tx)}{e^{-x} + 1} dx$$

Et on remarque que $\frac{1}{e^{-x}+1} = 1 - \frac{1}{e^x+1}$ donc :

$$I = T \int_0^{\frac{\mu}{T}} f(\mu - Tx) dx - T \int_0^{\frac{\mu}{T}} \frac{f(\mu - Tx)}{e^x + 1} dx + T \int_0^\infty \frac{f(\mu + Tx)}{e^{-x} + 1} dx$$

Dans la deuxième intégrale, on approxime $\frac{\mu}{T}$ par $+\infty$ car $-T \ll T_F$ et il y a une exponentielle au dénominateur de l'intégrale.

Dans la première intégrale, on effectue le changement de variable $x' = \mu - Tx$ et on obtient alors $\int_0^\mu f(x) dx$.

$$I = \int_0^\mu f(\epsilon) d\epsilon + T \int_0^\infty \frac{f(\mu + Tx) - f(\mu - Tx)}{e^x + 1} dx$$

On développe alors f autour de μ :

$$I = \int_0^\mu f(\epsilon) d\epsilon + 2T^2 f'(\mu) \int_0^\infty \frac{x dx}{e^x + 1} + \frac{1}{3} T^4 f^{(3)}(\mu) \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x + 1}$$

On obtient finalement :

$$I = \int_0^\mu f(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} T^2 f'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} T^4 f^{(3)}(\mu) + \dots$$

Pour calculer J , on prend $f(\epsilon) = \epsilon^{3/2}$ donc $f'(\epsilon) = \frac{3}{2}\epsilon^{1/2}$ et $\int_0^\mu f = \frac{2}{5}\epsilon^{5/2}$.

$$J = -\frac{4}{15} AV \mu^{5/2} - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 AV \sqrt{\mu} + O(T^3)$$

On peut ensuite calculer l'entropie :

$$S = -\left. \frac{\partial J}{\partial T} \right|_{\mu, V} = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 AV \sqrt{\mu} T + O(T^3)$$

Ainsi que l'énergie :

$$E = -\frac{3}{2} J = \frac{2}{5} AV \mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{4} (k_B T)^2 AV \sqrt{\mu} + O(T^4)$$

Il nous faut maintenant avoir l'expression de $\mu(T)$ à densité fixée.

$$N = \sum_\lambda \langle N_\lambda \rangle = AV \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\epsilon) \langle N \rangle d\epsilon = AV \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{\beta(\mu-\epsilon)} + 1}$$

Ici $f(\epsilon) = \epsilon^{1/2}$, $f'(\epsilon) = \frac{1}{2\sqrt{\epsilon}}$ et $\int_0^\mu f = \frac{2}{3}\mu^{3/2}$.

$$N = AV \left\{ \frac{2}{3} \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{12} (k_B T)^2 \mu^{-1/2} + \dots \right\}$$

$$\frac{N}{V} = A \left\{ \frac{2}{3} \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{12} (k_B T)^2 \mu^{-1/2} + \dots \right\} = \left. \frac{N}{V} \right|_{T=0} = \frac{2}{3} A \epsilon_F^{3/2}$$

On en déduit alors :

$$\mu^{3/2} + \frac{3}{2} \frac{\pi^2}{12} (k_B T)^2 \mu^{-1/2} + \dots = \epsilon_F^{3/2}$$

On écrit μ sous la forme :

$$\mu = \epsilon_F (1 + aT + bT^2 + \dots)$$

Et on remplace dans l'expression précédente :

$$\epsilon_F^{3/2} \left(1 + \frac{3}{2}aT + \frac{3}{2}bT^2 + \frac{3}{8}a^2T^2 + \frac{3}{2} \frac{\pi^2}{12} (k_B T)^2 \epsilon_F^{-2} + \dots \right) = \epsilon_F^{3/2}$$

On trouve alors $a = 0$ et $b = -\frac{\pi^2}{12} \frac{k_B^2}{\epsilon_F^2}$ donc :

$$\mu = \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right]$$

On réinjecte cette expression dans celle de E :

$$E = \frac{2}{5} AV \epsilon_F^{5/2} \left[1 - \frac{5}{2} \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \frac{5}{4} \frac{\pi^2}{4} \epsilon_F^{-2} (k_B T)^2 + \dots \right]$$

Or en exprimant E_0 en fonction de A et V :

$$E_0 = \frac{3}{5} N \epsilon_F = \frac{3}{5} V \frac{N}{V} \epsilon_F = \frac{3}{2} V \frac{2}{5} A \epsilon_F^{3/2} \epsilon_F = \frac{2}{5} AV \epsilon_F^{5/2}$$

On peut alors exprimer E avec E_0 :

$$E = E_0 \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right]$$

On peut exprimer C_V :

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{N_A}{N} \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{N_A}{N} E_0 \frac{5}{12} 2\pi^2 \frac{T}{T_F^2} = \frac{N_A}{N} \left(\frac{3}{5} N \epsilon_F \right) \frac{5}{6} \pi^2 \frac{T}{T_F} \frac{k_B}{\epsilon_F}$$

$$C_V = R \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_F}$$

L'équation d'état s'écrit :

$$PV = \frac{2}{3} E = \frac{2}{3} E_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right]$$

3.5 Bosons très dégénérés et condensation de Bose-Einstein

On considère une particule dans une boîte tridimensionnelle aux conditions aux limites périodiques. On rappelle que les énergies propres sont de la forme :

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \text{ avec } \vec{k} = \frac{2\pi}{L} \vec{n}$$

L'énergie du fondamental est $\epsilon_0 = 0$ et la différence d'énergie avec le premier état excité est :

$$\delta\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_0 = \frac{\hbar^2 2\pi^2}{mL^2}$$

La condensation se produit à une température T telle que $k_B T \gg \delta\epsilon$.

3.5.1 Saturation de la population des états excités

On a vu précédemment que $\langle N_\lambda \rangle = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_\lambda - \mu)] - 1}$. Or la condition $\langle N_\lambda \rangle \geq 0$ impose $e^{\beta(\epsilon_\lambda - \mu)} > 1$. Donc $\mu \in] -\infty, \epsilon_\lambda[$. Or ici $\epsilon_0 = 0$ donc $\mu \in] -\infty, 0[$. Ce qui impose pour la fugacité $z = e^{\beta\mu} < 1$. Nous allons augmenter N à T et V fixés. Soit N' le nombre de particules dans tous les états excités.

$$N' = \sum_{\vec{n} \neq 0} \langle N_{\vec{n}} \rangle \xrightarrow{\text{limite thermo}} \frac{V}{\lambda_{dB}^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \sqrt{x} \frac{z e^{-x}}{1 - z e^{-x}} dx$$

Où l'on a noté $x = \epsilon/k_B T$. Or en utilisant la relation :

$$\frac{1}{1-q} - 1 = \frac{q}{1-q} = \sum_{l=0}^{+\infty} q^l$$

Il vient :

$$N' = \frac{V}{\lambda_{dB}^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{l=0}^{+\infty} z^l \int_0^{\infty} \sqrt{x} e^{-lx} dx = \frac{V}{\lambda_{dB}^3} \sum_{l=0}^{+\infty} \frac{z^l}{l^{3/2}} \int_0^{\infty} \sqrt{u} e^{-u} du$$

Où l'on a utilisé le changement de variable $u = lx$. On reconnaît alors l'expression de $\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)$. Et on retrouve le développement de la fonction de Bose $g_{\frac{3}{2}}$:

$$N' = \frac{V}{\lambda_{dB}^3} g_{\frac{3}{2}}(z)$$

Dans $[0, 1[$, $g_{\frac{3}{2}}$ est croissante (voir figure 1).

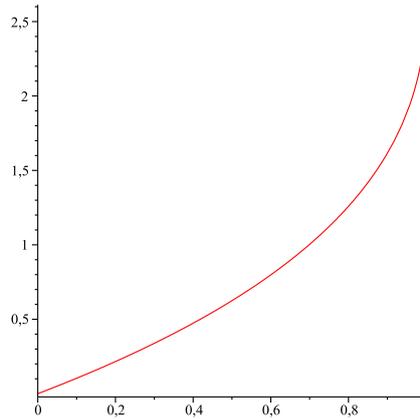


FIGURE 1 – Fonction de Bose $g_{\frac{3}{2}}$

$$g_{\frac{3}{2}}(1) = \sum_{l=0}^{+\infty} \frac{1}{l^{3/2}} = \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$$

Avec ζ la fonction de Riemann. Comme $0 \leq z \leq 1$:

$$N' \leq N'_{max} = \frac{V}{\lambda_{dB}^3} g_{\frac{3}{2}}(1)$$

Si $N > N'_{max}$, les particules excédantes vont s'accumuler dans l'état fondamental φ_0 . Pour $N' = N'_{max}$ nombre critique de particules N_C :

$$\frac{N_C}{V} \lambda_{dB}^3 = 2,612$$

On peut de même définir la température critique dans le cas où N est fixé et T varie :

$$\frac{N}{V} \lambda_{dB}(T_C)^3 = 2,612$$

- $T \gg T_C$ (ou $N \ll N_C$) : notons la densité $n = \frac{N}{V}$. On a alors $n \lambda_{dB}^3 \ll 1$. L'équation $N = \frac{V}{\lambda_{dB}^3} g_{\frac{3}{2}}(z)$ que l'on a obtenu en passant à la limite thermodynamique a une solution pour z dans $[0, 1[$: $n \lambda_{dB}^3 = g_{\frac{3}{2}}(z) \approx z$ pour $z \ll 1$.

- $T < T_C$ (ou $N > N_C$) $\Leftrightarrow n \lambda_{dB}^3 > 2,612$. L'équation précédente n'a pas de solution pour z dans $[0, 1[$. Il faut traiter à part l'état fondamental.

NB : Dans la substitution de la somme par une intégrale, on fait l'hypothèse que la fonction à sommer varie peu quand n passe à $n + 1$. Ce qui n'est pas le cas en présence d'un condensat : $\langle N_0 \rangle$ est très grand devant $\langle N_1 \rangle$ même si $\delta\epsilon \rightarrow 0$.

3.5.2 Fraction condensée

Pour $T \ll T_C$ (ou $N \gg N_C$), $N \approx N_0 + N'_{max}$ car pour mettre beaucoup de particules dans l'état fondamental il faut que $z \rightarrow 1$ donc $N' \rightarrow N'_{max}$. On rappelle en effet que :

$$\langle N_0 \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_0 - \mu)} - 1} = \frac{z}{1 - z}$$

Donc on en déduit $N_0 = N - N'_{max}$. Or nous avons établi que :

$$N'_{max} = \frac{V}{\lambda_{dB}(T)^3} g_{\frac{3}{2}}(1) \text{ et } N = \frac{V}{\lambda_{dB}(T_C)^3} g_{\frac{3}{2}}(1)$$

On en déduit alors la fraction de particules dans l'état fondamental :

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \frac{N'_{max}}{N} = 1 - \left(\frac{\lambda_{dB}(T_C)}{\lambda_{dB}(T)} \right)^3$$

$$\boxed{\frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2}}$$

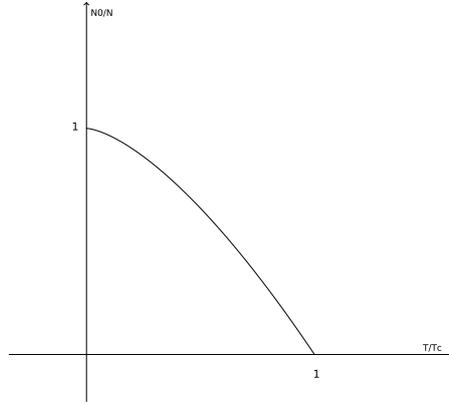


FIGURE 2 – Représentation de la fraction condensée selon la température

3.5.3 Occupation des états et statistique de Boltzmann

Nous allons comparer $k_B T_C$ à $\delta\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_0$ pour déterminer si la condensation est un effet thermique décrit par la statistique de Boltzmann ou un effet purement quantique.

$$\delta\epsilon = \frac{\hbar^2 2\pi^2}{mL^2} \text{ et } n \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T_C} \right)^{3/2} = 2,612$$

$$\text{donc } \frac{1}{k_B T_C} = \left(\frac{2,612}{n} \right)^{2/3} \frac{m}{2\pi\hbar^2}$$

$$\frac{\delta\epsilon}{k_B T_C} = \left(\frac{2,612}{n} \right)^{2/3} \frac{\pi}{L} = C \frac{1}{L^2} \left(\frac{L^3}{N} \right)^{2/3} = C N^{-2/3} \ll 1$$

Regardons le rapport $\frac{N_1}{N_0}$ et comparons à la statistique de Boltzmann. On considère z tel que $\langle N_0 \rangle = \frac{N}{2}$.

$$\frac{z}{1 - z} = \frac{N}{2} \Rightarrow z = \frac{N/2}{1 + N/2} = 1 - \frac{2}{N} + o\left(\frac{1}{N}\right)$$

$$\langle N_1 \rangle = \frac{ze^{-\beta\epsilon_1}}{1 - ze^{-\beta\epsilon_1}} = \frac{z}{e^{\beta\epsilon_1} - z} \approx \frac{1 - 2/N}{1 + \beta\epsilon_1 - (1 - 2/N)}$$

$$\langle N_1 \rangle \approx \frac{1}{\beta\epsilon} \sim N^{2/3}$$

On en déduit alors :

$$\frac{\langle N_1 \rangle}{\langle N_0 \rangle} \sim \frac{N^{2/3}}{N} = N^{-1/3} \ll 1$$

Or la statistique de Boltzmann donne :

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\delta\epsilon/k_B T} \approx 1 - \frac{1}{N^{2/3}}$$

Exemple : Pour $N = 10^6$, on trouve $\frac{N_1}{N_0} \sim 10^{-2}$ alors que Boltzmann donne $\frac{N_1}{N_0} = 1 - 10^{-4}$. La condensation n'est pas un effet thermique, mais de statistique quantique.

Résumé :

- $T > T_C$: $N = \frac{V}{\lambda_{dB}^3(T)} g_{\frac{3}{2}}(z)$
- $T = T_C$: $N = \frac{V}{\lambda_{dB}^3(T_C)} g_{\frac{3}{2}}(1)$
- $T < T_C$: $N = N_0 + \frac{V}{\lambda_{dB}^3(T)} g_{\frac{3}{2}}(1)$

3.5.4 Calcul de grandeurs thermodynamiques

Nous allons déterminer les grandeurs thermodynamiques et établir l'équation d'état d'un gaz de Bose.

- **Grand Potentiel** : $\ln \Xi = -\sum_{\lambda} \ln(1 - ze^{-\beta\epsilon_{\lambda}})$

En présence d'un condensat on traite à part l'état fondamental et pour le reste on prend la limite thermodynamique.

$$\ln \Xi = -\ln(1 - z) - \frac{V}{\lambda_{dB}^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \sqrt{x} \ln(1 - ze^{-x}) dx$$

Or $ze^{-x} < 1$, donc on peut développer le logarithme en série :

$$\ln(1 - ze^{-x}) = -\sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l e^{-lx}}{l}$$

$$\ln \Xi = -\ln(1 - z) + \frac{V}{\lambda_{dB}^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l} \int_0^{\infty} \sqrt{x} e^{-lx} dx$$

Or en effectuant le changement de variable $u = lx$, il vient :

$$\int_0^{\infty} \sqrt{x} e^{-lx} dx = \frac{1}{l^{3/2}} \int_0^{\infty} \sqrt{u} e^{-u} du = \frac{1}{l^{3/2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{l^{3/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

On reconnaît alors l'expression de la fonction de Bose $g_{\frac{5}{2}}$:

$$\boxed{\ln \Xi = -\ln(1 - z) + \frac{V}{\lambda_{dB}^3} g_{\frac{5}{2}}(z)} \quad (16)$$

Et on peut alors exprimer le grand potentiel :

$$\boxed{J = -k_B T \ln \Xi} \quad (17)$$

Remarque : Il est parfois utile d'utiliser z , β et V comme variables indépendantes plutôt que μ , β et V car dans ce cas les dérivées sont indépendantes :

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi(z, \beta, V) \quad (18)$$

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi(z, \beta, V) \quad (19)$$

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi(z, \beta, V) \quad (20)$$

Alors qu'avec μ , les dérivées se mélangent :

$$E = \frac{1}{\beta} \left(\mu \frac{\partial}{\partial \mu} - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln \Xi(\mu, \beta, V)$$

- **Énergie** : $E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi$. Or $\lambda_{dB} = A\sqrt{\beta}$ donc $\lambda'_{dB} = \frac{\lambda_{dB}}{2\beta}$.

$$E = 3 \frac{V}{\lambda_{dB}^4} g_{\frac{5}{2}}(z) \frac{\lambda_{dB}}{2\beta}$$

$$E = \frac{3}{2}k_B T \frac{V}{\lambda_{dB}^3} g_{\frac{5}{2}}(z) \quad (21)$$

NB : Le fondamental ne contribue pas à l'énergie. Ce que est normal car son énergie est $\epsilon_0 = 0$. Pour les autres états, on est passé à la limite thermodynamique, donc $E = -\frac{3}{2}J$.

$$\underline{T \ll T_C} : z \approx 1 \text{ donc } N = \frac{V}{\lambda_{dB}^3(T_C)} g_{\frac{3}{2}}(1)$$

$$E = \frac{3}{2}Nk_B T \frac{g_{\frac{5}{2}}(1)}{g_{\frac{3}{2}}(1)} \left(\frac{T}{T_C}\right)^{3/2} \Rightarrow E \propto T^{5/2}$$

On peut alors calculer la capacité calorifique :

$$\tilde{C}_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{V,N} = \frac{15}{4} \frac{g_{\frac{5}{2}}(1)}{g_{\frac{3}{2}}(1)} Nk_B \left(\frac{T}{T_C}\right)^{3/2}$$

$$\underline{T \gg T_C} : z \rightarrow 0$$

$$E = \frac{3}{2}Nk_B T \frac{g_{\frac{5}{2}}(z)}{g_{\frac{3}{2}}(z)} \rightarrow \frac{3}{2}Nk_B T \text{ et } \tilde{C}_V \rightarrow \frac{3}{2}Nk_B$$

$$\underline{T = T_C} :$$

$$\tilde{C}_V = \frac{15}{4} \frac{1,341}{2,612} k_B N \approx 1,9Nk_B > \frac{3}{2}Nk_B$$

On peut montrer que \tilde{C}_V est continue mais $\frac{\partial \tilde{C}_V}{\partial T}$ est discontinue en T_C .

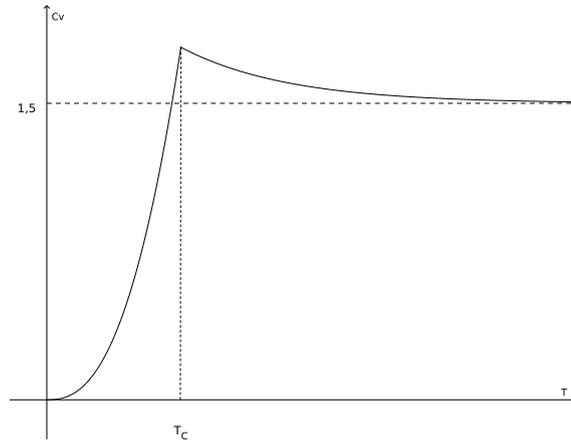


FIGURE 3 – Capacité calorifique en fonction de la température

• **Pression** :

On rappelle que pour un gaz dans un enceinte avec piston mobile :

$$d\hat{H} = -\hat{F}dx = -\hat{P}Sdx = -\hat{P}dV$$

$$\hat{P} = - \left. \frac{\partial \hat{H}}{\partial V} \right|_{z,\beta}$$

Théorème d'Hellmann Feynman : Soit $\hat{H}(\lambda)$ un hamiltonien dépendant d'un paramètre λ , qui a pour état propre $|\psi(\lambda)\rangle$ avec l'énergie $E(\lambda)$, on a :

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \int \psi^*(\lambda) \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \psi(\lambda)$$

Démonstration.

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \lambda} &= \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} | \hat{H} | \psi \right\rangle + \langle \psi | \hat{H} | \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \rangle + \langle \psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} | \psi \rangle \\ \frac{\partial E}{\partial \lambda} &= E(\lambda) \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \psi | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} | \psi \rangle \end{aligned}$$

Or $\langle \psi | \psi \rangle = 1$, donc on obtient le résultat énoncé. □

Calculons la dérivée du logarithme de la fonction de partition par rapport à V et utilisons le théorème d'Hellmann Feynman :

$$\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi = \frac{1}{\beta} \frac{1}{\Xi} \text{Tr} \left[\frac{\partial}{\partial V} e^{-\alpha \hat{N} - \beta \hat{H}} \right]$$

$$\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi = \frac{1}{\Xi} \text{Tr} \left[-\frac{\partial \hat{H}}{\partial V} e^{-\alpha \hat{N} - \beta \hat{H}} \right] = P$$

On peut donc calculer la pression :

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi(z, \beta, V) = \frac{1}{\beta} \frac{1}{\lambda_{dB}^3} g_{\frac{5}{2}}(z)$$

Remarque : On trouve $E = \frac{3}{2}PV$ que l'on avait déjà établi (3.2 page 13).

$T \ll T_C$: On obtient l'équation d'état d'un gaz de Bose dégénéré :

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{1}{\lambda_{dB}(T)^3} g_{\frac{5}{2}}(1) \quad (22)$$

La pression ne dépend que de la température et $P \propto T^{5/2}$

Imaginons avoir N particules dans un volume V tel que $n\lambda_{dB}^3 \ll 1$ initialement (pas dégénéré) et réduisons V à T fixée. $P = \frac{Nk_B T}{V}$ pour $T \gg T_C$ puis V atteint V_C tel que $n\lambda_{dB}^3 = 2,612$ donc T_C devient supérieur à T donc P reste constante.

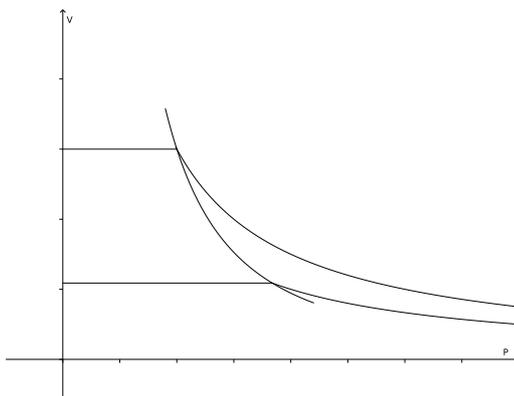


FIGURE 4 – Diagramme P - V du gaz de Bose avec deux isothermes

Rappel : $k_B T_C = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \left(\frac{n}{2,612} \right)^{2/3}$ donc $V_C = \frac{N\lambda_{dB}(T)^3}{g_{\frac{5}{2}}(1)}$.

3.6 Condensation dans un piège harmonique

3.6.1 Critère de condensation

Les états propres de l'hamiltonien à une particule \hat{h}_1 sont tels que :

$$\hat{h}\varphi_\alpha = \epsilon_\alpha \varphi_\alpha \text{ avec } \epsilon_\alpha = \hbar \sum_1^3 \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right)$$

Où l'on a noté $\alpha = (n_1, n_2, n_3) \in \mathbb{N}^3$

L'énergie de l'état fondamental n'est plus nulle et vaut : $\epsilon_0 = \frac{\hbar}{2}(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3)$

On calcule comme précédemment :

$$N'_{\max} = \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right)^3 \zeta(3)$$

On montre aussi que le nombre N' de particules dans les états excités est majoré par N'_{\max} et les particules "excédentaires" vont s'accumuler dans l'état fondamental.

3.6.2 Densité spatiale

Pour un système homogène, on a vu qu'il y a condensation dans l'espace des k ($\vec{k} = 0$). Pour un système piégé, il y a aussi condensation dans l'espace réel. Pour le voir, calculons la densité spatiale $\rho(\vec{r})$:

$$\rho(\vec{r}) = \left\langle \sum_i^N |\vec{r} : i\rangle \langle \vec{r} : i| \right\rangle$$

Notons $A(i) = |\vec{r} : i\rangle \langle \vec{r} : i|$ et $\mathcal{A} = \sum_i A(i)$ somme d'observables à un corps.

Exprimons ρ en fonction des nombres d'occupation des états propres de \hat{h}_1 : $\hat{h}_1|\lambda\rangle = \epsilon_\lambda|\lambda\rangle$

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{A} \rangle &= \text{Tr}[\hat{\rho}_{GC} \hat{\mathcal{A}}] = \frac{1}{\Xi} \sum_{\{N_\lambda\}} \langle \{N_\lambda\} | e^{-\beta \sum_\lambda (\epsilon_\lambda - \mu) N_\lambda} \mathcal{A} | \{N_\lambda\} \rangle \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_{\{N_\lambda\}} e^{-\beta \sum_\lambda (\epsilon_\lambda - \mu) N_\lambda} \langle \{N_\lambda\} | \mathcal{A} | \{N_\lambda\} \rangle \end{aligned}$$

$$\text{Or } \langle \{N_\lambda\} | \mathcal{A} | \{N_\lambda\} \rangle = \langle \{N_\lambda\} | \sum_i A(i) | \{N_\lambda\} \rangle = \sum_{\tilde{\lambda}} N_{\tilde{\lambda}} \langle \tilde{\lambda} | A | \tilde{\lambda} \rangle$$

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \sum_{\tilde{\lambda}} \frac{1}{\Xi} \sum_{\{N_\lambda\}} e^{-\beta \sum_\lambda (\epsilon_\lambda - \mu) N_\lambda} N_{\tilde{\lambda}} \langle \tilde{\lambda} | A | \tilde{\lambda} \rangle$$

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \sum_{\lambda} \langle N_\lambda \rangle \langle \lambda | A | \lambda \rangle$$

Ici, on a $A = |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}|$, donc on en déduit :

$$\boxed{\rho(\vec{r}) = \sum_{\lambda} \langle N_\lambda \rangle |\varphi_\lambda(\vec{r})|^2} \quad (23)$$

Chaque fonction d'onde contribue à ρ avec sa population.

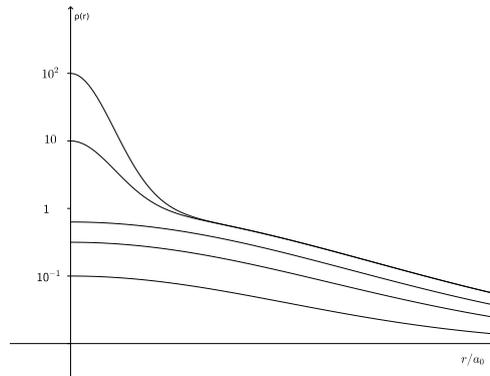


FIGURE 5 – Densité dans le piège harmonique pour des nombres de particules différents. La densité augmente avec le nombre de particules

On peut introduire une pseudo-fugacité $\tilde{z} = e^{\beta(\mu - \epsilon_0)}$. Or $\mu \rightarrow \epsilon_0^- \Rightarrow \tilde{z} \rightarrow 1$. Donc dans la somme, le terme d'ordre 0 à l'état fondamental diverge quand $\mu \rightarrow \epsilon_0^-$:

$$\frac{\tilde{z}}{1 - \tilde{z}} |\varphi_0(\vec{r})|^2 \rightarrow +\infty$$

L'état fondamental est moins étendu que les autres, le condensat forme donc un pic de densité.

3.6.3 Approximation semi-classique et critère de condensation dans le piège

Pour un système homogène, nous avons établi un critère de condensation : $\rho \lambda_{dB}^3 \gg 1$. Nous allons voir que l'on retrouve le même critère si l'on considère la densité au centre du piège.

On introduit l'opérateur densité à un corps :

$$\hat{\rho}^{(1)} = \frac{1}{z^{-1}e^{\beta\hat{h}_1} - 1} \text{ avec } \hat{h}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \frac{1}{2}m\omega^2 r^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(r)$$

On a la propriété suivante :

$$\langle \vec{r}' | \hat{\rho}^{(1)} | \vec{r} \rangle = \rho(\vec{r}) \quad (24)$$

Démonstration.

$$\begin{aligned} \langle \vec{r}' | \hat{\rho}^{(1)} | \vec{r} \rangle &= \sum_{\lambda, \lambda'} \langle \vec{r}' | \varphi_\lambda \rangle \langle \varphi_\lambda | \hat{\rho}^{(1)} | \varphi_{\lambda'} \rangle \langle \varphi_{\lambda'} | \vec{r} \rangle \\ &= \sum_{\lambda} \langle N_\lambda \rangle |\varphi_\lambda(\vec{r})|^2 \\ \langle \vec{r}' | \hat{\rho}^{(1)} | \vec{r} \rangle &= \rho(\vec{r}) \end{aligned}$$

□

Et aussi :

$$\text{Tr}[\hat{\rho}^{(1)}] = \int \langle \vec{r}' | \hat{\rho}^{(1)} | \vec{r} \rangle d^3\vec{r} = N$$

Développons $\hat{\rho}^{(1)}$ en série :

$$\hat{\rho}^{(1)} = \sum_{l=1}^{+\infty} z^l e^{-\beta l \hat{h}_1}$$

Prenons la transformée de Wigner de $\hat{\rho}^{(1)}$:

$$\mathcal{W}[\hat{\rho}^{(1)}] = \sum_{l=1}^{\infty} z^l Z(l\beta) \mathcal{W} \left[\frac{e^{-\beta l \hat{h}_1}}{Z(\beta l)} \right]$$

Avec $Z(l\beta) = (e^{l\beta\hbar\omega/2} - e^{-l\beta\hbar\omega/2})^{-3}$ la fonction de partition de N particules dans un oscillateur harmonique. On a vu que :

$$\mathcal{W} \left[\frac{e^{-\beta l \hat{h}_1}}{Z(\beta l)} \right] = \left(\frac{1}{2\pi\Delta x \Delta p} \right)^3 e^{-r^2/2\Delta x^2} e^{-p^2/2\Delta p^2}$$

$$\text{Avec } \Delta x = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{1}{\sqrt{2 \tanh(\frac{\hbar\omega}{2k_B T})}} \text{ et } \Delta p = \sqrt{\hbar m\omega} \frac{1}{\sqrt{2 \tanh(\frac{\hbar\omega}{2k_B T})}}$$

On s'intéresse à la densité des particules non condensées (dans les états excités) pour lesquelles on peut se placer à la limite classique ($\frac{\hbar\omega}{k_B T} \rightarrow 0$).

$$\Delta x_{SC} = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{1}{\sqrt{2 \frac{\hbar\omega}{2k_B T}}} = \sqrt{\frac{k_B T}{m\omega^2}}$$

$$\Delta p_{SC} = \sqrt{mk_B T}$$

Remarque : Ce sont les largeurs données par l'équipartition :

$$\frac{1}{2}m\omega^2 \Delta x^2 = \frac{\Delta p^2}{2m} = \frac{1}{2}k_B T$$

$$\mathcal{W}_{SC} \left[\frac{e^{-\beta \hat{h}_1}}{Z(\beta)} \right] = \left(\frac{\omega}{2\pi k_B T} \right)^3 e^{-r^2/2\Delta x_{SC}^2} e^{-p^2/2\Delta p_{SC}^2}$$

$$\Delta x_{SC} \Delta p_{SC} = \frac{k_B T}{\omega} \text{ et de plus } Z_{SC} = \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega} \right)^3$$

On a donc finalement :

$$\mathcal{W}_{SC}[\hat{\rho}^{(1)}] = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{(2\pi)^3} \frac{1}{\hbar^3} e^{-l\beta(p^2/2m+U(r))} = \sum_{l=1}^{\infty} z^l \frac{1}{\hbar^3} e^{-l\beta(p^2/2m+U(r))}$$

$$\begin{aligned}
\rho'_{SC}(\vec{r}) &= \langle \vec{r} | \hat{\rho}_{SC}^{(1)} | \vec{r} \rangle = \int \mathcal{W}_{SC}[\hat{\rho}^{(1)}] d^3p \\
&= \frac{1}{h^3} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{k_B T 2m}{l} \right)^{3/2} \int e^{-\vec{p} \cdot \vec{r}} d^3\vec{p} e^{-\beta l U(\vec{r})} z^l \\
&= \left(\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{3/2}} e^{-\beta U(\vec{r})}
\end{aligned}$$

On en déduit :

$$\rho'_{SC}(\vec{r}) = \frac{1}{\lambda_{dB}^3} g_{\frac{3}{2}}(z e^{-\beta U(\vec{r})})$$

Au centre du piège (au minimum de U), on a :

$$\boxed{\rho'_{SC}(0) \lambda_{dB}^3 = g_{\frac{3}{2}}(z)} \quad (25)$$

En prenant la valeur maximale de $g_{\frac{3}{2}}$, on a :

$$\rho'_{SC}(0) \lambda_{dB}^3 = g_{\frac{3}{2}}(1)$$

4 Comparaison des ensembles grand-canoniques et canoniques

Les ensembles micro-canoniques, canoniques et grand-canoniques sont en général équivalents si les fluctuations (de E , N) sont petites. Nous verrons un contre exemple dans la limite $T \rightarrow 0$ pour un gaz de bosons à densité $\frac{\langle N \rangle}{V}$ constante. Nous allons passer en revue les différentes limites grand-canoniques de $\langle N_\lambda \rangle$ et ΔN_λ^2 où l'on fixe la densité ou le potentiel chimique μ pour $T \rightarrow 0$ ou $T \rightarrow +\infty$.

4.1 Nombres d'occupation moyen et fluctuations dans différents cas limites

On rappelle que les nombres d'occupations et leurs variances sont donnés par :

$$\langle N_\lambda \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\lambda - \mu)} \pm 1} \text{ et } \Delta N_\lambda^2 = \langle N_\lambda \rangle (1 \pm \langle N_\lambda \rangle)$$

4.1.1 Limite "gaz dégénéré"

On prend la limite $T \rightarrow 0$ à $\frac{\langle N \rangle}{V}$ constante.

Bose : $\langle N_{\lambda \neq 0} \rangle \rightarrow 0$ et $\langle N_0 \rangle \rightarrow N$: condensat dans l'état φ_0 .

A la limite thermodynamique, $N \rightarrow \infty$ et $\mu \rightarrow \epsilon_0$. $\Delta N_0^2 \sim \langle N_0 \rangle^2 \sim N^2$. Dans ce cas, l'ensemble grand-canonique n'est pas équivalent à l'ensemble canonique.

$$\text{Fermi} : \mu \rightarrow \epsilon_F, \begin{cases} \epsilon_\lambda < \epsilon_F \Rightarrow \langle N_\lambda \rangle = 1 \\ \epsilon_\lambda > \epsilon_F \Rightarrow \langle N_\lambda \rangle = 0 \end{cases} \text{ Donc } \Delta N_\lambda^2 = 0.$$

Les ensembles grand-canonique et canonique sont équivalents.

4.1.2 Limite "vide"

On étudie la limite $T \rightarrow 0$ à μ fixé.

Bose : $\forall \lambda, \mu < \epsilon_\lambda \Rightarrow \langle N_\lambda \rangle \rightarrow 0$

$\hat{\sigma}_{GC} \rightarrow |0\rangle\langle 0|$, $\frac{\langle N \rangle}{V} \rightarrow 0$ et $\Delta N_\lambda^2 = 0$.

Fermi : Pour $\mu < \epsilon_0$, $\frac{\langle N \rangle}{V} \rightarrow 0$ et pour $\mu > \epsilon_0$, on a une mer de Fermi avec $\frac{\langle N \rangle}{V}$ telle que $\epsilon_F = \mu$. Dans tous les cas $\Delta N_\lambda^2 = 0$.

On a l'équivalence des ensembles canonique et grand canonique.

4.1.3 Limite "gaz de Boltzmann"

Il s'agit de la limite $T \rightarrow +\infty$ avec $\frac{\langle N \rangle}{V}$ constante. On peut traiter les bosons et les fermions ensembles. $n\lambda_{dB}^3 \ll 1$, $e^{\beta\mu} \ll 1$, $\mu \rightarrow -\infty$. Nous avons montré que $\mu \sim k_B T \ln(n\lambda_{dB}^3)$, $\langle N_\lambda \rangle \ll 1$ et $\Delta N_\lambda^2 \approx \langle N_\lambda \rangle$ ce sont des fluctuations poissoniennes.

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{N} \left(\sum_\lambda \Delta N_\lambda^2 \right)^{1/2} \approx \frac{1}{N} \left(\sum_\lambda \langle N_\lambda \rangle \right)^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N \rightarrow +\infty} 0$$

L'ensemble grand-canonique est approximativement équivalent à l'ensemble canonique pour N assez grand.

4.1.4 Limite "champ classique"

On s'intéresse à la limite $T \rightarrow +\infty$ à μ constant.

Bose : $\mu < \epsilon_0$, $\langle N_\lambda \rangle \approx \frac{k_B T}{\epsilon_\lambda - \mu}$, $\langle N_\lambda \rangle \gg 1$ et $\Delta N_\lambda^2 \gg 1$
Les ensembles grand-canoniques et canoniques ne sont pas équivalents.

L'approximation de champ classique est utile pour décrire des modes bosoniques très peuplés (de basse énergie). Considérons un champ classique $\psi(x)$.

$$E = \int \psi^* h \psi \text{ et } \int \psi^* \psi = 1$$

Développons ψ sur les états propres de h :

$$\psi = \sum_k a_k \varphi_k$$

En canonique, on peut exprimer les nombres d'occupation :

$$\langle n_k \rangle = \frac{\int_0^\infty n e^{-\beta n \epsilon_k} dn}{\int_0^\infty e^{-\beta n \epsilon_k} dn} = \frac{1}{\int_0^\infty e^{-\beta n \epsilon_k} dn} \left\{ \left[-\frac{n}{\beta \epsilon_k} e^{-\beta \epsilon_k n} \right]_0^\infty + \frac{1}{\beta \epsilon_k} \int_0^\infty e^{-\beta \epsilon_k n} dn \right\}$$

$$\langle n_k \rangle = \frac{k_B T}{\epsilon_k}$$

Dans l'ensemble grand-canonique, la probabilité $P(E, N) \propto e^{-\beta(E - \mu N)}$ avec $N = \int \psi^* \psi = \sum_k n_k$. On obtient de même :

$$\langle n_k \rangle = \frac{k_B T}{\epsilon_k - \mu}$$

4.2 Fluctuations de N en présence d'un condensat de Bose-Einstein

4.2.1 Problème de l'ensemble grand-canonique

On considère un gaz parfait dans l'ensemble grand-canonique, V , β et μ sont fixés.

$$\hat{\sigma}_{GC} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}$$

On note φ_k les états propres d'énergie ϵ_k de l'hamiltonien à une particule h_1 . Un micro-état l est caractérisé par l'ensemble des nombres d'occupation $\{n_k\}$.

$$\hat{H} = \sum_k \epsilon_k \hat{n}_k ; \hat{N} = \sum_k \hat{n}_k$$

On peut alors réécrire l'opérateur densité :

$$\hat{\sigma}_{GC} = \frac{1}{\Xi} \exp \left(-\beta \sum_k (\epsilon_k - \mu) \hat{n}_k \right) = \frac{1}{\Xi} \prod_k \exp(-\beta(\epsilon_k - \mu) \hat{n}_k)$$

Or la grande fonction de partition peut se factoriser :

$$\Xi = \prod_k \sum_{n_k=0}^{\infty} e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)n_k} = \prod_k \zeta_k$$

L'opérateur densité grand-canonique est alors factorisé :

$$\hat{\sigma}_{GC} = \prod_k \frac{e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)\hat{n}_k}}{\sum_{n_k=0}^{\infty} e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)n_k}} = \prod_k \hat{\sigma}_k$$

Notons $P(n_k)$ la probabilité d'avoir un nombre d'occupation n_k pour le mode φ_k .

$$P(n_k) = Tr [\hat{\sigma}_k |n_k\rangle \langle n_k|] = \sum_{\tilde{n}_k=0}^{\infty} \langle \tilde{n}_k | \hat{\sigma}_k |n_k\rangle \langle n_k | \tilde{n}_k\rangle = \frac{e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)n_k}}{\sum_{n_k=0}^{\infty} e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)n_k}}$$

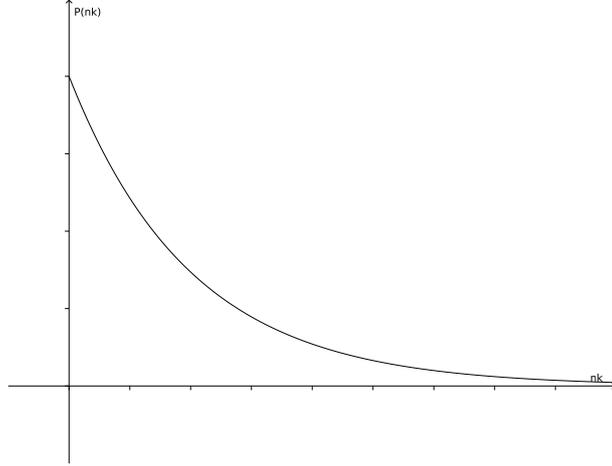
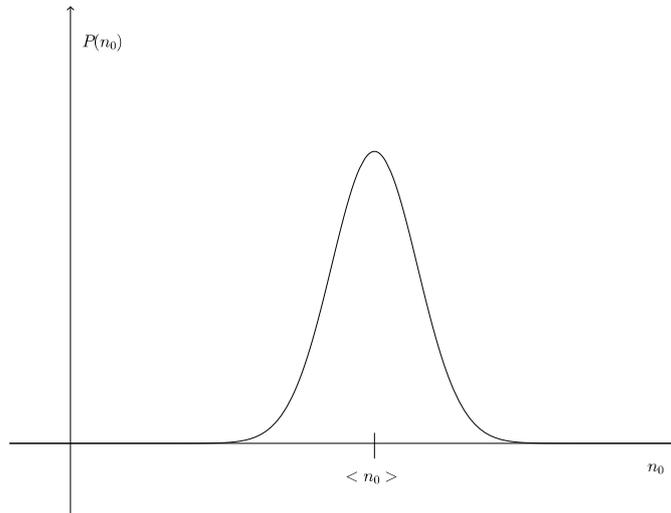


FIGURE 6 – Probabilité $P(n_k)$. Le nombre d'occupation le plus probable est zéro pour chaque mode

Remarque : $\langle n_k \rangle = \sum_{n_k=0}^{\infty} n_k P(n_k) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)}}$

Les variances sont données par $\Delta n_k^2 = \langle n_k \rangle (\langle n_k \rangle + 1)$. En présence d'un condensat $\Delta n_0^2 \sim N^2$. Ces fluctuations sont pathologiques. De plus $P(n_0)$ est maximal en $n_0 = 0$ alors que l'on s'attendrait plutôt à une distribution de la forme :



Pour décrire la situation expérimentale, il faut utiliser **l'ensemble canonique**.

4.2.2 Fluctuations de N dans l'ensemble canonique

Nous allons effectuer un calcul approché mais très précis dans la limite $T \ll T_C$. On caractérise un micro-état l par un ensemble de nombres d'occupation $\{n_k\}$ avec $\sum_k n_k = N$. L'opérateur densité s'écrit

$$\hat{\sigma}_C = \frac{\hat{P}_N}{Z} \exp \left(-\beta \sum_k \epsilon_k n_k \right)$$

$\hat{\sigma}_C$ n'est pas factorisé à cause de \hat{P}_N projecteur sur un état à N particules.

Pour $T \ll T_C$ nous allons "éliminer" le condensat en ne considérant que les particules non condensées :

$$n_0 = N - \sum_{k \neq 0} n_k ; l \leftrightarrow \{n_k\}_{k \neq 0} \text{ et } \sum_k n_k \leq N$$

L'opérateur densité peut s'écrire sous la forme :

$$\hat{\sigma}_C = \frac{1}{Z} \Theta \left(N - \sum_{k \neq 0} n_k \right) \exp \left\{ -\beta \left[\sum_{k \neq 0} \epsilon_k \hat{n}_k + \epsilon_0 \left(N - \sum_{k \neq 0} \hat{n}_k \right) \right] \right\}$$

Avec $\Theta(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } x \geq 0 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$

On se place dans l'approximation du condensat jamais vide (qui est justifiée si $T \ll T_C$) :

$$\hat{\sigma}_C = \mathcal{N} \exp \left[-\beta \sum_{k \neq 0} (\epsilon_k - \epsilon_0) \hat{n}_k \right]$$

Formellement, on retrouve l'ensemble grand-canonique pour les particules non condensées. Le "réservoir" est le condensat et $\mu = \epsilon_0$ (car pour le condensat, $S = 0$ donc $\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = \frac{\partial E}{\partial N} = \epsilon_0$).

Calcul de Δn_0^2 :

$n_0 = N - N_\perp$ et $N_\perp = \sum_{k \neq 0} n_k$ donc $\Delta n_0^2 = \Delta N_\perp^2$ d'où :

$$\Delta N_\perp^2 = \sum_{k \neq 0} \langle n_k \rangle (\langle n_k \rangle + 1)$$

Nous pouvons effectuer un calcul explicite dans une boîte 3D avec conditions aux limites périodiques.

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta \epsilon_k} - 1} \text{ avec } \epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \text{ où } k_\alpha = \frac{2\pi}{L} n_\alpha, \alpha = x, y, z$$

On peut alors calculer

$$\langle n_k \rangle (\langle n_k \rangle + 1) = \frac{e^{\beta \epsilon_k}}{(e^{\beta \epsilon_k} - 1)^2} = \frac{1}{\left[2 \sinh \left(\frac{\beta \epsilon_k}{2} \right) \right]^2}$$

Si l'on remplace les sommes sur k par des intégrales, il y a une divergence en 0 car la fonction à intégrer est en $\frac{1}{(\beta \epsilon_k)^2} \propto \frac{1}{k^4}$ et le jacobien est en k^2 . La somme est dominée par les termes $\beta \epsilon_k \ll 1$ donc on linéarise le sinus hyperbolique :

$$\langle n_k \rangle (\langle n_k \rangle + 1) \sim \left[\frac{1}{k_B T} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 \sum_\alpha n_\alpha^2 \right] = \left[\frac{1}{k_B T} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 |\vec{n}|^2 \right]$$

On en déduit alors :

$$\Delta n_0^2 \approx \left(\frac{k_B T}{\hbar^2 / (2mL^2)} \right)^2 \sum_{\vec{n} \neq 0} \frac{1}{|\vec{n}|^4} = \left(\frac{k_B T}{\delta \epsilon} \right)^2 \times 16,53 \text{ avec } \delta \epsilon = \frac{\hbar^2}{2mL^2}$$

Nous avons vu que pour $T = T_C$, $\frac{k_B T}{\delta \epsilon} \approx N^{2/3}$ donc $\Delta n_0^2 \sim N^{4/3}$. La variance est superpoissonienne mais n'est pas en N^2 .

$$\frac{\Delta n_0}{\langle n_0 \rangle} \sim \frac{N^{2/3}}{N} = \frac{1}{N^{1/3}} \xrightarrow{N \rightarrow +\infty} 0$$

4.2.3 Calcul de $P(n_0 = 0)$ pour un oscillateur harmonique unidimensionnel

On peut calculer exactement la probabilité $P(n_0 = 0)$ dans l'ensemble canonique en utilisant la régularité du spectre de l'oscillateur harmonique unidimensionnel. Les niveaux d'énergie sont espacés de $\hbar\omega$. On peut alors voir les états excités comme états propres d'un oscillateur harmonique décalé de $\hbar\omega$. Pour une particule l'hamiltonien s'écrit $h' = h + \hbar\omega$ donc l'hamiltonien total est $H' = H + N\hbar\omega$. Donc la fonction de partition se met sous la forme :

$$Z' = \text{Tr}[e^{-\beta H'}] = Z e^{-\beta N \hbar \omega}$$

On en déduit alors

$$P(n_0 = 0) = \text{Tr} [\hat{\sigma}_C |n_0 = 0\rangle \langle n_0 = 0|] \text{ avec } \hat{\sigma}_C = \frac{1}{Z} e^{-\beta \sum_k \epsilon_k \hat{n}_k} \text{ et } \sum_k \hat{n}_k = N$$

$$P(n_0 = 0) = \frac{1}{Z} \sum_{\substack{\{n_k\} \\ \sum_k n_k = N}} \exp \left(-\beta \sum_{k \geq 1} \epsilon_k n_k \right) \delta_{n_0, 0} = \frac{Z'}{Z} = e^{-\beta N \hbar \omega}$$

5 Gaz de photons et gaz de phonons

5.1 Gaz de photons à l'équilibre thermique

On considère des bosons sans masse à l'équilibre dans une enceinte à température T fixée. Ce cas présente des différences importantes par rapport au gaz de particules : N est **variable** et $\langle N \rangle$ n'est pas imposée par un réservoir, contrairement au cas grand-canonique. Pour trouver l'opérateur densité du système à l'équilibre, il ne faut pas fixer $\langle N \rangle$:

$$\hat{\sigma} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}}$$

Mais ce cas est différent du cas canonique car N n'est pas fixé. La fonction de partition est alors factorisée

$$Z_{RN} = \sum_{\{N_\lambda\}} \exp \left(-\beta \sum_\lambda N_\lambda \epsilon_\lambda \right) = \prod_\lambda \sum_{N_\lambda=0}^{\infty} e^{-N_\lambda \epsilon_\lambda \beta} = \prod_\lambda \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon_\lambda}}$$

Où les N_λ sont les nombres d'occupation des différents modes propres occupés par les photons.

$$\langle N_\lambda \rangle = \frac{1}{e^{\beta \epsilon_\lambda} - 1} \text{ distribution de Planck}$$

Ce cas est formellement équivalent au grand-canonique avec $\mu = 0$. μ s'ajuste pour minimiser l'énergie libre du système : $\frac{\partial F}{\partial N} = \mu = 0$, à T et V fixés.

5.1.1 Modes du champ et relation de dispersion

Les modes propres sont les solutions des équations de Maxwell dans une boîte aux conditions limites périodiques :

$$\psi(\vec{r}, t) = \frac{e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}}{\sqrt{V}} \vec{\epsilon}_{\vec{k}} \text{ avec } \vec{k} = \frac{2\pi}{L} \vec{n} \text{ où } \vec{n} = n_x \vec{e}_x + n_y \vec{e}_y + n_z \vec{e}_z$$

Dans le cas étudié ici, on a la relation $\frac{\omega}{k} = c$ où c est la vitesse de la lumière dans le vide. En multipliant cette relation par $\hbar k$, on en déduit la **relation de dispersion** :

$$\boxed{\epsilon = cp} \quad (26)$$

$\epsilon_{\vec{k}} = c\hbar k$ est l'énergie d'un photon dans le mode \vec{k} .

5.1.2 Densité d'énergie par unité de volume et de fréquence, énergie totale

Notons E l'énergie totale contenue dans le volume V . On peut l'exprimer en fonction des énergies de chaque état :

$$\frac{E}{V} = 2 \frac{1}{V} \sum_{\vec{n}} \frac{\epsilon_{\vec{n}}}{e^{\beta \epsilon_{\vec{n}}} - 1}$$

Le facteur 2 est dû au fait que chaque mode possède deux polarisations indépendantes. On peut remplacer cette somme par une intégrale :

$$\frac{E}{V} = \frac{2}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty \frac{k^2 c \hbar k dk}{e^{\beta c \hbar k} - 1}$$

Cette expression peut être réécrite en terme de fréquence ν avec $c\hbar k = h\nu$ et $k = \frac{2\pi\nu}{c}$:

$$\frac{E}{V} = \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty \frac{h\nu (2\pi)^3}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

On en déduit finalement la densité d'énergie par unité de volume et de fréquence $\rho(\nu)$:

$$\rho(\nu)d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (27)$$

Il s'agit de la **loi de Planck**.

L'énergie totale se calcule en intégrant cette loi. Effectuons le changement de variable $x = \frac{h\nu}{k_B T}$:

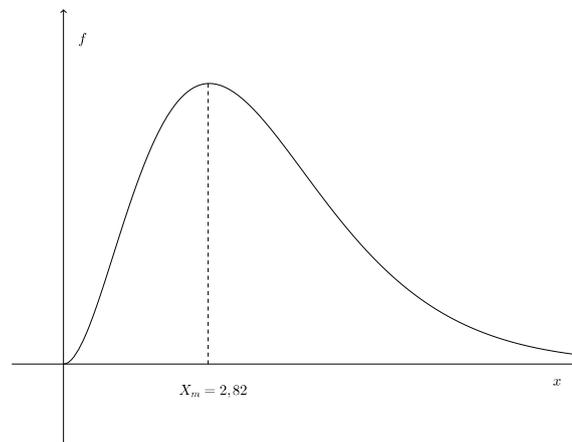
$$\frac{E}{V} = \frac{8\pi h}{c^3} \left(\frac{k_B T}{h}\right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{8\pi h}{c^3} \left(\frac{k_B T}{h}\right)^4 \frac{\pi^4}{15}$$

On obtient alors la **loi de Stefan-Boltzmann** :

$$\frac{E}{V} = \frac{4}{c} \sigma T^4 \quad \text{avec} \quad \sigma = \frac{8\pi^5 k_B^4}{60h^3 c^2} \approx 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4} \quad (28)$$

La densité d'énergie par unité de volume et de fréquence est donnée par une loi universelle :

$$x = \frac{h\nu}{k_B T} ; \rho(\nu)d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \left(\frac{k_B T}{h}\right)^4 f(x)dx, \quad \text{avec} \quad f(x) = \frac{x^3}{e^x - 1}$$



Le maximum de f est atteint pour $x = X_m \approx 2,82$.

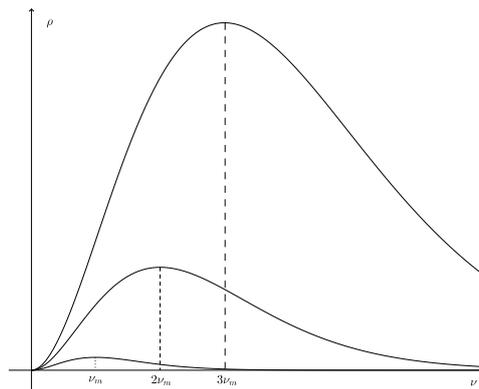


FIGURE 7 – Densité d'énergie ρ pour différentes températures : T , $2T$ et $3T$.

La position du maximum est donné par la **loi de déplacement de Wien** :

$$h\nu_{\max} = X_m k_B T \quad (29)$$

5.1.3 Physique classique et physique quantique

Au lieu de considérer un gaz de photons, on aborde le problème en terme d'oscillateurs harmoniques indépendants et discernables. Chaque mode du champ est équivalent à un oscillateur harmonique. Calculons

d'abord le nombre de modes entre ν et $\nu + d\nu$ par unité de volume. On peut remplacer la somme sur \vec{n} par une intégrale :

$$\sum_{\vec{n}} \rightarrow 2 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int k^2 dk = \frac{V}{\pi^2} \frac{8\pi^3}{c^3} \int \nu^2 d\nu$$

On peut alors exprimer la **densité de modes** :

$$\boxed{\mathcal{N}(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}d\nu} \quad (30)$$

Remarque : on aurait pu extraire $\mathcal{N}(\nu)$ de la loi de Planck :

$$\rho(\nu)d\nu = \langle \epsilon_\nu \rangle \mathcal{N}(\nu) = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} \mathcal{N}(\nu)$$

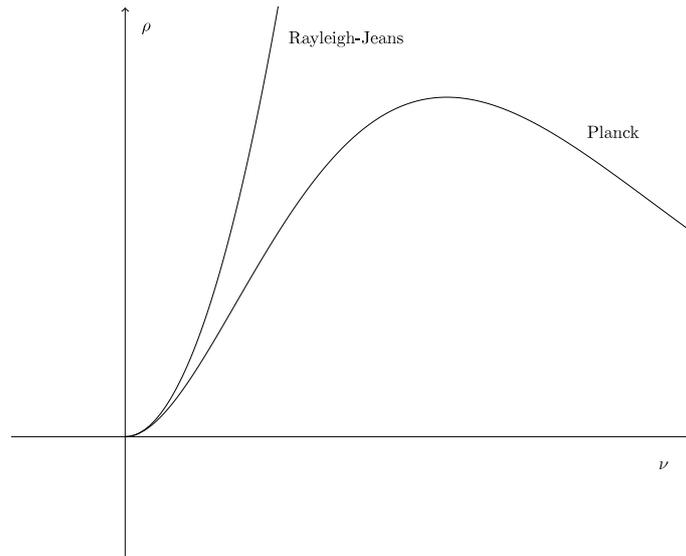
En physique classique :

A l'équilibre thermodynamique, chaque oscillateur a une énergie moyenne $\langle \epsilon_\nu \rangle_{Cl} = k_B T$

Remarque : Dans le point de vue "photon", $\langle \epsilon_\nu \rangle_{Cl}$ correspond à l'approximation de champ classique pour les nombres d'occupation moyens.

On obtient alors la **formule de Rayleigh-Jeans** :

$$\boxed{\rho_{Cl}(\nu)d\nu = k_B T \frac{8\pi\nu^2}{c^3}d\nu} \quad (31)$$



NB : Pour les modes de basse énergie, $\beta h\nu \ll 1$, $\rho(\nu) \rightarrow \rho_{Cl}(\nu)$.
Pour $\beta h\nu \gg 1$, c'est la "catastrophe ultraviolette".

En physique quantique : On considère un ensemble d'oscillateurs quantiques indiscernables.

$$\begin{aligned} \langle \epsilon_\nu \rangle &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n h\nu e^{-\beta n h\nu}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n h\nu}} = k_B T \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n x e^{-n x}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n x}} \\ &= k_B T (-x) \frac{d}{dx} \ln \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n x} \right) = k_B T x \frac{d}{dx} \ln(1 - e^{-x}) \\ &= k_B T \frac{x e^{-x}}{1 - e^{-x}} = k_B T \frac{x}{e^x - 1} \end{aligned}$$

On retrouve alors la loi de Planck : $\langle \epsilon_\nu \rangle = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}$

5.1.4 Calcul de grandeurs thermodynamiques

Nous avons vu que la fonction de partition du gaz de photons s'écrit :

$$Z_{RN} = \prod_{\lambda} \frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon_{\lambda}}}$$

On peut alors calculer l'énergie libre du système :

$$F = -k_B T \ln Z_{RN} = k_B T \frac{8\pi V}{c^3} \int_0^{\infty} \nu^2 \ln(1 - e^{-\beta h\nu}) d\nu = \frac{8\pi V (k_B T)^4}{c^3 h^3} \int_0^{\infty} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx$$

Calculons cette dernière intégrale avec une intégration par parties :

$$\int_0^{\infty} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx = \left[\frac{1}{3} x^3 \ln(1 - e^{-x}) \right]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} \frac{1}{3} x^3 \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx = -\frac{1}{3} \frac{\pi^4}{15}$$

On exprime finalement l'énergie libre :

$$F = -\frac{8\pi V (k_B T)^4}{c^3 h^3} \frac{1}{3} \frac{\pi^4}{15}$$

$$\boxed{F = -V \frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} T^4} \quad (32)$$

Avec ce résultat, les autres grandeurs thermodynamiques s'expriment simplement :

$$S = -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N} = \frac{16\sigma}{3c} VT^3$$

$$E = F + TS = \frac{4\sigma}{c} VT^4$$

$$C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = \frac{16\sigma}{c} VT^3$$

$$P = -\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = \frac{4\sigma}{3c} T^4$$

On peut alors en déduire l'équation d'état du gaz de photons :

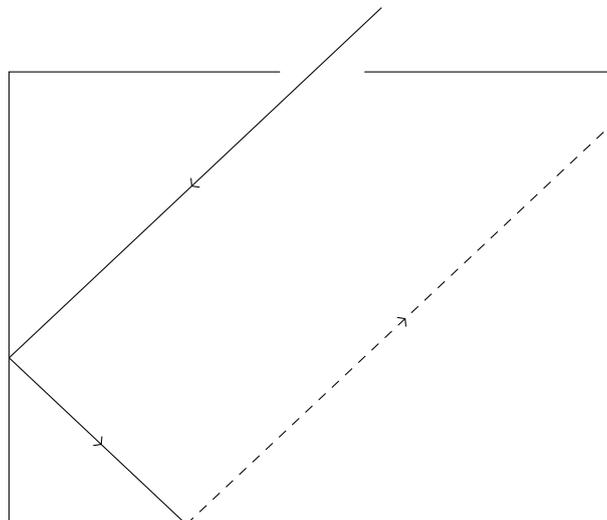
$$\boxed{PV = \frac{1}{3} E} \quad (33)$$

On remarque que cette équation est différente de l'équation d'état générale que l'on avait obtenue pour des bosons massiques.

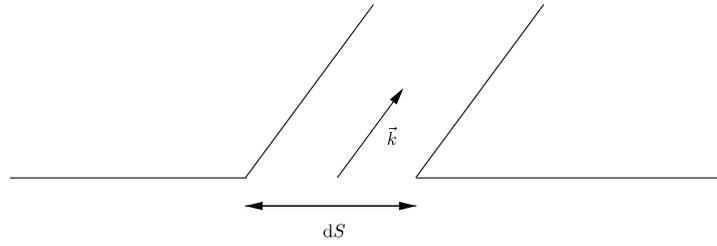
5.1.5 Radiation émise par un corps noir

Un corps noir absorbe toute la radiation incidente, il n'y a pas de diffusion ou de réflexion.

Exemple : Une boîte percée d'un petit trou forme un bon corps noir : un photon entrant a une probabilité quasi-nulle de ressortir.



Nous voulons calculer la puissance totale \mathcal{P}_e émise par le corps noir. Notons $\mathcal{P}_e(\nu, \vec{k})$ la puissance émise par unité de fréquence autour de ν et d'angle solide autour de la direction de propagation \vec{k} .



Calculons d'abord $\mathcal{N}(\nu, \vec{k})d\Omega dk$ le nombre de modes de fréquence ν , se propageant selon \vec{k} dans le volume V :

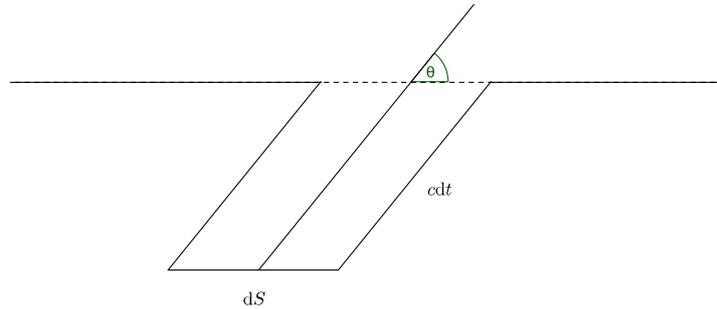
$$\mathcal{N}(\nu, \vec{k})d\Omega dk = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} d\Omega k^2 dk$$

Le nombre de photons correspondant est alors

$$N_p(\nu, \vec{k}) = \langle N_\nu \rangle \mathcal{N}(\nu, \vec{k})d\Omega dk = \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1} \frac{2V}{(2\pi)^3} d\Omega \frac{(2\pi)^3}{c^3} \nu^2 d\nu$$

De ces photons, seule une fraction f va frapper dS pendant le temps dt :

$$f = \frac{c dt dS \cos \theta}{V}$$



Chaque photon compte pour une puissance $\frac{h\nu}{k_B T}$:

$$\mathcal{P}_e(\nu, \vec{k}) = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} \frac{2V}{c^3} d\Omega \nu^2 d\nu \frac{dS c dt \cos \theta}{V} \frac{1}{dS dt d\Omega d\nu} = \frac{c}{4\pi} \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3 \cos \theta}{e^{\beta h\nu} - 1} = \frac{c}{4\pi} \rho(\nu) \cos \theta$$

Pour calculer la puissance totale émise par le corps noir, on intègre cette expression sur toutes les fréquences et les angles de sortie :

$$\mathcal{P}_e = \frac{c}{4\pi} \int_0^\infty \rho(\nu) d\nu \int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\pi \sin \theta \cos \theta d\theta = \frac{c}{4\pi} \frac{E}{V} 2\pi \int_0^1 y dy = \frac{c}{4\pi} \frac{4}{c} \sigma T^4 \pi$$

On obtient alors la loi de **Stefan-Boltzmann** :

$$\mathcal{P}_e = \sigma T^4 \quad (34)$$

On appelle \mathcal{P}_e l'excitance énergétique du corps noir.

5.2 Gaz de phonons et chaleur spécifique des solides cristallins

5.2.1 Théorie d'Einstein

Un solide est constitué de $3N$ oscillateurs indépendants. Chaque atome oscille autour de sa position d'équilibre.

On se place dans l'ensemble canonique. La fonction de partition est factorisée sous la forme : $Z = z^{3N}$ donc $\ln Z = 3N \ln z$ avec :

$$z = \sum_n e^{-n\beta\hbar\omega} = \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

Donc $\ln Z = -3N \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega})$

• **Énergie** :

$$E = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z = 3N \frac{\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = 3N \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

• **Chaleur spécifique** :

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{\partial E}{\partial T} = 3N_A \left(-\frac{1}{k_B T^2} \right) \hbar\omega \left(-\frac{\hbar\omega e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \right)$$

$$\boxed{C_V = 3R \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}} \quad (35)$$

Pour $T \rightarrow \infty$, $C_V \rightarrow 3R$: résultat classique.

Pour $T \rightarrow 0$, $C_V \rightarrow 0$ exponentiellement.

5.2.2 Théorie de Debye

On améliore la théorie d'Einstein en prenant $3N$ modes, chacun à sa fréquence propre.

$$Z = \prod_i z_i ; \ln Z = \sum_{i=1}^{3N} -\ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_i})$$

• **Énergie** : $E = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1}$

Il nous faut les ω_i ou la distribution $\rho(\nu)d\nu$. Pour les perturbations avec $\lambda \gg d_{AT}$, on peut traiter le cristal comme un corps élastique dont les excitations sont des ondes sonores :

– transverses : $\omega = c_t k$ avec $k = \frac{2\pi\nu}{c_t}$

– longitudinales : $\omega = c_l k$ avec $k = \frac{2\pi\nu}{c_l}$

Calculons $\rho(\nu)d\nu$ dans une boîte avec conditions aux limites périodiques :

Les ondes transverses ont deux polarisations indépendantes :

$$\sum_i \rightarrow 2 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int k^2 dk = \frac{2V}{(2\pi)^3} 4\pi \int \frac{(2\pi)^3}{c_t^3} \nu^2 d\nu$$

Les ondes longitudinales n'en ont qu'une :

$$\sum_i \rightarrow \frac{V}{c_l^3} 4\pi \int \nu^2 d\nu$$

Donc l'énergie s'écrit sous la forme :

$$E = 4\pi V \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \int_0^{\nu_{\max}} \frac{h\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1} d\nu$$

NB : Nous pouvons interpréter cette formule en terme de "phonons" avec des nombres d'occupation donnés par :

$$\langle N_\nu \rangle = \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

Ce sont des bosons, avec une relation de dispersion linéaire et dont le nombre n'est pas conservé (car $\mu = 0$).

Contrairement au cas des photons, il y a ici une coupure en ν car :

– Il y a $3N$ modes

– la relation de dispersion linéaire est valable seulement pour les modes de basse énergie.

En introduisant $x = \frac{h\nu}{k_B T}$, on peut réécrire l'énergie sous la forme :

$$E = 3N \frac{3}{\nu_{\max}^3} \frac{(k_B T)^4}{h^3} \int_0^{x_{\max}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

On introduit alors la **température de Debye** :

$$\Theta = \frac{h\nu_{max}}{k_B} \quad (36)$$

$$E = 3Nk_B \frac{3T^4}{\Theta^3} \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

En dérivant cette expression par rapport à T , on en déduit la capacité calorifique :

$$C_V = 3R \left\{ 12 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \frac{\Theta}{T^2} \frac{3T^4}{\Theta^3} \frac{(\Theta/T)^3}{e^{\Theta/T} - 1} \right\} = 3R \times \mathcal{D} \left(\frac{\Theta}{T} \right) \quad (37)$$

Où \mathcal{D} est une fonction "universelle" qui ne dépend pas du matériau. Regardons les limites de cette fonction.

• $T \rightarrow 0$:

$$\mathcal{D} \left(\frac{\Theta}{T} \right) \approx 12 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \frac{\pi^4}{15}$$

Ce qui donne une limite en T^3 qui correspond plus à la réalité que la variation exponentielle donnée par le modèle d'Einstein.

• $T \rightarrow \infty$: Notons $y = \frac{\Theta}{T} \rightarrow 0$

$$\mathcal{D} \left(\frac{\Theta}{T} \right) \sim \frac{12 \int_0^y \frac{x^3 dx}{e^x - 1}}{y^3} - 1 \sim \frac{12 \frac{y^3}{e^y - 1}}{3y^2} = 1$$

Θ est déduit expérimentalement à partir de la vitesse du son : soit $\frac{1}{c_s^3} = \frac{2}{3} \frac{1}{c_t^3} + \frac{1}{3} \frac{1}{c_l^3}$, $\frac{3}{4\pi} \frac{N}{V} c_s^3 = \nu_{max}^3$
donc $\Theta = \frac{hc_s}{k_B} \left(\frac{3}{4\pi} \frac{N}{V} \right)^{1/3}$

Approximations utilisées :

• Relation de dispersion des modes propres de vibration.

On considère une chaîne de N atomes de masse M avec conditions aux limites périodiques. Ces atomes sont reliés par des ressorts de constante de raideur K et de longueur à vide a . On note $L = Na$ la longueur de la chaîne. On cherche des solutions sous forme d'ondes planes :

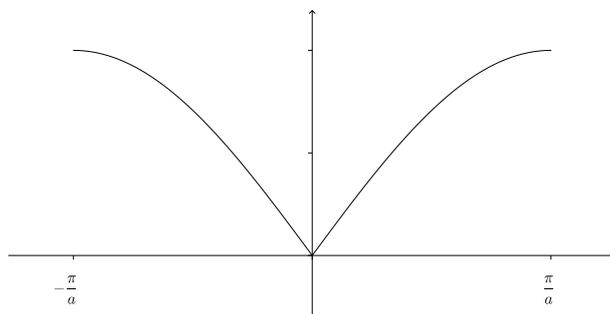
Le déplacement de l'atome n est $\tilde{u}(na, t) \propto e^{i(kna - \omega t)}$

Le fait que le réseau soit discret impose une limite k_{max} à k : $k \rightarrow k + \frac{2\pi}{a}$ ne change rien.

$$k \in \left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a} \right], k = \frac{2\pi m}{L}, m \in \mathbb{Z} \Rightarrow m \in \left[-\frac{N}{2}, \frac{N}{2} \right]$$

La relation de dispersion est :

$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|$$



Notre approche est correcte car à basse température seuls les modes de basse énergie sont peuplés et la relation de dispersion est bien linéaire, et à haute énergie le modèle classique est valable (équipartition).

• Densité de modes

Nous avons pris des ondes planes dans un cube aux conditions aux limites périodiques :

$$c_t = c_l \Rightarrow \rho(\nu) d\nu = \frac{12\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu \text{ coupé à } \nu_{max}$$

Exemple : Pour l'aluminium, $\Theta = 400 \text{ K} = \frac{h\nu_{max}}{k_B}$ donc $\omega_{max} = 5,4 \cdot 10^{13} \text{ rad.s}^{-1}$.

6 Perturbations dépendantes du temps

6.1 Position du problème

On considère un hamiltonien que l'on décompose sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$$

On suppose connus les états et énergies propres de \hat{H}_0 :

$$\hat{H}_0|n\rangle = E_n|n\rangle$$

Typiquement, on cherche des taux de transition entre états propres de \hat{H}_0 . A $t = 0$, on considère un état propre de \hat{H}_0 : $|\psi(0)\rangle = |n\rangle$ et on veut calculer la probabilité $P_{n \rightarrow m}(t) = |\langle m|\psi(t)\rangle|^2$. A chaque instant, on peut développer $|\psi(t)\rangle$ sur la base propre de \hat{H}_0 :

$$|\psi(0)\rangle = \sum_n c_n^0|n\rangle \rightarrow |\psi(t)\rangle = \sum_n \gamma_n(t)e^{-iE_n t/\hbar}|n\rangle$$

NB : Si $\hat{H}_1 = 0$, on a $\forall n, \gamma_n = c_n^0$

Équation de Schrödinger :

$$i\hbar \sum_n \left(\dot{\gamma}_n - \frac{i}{\hbar} E_n \gamma_n \right) e^{iE_n t/\hbar} |n\rangle = \sum_n \gamma_n e^{iE_n t/\hbar} (\hat{H}_0 + \hat{H}_1)|n\rangle$$

Or les états $|n\rangle$ sont états propres de \hat{H}_0 donc :

$$i\hbar \sum_n \dot{\gamma}_n e^{iE_n t/\hbar} |n\rangle = \sum_n \gamma_n e^{-iE_n t/\hbar} \hat{H}_1 |n\rangle$$

En projetant sur un état $|k\rangle$, on obtient :

$$\boxed{i\hbar \dot{\gamma}_k = \sum_n \gamma_n e^{-i(E_n - E_k)t/\hbar} \langle k|\hat{H}_1|n\rangle} \quad (38)$$

6.2 Résolution perturbative

On s'intéresse au cas où on peut traiter \hat{H}_1 comme une perturbation de \hat{H}_0 . On note alors $\hat{H}_1 = \lambda \hat{W}_1$ avec λ petit. On fait de plus l'hypothèse que les fonctions γ_k sont des fonctions analytiques de λ :

$$\gamma_k(t) = \sum_p \gamma_k^{(p)}(t) \lambda^p$$

On identifie alors ordre par ordre dans (38) :

$$\begin{cases} i\hbar \dot{\gamma}_k^{(0)}(t) = 0 \\ i\hbar \dot{\gamma}_k^{(1)}(t) = \sum_n \gamma_n^{(0)}(t) e^{-i(E_n - E_k)t/\hbar} \langle k|\hat{W}_1|n\rangle \\ \vdots \\ i\hbar \dot{\gamma}_k^{(p)}(t) = \sum_n \gamma_n^{(p-1)}(t) e^{-i(E_n - E_k)t/\hbar} \langle k|\hat{W}_1|n\rangle \end{cases}$$

On en déduit alors $\gamma_k^{(0)}(t) = \gamma_k^{(0)}(0) = c_k^0$ et les suivants par itération.

6.2.1 Approximation de Born

Cette approximation consiste à se limiter au premier ordre du développement en λ . Soit $|\psi(0)\rangle = |i\rangle$ un état propre de \hat{H}_0 . On a alors $\gamma_k^{(0)} = \delta_{ik}$ et pour $f \neq i$:

$$i\hbar \dot{\gamma}_f^{(1)}(t) = e^{-i(E_i - E_f)t/\hbar} \langle f|\hat{W}_1|i\rangle$$

Donc en écrivant le développement $\gamma_f = \gamma_f^{(0)} + \lambda\gamma_f^{(1)} + \dots$, on a au premier ordre :

$$\gamma_f(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i(E_f - E_i)t'/\hbar} \langle f | \hat{H}_1 | i \rangle dt' \quad (39)$$

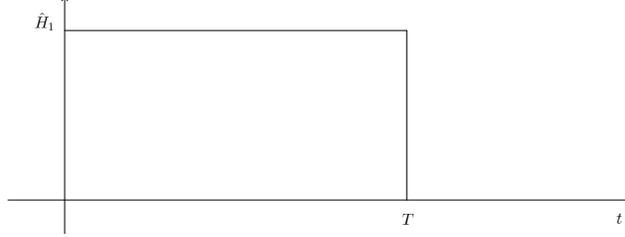
On peut alors écrire la probabilité de transition entre les états $|i\rangle$ et $|f\rangle$:

$$P_{i \rightarrow f}(t) = |\gamma_f(t)|^2$$

valable seulement si $P_{i \rightarrow f} \ll 1$.

6.2.2 Perturbation constante

On applique une perturbation constante pendant un temps T .



Notons $\hbar\omega_0 = E_f - E_i$.

$$\gamma_f^{Born}(t \geq T) = \frac{1}{i\hbar} \langle f | \hat{H}_1 | i \rangle \int_0^T e^{i\omega_0 t'} dt'$$

Calculons alors cette intégrale :

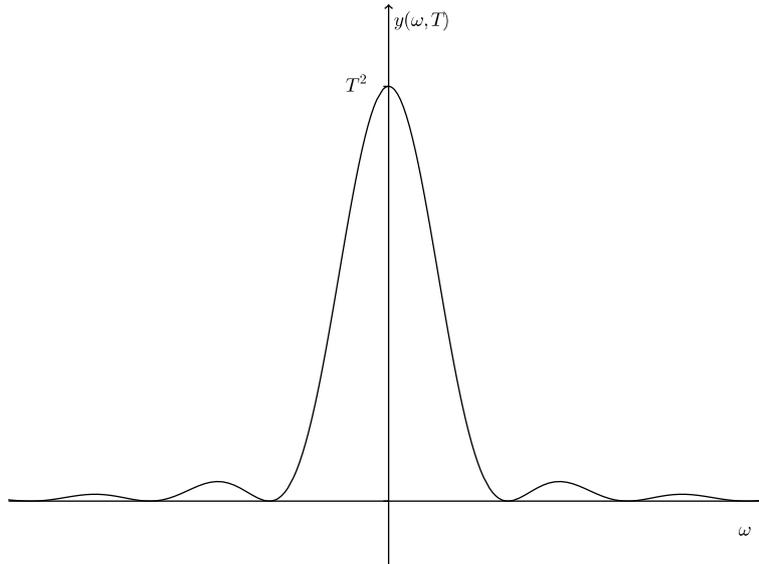
$$\int_0^T e^{i\omega_0 t'} dt' = \frac{e^{i\omega_0 T} - 1}{i\omega_0} = e^{i\omega_0 T/2} \frac{2 \sin(\frac{\omega_0 T}{2})}{\omega_0}$$

On en déduit alors la probabilité de transition :

$$P_{i \rightarrow f}(t \geq T) = \frac{1}{\hbar^2} |\langle f | \hat{H}_1 | i \rangle|^2 y(\omega_0, T) \quad (40)$$

Où l'on a introduit la fonction :

$$y(\omega, T) = \frac{\sin^2(\frac{\omega T}{2})}{(\omega/2)^2} \quad (41)$$



Étudions les propriétés de la fonction y :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} y(\omega, t) d\omega = 2T \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = 2\pi T$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{y(\omega, T)}{T} = 2\pi\delta(\omega)$$

6.2.3 Perturbation sinusoïdale

On considère une perturbation sinusoïdale :

$$\hat{H}_1(t) = \begin{cases} \hat{H}_2 e^{-i\omega t} + \hat{H}_2^\dagger e^{i\omega t} & \text{pour } t \in [0, T] \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

Pour $t \geq T$, on obtient :

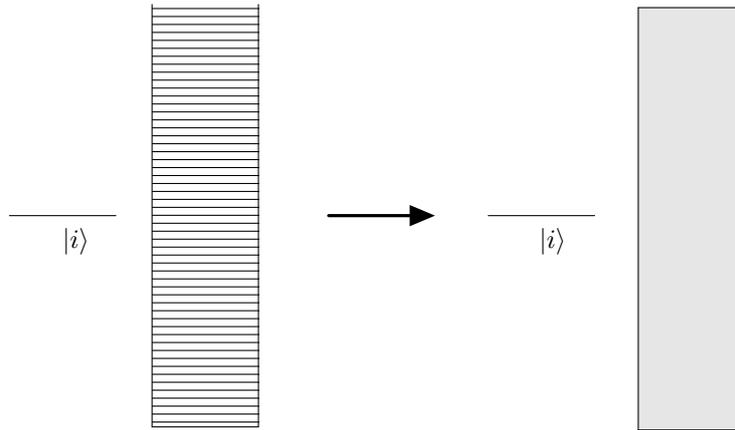
$$\gamma_f^{(1)}(t) = \left[\int_0^T \left(e^{i(\omega_0 - \omega)t'} \langle f | \hat{H}_2 | i \rangle + e^{i(\omega_0 + \omega)t'} \langle f | \hat{H}_2^\dagger | i \rangle \right) dt' \right]$$

Habituellement, seul un des deux termes de l'intégrale est non nul ou résonnant. Supposons qu'il s'agit du premier, on a donc :

$$P_{i \rightarrow f}(t \geq T) = \frac{1}{\hbar^2} |\langle f | \hat{H}_2 | i \rangle|^2 y(\omega - \omega_0, T) \quad (42)$$

6.3 Cas d'un état discret couplé à un continuum d'états

Revenons au cas où \hat{H}_1 est constant. On veut calculer la probabilité par unité de temps que le système quitte l'état $|i\rangle$ pour aller vers un continuum d'états. On considère le cas d'un grand nombre d'états et on passe ensuite à la limite continue.



$$P_i = \sum_{|f\rangle} \frac{1}{\hbar^2} |\langle f | \hat{H}_1 | i \rangle|^2 y(\omega_0, t)$$

Pour passer à la limite d'un spectre continu, on peut introduire la densité d'états ρ . Les états finaux sont caractérisés par leur énergie E_f et éventuellement d'autres paramètres Ω (direction, ...)

6.3.1 Règle d'or de Fermi

On s'intéresse au cas où $|\langle f | \hat{H}_1 | i \rangle|^2$ est indépendant de Ω . On peut alors remplacer la somme sur les états par une intégrale :

$$\sum_{|f\rangle} \rightarrow \int \rho(E_f) dE_f$$

La probabilité de quitter l'état $|i\rangle$ est alors donnée par :

$$P_i = \frac{1}{\hbar^2} \int |\langle f | \hat{H}_1 | i \rangle|^2 \rho(E_f) y\left(\frac{E_f - E_i}{\hbar}, t\right) dE_f$$

$y(\omega, t)$ est une fonction piquée de ω , de largeur $\frac{1}{t}$. Comme fonction de E_f , elle est piquée autour de E_i avec la largeur $\frac{\hbar}{t}$. Et on a de plus :

$$y\left(\frac{E_f - E_i}{\hbar}, t\right) \underset{t \rightarrow \infty}{\sim} 2\pi t \hbar \delta(E_f - E_i)$$

On en déduit alors la **règle d'or de Fermi** :

$$P_i = \frac{2\pi}{\hbar} \left\{ \rho(E_f) |\langle f | \hat{H}_1 | i \rangle|^2 \right\}_{E_f=E_i} t \quad (43)$$

Elle permet de calculer un taux de transition vers le continuum :

$$\Gamma = \frac{P_i}{t} \quad (44)$$

Conditions de validité :

- $y \rightarrow \delta$ valable si $\rho(E_f) |\langle f | \hat{H}_1 | i \rangle|^2$ comme fonction de E_f varie peu sur une largeur $\frac{\hbar}{t}$ donc t doit être assez grand.
- $P_i \ll 1$ impose que t doit être "assez court"

Cas où $|\langle f | \hat{H}_1 | i \rangle|$ dépend de Ω :

C'est par exemple le cas pour l'émission spontanée, la diffusion et Ω correspond alors à une direction. $\Omega \in \mathbb{R}^3$ et les états associés sont alors :

$$|f_{\vec{k}}\rangle = \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{\sqrt{V}}$$

dans une boîte avec conditions aux limites périodiques.

En raisonnant comme dans le cas précédent, on obtient :

$$P_i = \frac{1}{\hbar^2} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\Omega \int k_f^2 dk_f |\langle f, \Omega | \hat{H}_1 | i \rangle|^2 y \left(\frac{E_f - E_i}{\hbar}, t \right)$$

On peut permuter les intégrales :

$$P_i = \frac{1}{\hbar^2} \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int k_f^2 dk_f \int \frac{d\Omega}{4\pi} |\langle f, \Omega | \hat{H}_1 | i \rangle|^2 y \left(\frac{E_f - E_i}{\hbar}, t \right)$$

On effectue alors le changement de variable $k_f \rightarrow E_f$:

$$P_i = \frac{1}{\hbar^2} \int \rho(E_f) dE_f \int \frac{d\Omega}{4\pi} |\langle f, \Omega | \hat{H}_1 | i \rangle|^2 y \left(\frac{E_f - E_i}{\hbar}, t \right)$$

Or $\int \frac{d\Omega}{4\pi} |\langle f, \Omega | \hat{H}_1 | i \rangle|^2$ est indépendant de Ω donc on en déduit :

$$P_i = \frac{2\pi}{\hbar} \left\{ \rho(E_f) \int \frac{d\Omega}{4\pi} |\langle f, \Omega | \hat{H}_1 | i \rangle|^2 \right\}_{E_f=E_i} t \quad (45)$$

Cas où l'on s'intéresse à un petit domaine $d\Omega$ des états du continuum :

On considère un petit domaine $d\Omega$ autour de $\bar{\Omega}$:

$$\int_{d\Omega} \frac{d\Omega'}{4\pi} |\langle f, \Omega' | \hat{H}_1 | i \rangle|^2 = |\langle f, \bar{\Omega} | \hat{H}_1 | i \rangle|^2 \frac{d\Omega}{4\pi}$$

NB : dans cette formulation de la règle d'or de Fermi, on introduit une densité d'états $\rho(E)$ dans une boîte fictive de volume V et $\rho(E) \propto V$. Le résultat final est indépendant de V car $\langle \hat{H}_1 \rangle \propto \frac{1}{V}$

Énoncé pratique de la règle d'or de Fermi :

On introduit un taux élémentaire de transition entre $|i\rangle$ et $|f\rangle$ du continuum :

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{H}_1 | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (46)$$

à intégrer sur le domaine d'états finaux considérés.

NB : cette expression ne fait pas intervenir de densité d'états, ni de boîte fictive.

Exemple : $|f\rangle = |f_{\vec{k}}\rangle$ avec $\vec{k} \in \mathbb{R}^3$

On intègre (46) directement sur $d^3\vec{k}$ sur un domaine :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \text{ et } \delta(E_f - E_i) = \frac{\delta(k - k_i)}{\hbar^2 k_i / m}$$

Et on utilise les états du continuum :

$$\langle x | \vec{k} \rangle = \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{(2\pi)^{3/2}}$$

avec $\langle \vec{k} | \vec{k}' \rangle = \delta(\vec{k} - \vec{k}')$

6.3.2 Conditions de validité

On considère le taux de transition vers un domaine \mathcal{D} d'un continuum donné par la règle d'or de Fermi

$$\Gamma_i(E) = \frac{P_{i \rightarrow \mathcal{D}}}{t} = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{\mathcal{D}} d^3\vec{k} |\langle \vec{k} | \hat{H}_1 | i \rangle|^2 \delta(E_k - E_i)$$

On peut aussi exprimer la probabilité de transition de la façon suivante :

$$\begin{aligned} P_{i \rightarrow \mathcal{D}} &= \int dE \frac{1}{\hbar^2} \int_{\mathcal{D}} d^3\vec{k} |\langle \vec{k} | \hat{H}_1 | i \rangle|^2 y\left(\frac{E - E_i}{\hbar}, t\right) \delta(E_k - E_i) \\ &= \int dE \frac{\Gamma_i(E)}{2\pi\hbar} y\left(\frac{E - E_i}{\hbar}, t\right) \end{aligned}$$

La fonction $y\left(\frac{E - E_i}{\hbar}, t\right)$ est étroite, de largeur $\delta E \sim \frac{\hbar}{t}$ autour de E_i .

Or on doit avoir $t \leq \frac{1}{\Gamma_i(E_i)}$. Donc la largeur minimale est $\delta E \sim \hbar\Gamma_i(E_i)$.

On en déduit que Γ_i doit varier peu autour de E_i sur δE donc :

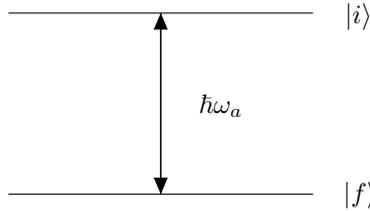
$$\frac{|\Gamma_i(E_i \pm \hbar\Gamma_i(E_i)) - \Gamma_i(E_i)|}{\Gamma_i(E_i)} \ll 1$$

On en déduit alors la condition pour qu'il y ait des temps pour lesquels $\Gamma_i(E_i) = \frac{P_{i \rightarrow \mathcal{D}}}{t}$:

$$\boxed{\hbar \left. \frac{d\Gamma_i}{dE} \right|_{E_i} \ll 1} \quad (47)$$

Exemple : Émission spontanée :

On considère un système à deux niveaux séparés de $\hbar\omega_a$.



On considère le couplage du champ extérieur avec le dipôle formé par l'électron de valence d'un atome monovalent. Ce dipôle est représenté par l'opérateur $\vec{D} = q\vec{r}$ où \vec{r} est l'opérateur position de l'électron de valence. Le calcul du taux de transition donne :

$$\Gamma = \frac{\omega_a^3}{3\pi\epsilon_0\hbar c^3} |\langle i | q\hat{r} | f \rangle|^2$$

On note $E_a = \hbar\omega_a$, on a alors $\hbar\Gamma(E) \propto E_a^3$ donc :

$$\frac{d\hbar\Gamma(E)}{dE} = 3 \frac{\hbar\Gamma(E)}{E} = 3 \frac{\Gamma}{E/\hbar} = 3 \frac{\Gamma}{\omega}$$

Or on peut écrire : $\Gamma = \frac{4}{3} \frac{e^2}{\hbar c^3} a_0^2 \omega_a^3$ (car $\hbar\omega_a \approx E_0 \approx \frac{1}{2} \frac{e^2}{a_0}$) donc :

$$3 \frac{\Gamma}{\omega_a} \sim \frac{e^2}{\hbar^3 c^3} (2\hbar\omega_a a_0)^2 = \left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^3 = \alpha^3 \ll 1$$

Où $\alpha \approx 1/137$ est la constante de structure fine.

6.4 Couplage entre deux états discrets

Nous allons étudier le couplage entre deux états discrets que l'on peut résoudre exactement et comparer le résultat à l'approche perturbative.

6.4.1 Oscillations de Rabi

On considère un système à deux états ($|+\rangle$ et $|-\rangle$) avec un couplage \hat{H}_1 donné par :

$$\langle +|\hat{H}_1|-\rangle = \frac{\hbar\omega_1}{2} e^{-i\omega t}$$

Calculons alors la probabilité de transition de l'état $|-\rangle$ d'énergie $-\frac{\hbar\omega_0}{2}$ et l'état $|+\rangle$ d'énergie $\frac{\hbar\omega_0}{2}$. Dans la base ($|+\rangle$, $|-\rangle$), le hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \omega_0 & \omega_1 e^{-i\omega t} \\ \omega_1 e^{i\omega t} & -\omega_0 \end{pmatrix}$$

On note $|\psi(t)\rangle = a_+|+\rangle + a_-|-\rangle$, solution de l'équation de Schrödinger $i\hbar\partial_t|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle$ On a alors :

$$\begin{cases} i\dot{a}_+ &= \frac{\omega_0}{2}a_+ + \frac{\omega_1}{2}e^{-i\omega t}a_- \\ i\dot{a}_- &= -\frac{\omega_0}{2}a_- + \frac{\omega_1}{2}e^{i\omega t}a_+ \end{cases}$$

Notons alors $b_+ = e^{i\omega t/2}a_+$ et $b_- = e^{-i\omega t/2}a_-$, le système précédent se réécrit :

$$\begin{cases} i\dot{b}_+ &= \frac{\omega_0 - \omega}{2}b_+ + \frac{\omega_1}{2}b_- \\ i\dot{b}_- &= \frac{\omega - \omega_0}{2}b_- + \frac{\omega_1}{2}b_+ \end{cases}$$

En redérivant les équations précédentes et en les combinant, on obtient alors la même équation pour b_{\pm} :

$$\ddot{b}_{\pm} + \left(\frac{\Omega}{2}\right)^2 b_{\pm} = 0 \text{ avec } \Omega^2 = (\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2$$

On a de plus les conditions initiales suivantes :

$$\begin{cases} b_+(0) = 0 \\ b_-(0) = 1 \end{cases} \text{ et } \begin{cases} \dot{b}_+(0) = -i\frac{\omega_1}{2} \\ \dot{b}_-(0) = i\frac{\omega_0 - \omega}{2} \end{cases}$$

On en déduit alors les expressions de b_{\pm} :

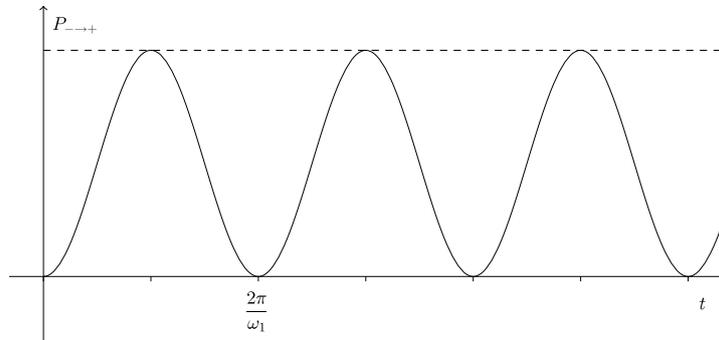
$$b_+(t) = -i\frac{\omega_1}{2} \sin \frac{\Omega t}{2} \text{ et } b_-(t) = \cos \frac{\Omega t}{2} + i\frac{\omega_0 - \omega}{\Omega} \sin \frac{\Omega t}{2}$$

On obtient la probabilité de transition $P_{-\rightarrow+} = |a_+|^2 = |b_+|^2$:

$$\boxed{P_{-\rightarrow+} = \frac{\omega_1^2}{\Omega^2} \sin^2 \frac{\Omega t}{2}} \quad (48)$$

Oscillations de Rabi à résonance :

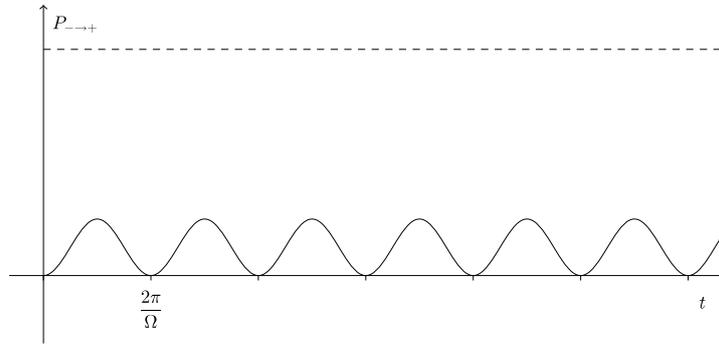
On se place à $\omega = \omega_0$ donc $\Omega = \omega_1$.



A certains instants, on a une probabilité égale à un d'avoir une transition.

Oscillations de Rabi hors résonance :

On se place loin de la résonance : $|\omega_0 - \omega| \gg \omega_1 \Rightarrow \Omega \gg \omega_1$



L'amplitude des oscillations est beaucoup plus faible qu'à résonance et leur fréquence est plus élevée.

6.4.2 Comparaisons entre la solution exacte et la solution perturbative

On a $\langle f | \hat{H}_1 | i \rangle = \frac{\hbar\omega_1}{2} e^{-i\omega t}$, or au premier ordre, on a :

$$P_{i \rightarrow f}^{(1)} = \frac{|\langle f | \hat{H}_1 | i \rangle|^2 \sin^2\left(\frac{(\omega - \omega_0)t}{2}\right)}{\hbar^2 (\frac{\omega - \omega_0}{2})^2}$$

On en déduit alors la probabilité de transition au premier ordre :

$$P_{- \rightarrow +}^{(1)} = \frac{\omega_1^2}{(\omega - \omega_0)^2} \sin^2\left(\frac{(\omega - \omega_0)t}{2}\right) \quad (49)$$

Les résultats sont proches si :

- hors résonance, $|\omega_0 - \omega| \approx \Omega \gg \omega_1$ et alors $P_{- \rightarrow +}^{\text{exact}} \approx P_{- \rightarrow +}^{(1)} \forall t$.
- à résonance, aux temps courts : $\frac{\Omega t}{2} \ll 1$ donc $\Omega \approx \omega_1$ et alors $P_{- \rightarrow +}^{\text{exact}} \approx \left(\frac{\omega_1 t}{2}\right)^2 \approx P_{- \rightarrow +}^{(1)}$

6.5 Spin $\frac{1}{2}$ dans un champ magnétique tournant

Les électrons, protons, neutrons, ... ont un spin $\frac{1}{2}$ et un moment magnétique associé $\vec{\mu}$:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{S} \text{ avec } \gamma = g \frac{q}{2m} \text{ le rapport gyromagnétique}$$

Pour les particules citées ci-dessus, les rapports gyromagnétiques sont :

$$\gamma_e \approx -\frac{|q|}{m_e} ; \gamma_p \approx 2,79 \frac{|q|}{m_e} ; \gamma_n \approx -1,91 \frac{|q|}{m_e}$$

On rappelle que pour un spin $\frac{1}{2}$, l'opérateur de spin est donné par $\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}$ avec les matrices de Pauli :

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} ; \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} ; \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (50)$$

On rappelle également la propriété $[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar \hat{S}_z$.

Notons $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ la base des états propres de \hat{S}_z . Dans un champ magnétique $\vec{B} = B_0 \vec{e}_z$, l'énergie potentielle du spin s'écrit :

$$\hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\hat{\mu}_z B_0 \quad (51)$$

Le spin précesse autour de l'axe z à la fréquence de Larmor $\omega_0 = -\gamma B_0$:

$$\frac{d\langle \vec{\mu} \rangle}{dt} = \gamma (\langle \vec{\mu} \rangle \wedge \vec{B})$$

On rajoute alors un champ tournant dans le plan xy :

$$\vec{B}_1 = B_1 (\cos \omega t \vec{e}_x + \sin \omega t \vec{e}_y)$$

On introduit alors la pulsation $\omega_1 = -\gamma B_1$. Le hamiltonien s'écrit :

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 &= \frac{\hbar\omega_0}{2} \hat{\sigma}_z + \frac{\hbar\omega_1}{2} [\cos \omega t (|+\rangle\langle -| + |-\rangle\langle +|) - i \sin \omega t (|+\rangle\langle -| - |-\rangle\langle +|)] \\ &= \frac{\hbar\omega_0}{2} \hat{\sigma}_z + \frac{\hbar\omega_1}{2} [|+\rangle\langle -| e^{-i\omega t} + |-\rangle\langle +| e^{i\omega t}] \end{aligned}$$

C'est le même hamiltonien que celui que nous avons considéré précédemment, on obtient donc des oscillations de Rabi.

6.6 Atome à deux niveaux dans un champ lumineux

On considère un champ électrique $\vec{E}(\vec{r}, t) = \mathcal{E}_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \vec{e}$. On cherche les probabilités d'absorption et d'émission induite.

On considère un atome monovalent. On introduit le moment dipolaire $\vec{D} = q\vec{r}$. On note \vec{R}_0 la position de l'atome et \vec{r} la position de l'électron par rapport au noyau. L'interaction dipolaire électrique s'écrit alors :

$$\boxed{\hat{H}_1 = -\vec{D} \cdot \vec{E}(\vec{R}_0, t)} \quad (52)$$

Où l'on a considéré le champ au centre de l'atome car $\lambda \geq 10^3 \langle r \rangle$ et donc $kr \ll 1$.

\hat{H}_1 est le terme dominant de l'interaction d'un champ électromagnétique avec la distribution de charges et de courant de l'atome (premier terme du développement multipolaire).

Absorption : l'électron passe d'un état $|i\rangle = |1\rangle$ à un état d'énergie supérieure $|f\rangle = |2\rangle$. On note $\hbar\omega_0 = E_f - E_i = E_2 - E_1$. On prend $\vec{R}_0 = 0$.

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 &= -\vec{D} \cdot \vec{E} \text{ où } \vec{D} = q\vec{r} \text{ et } \vec{E} = \mathcal{E}_0 \cos(\omega t) \vec{e} \\ \Rightarrow \hat{H}_1 &= -\frac{q\mathcal{E}_0}{2} \hat{r} \cdot \vec{e} (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}) \end{aligned}$$

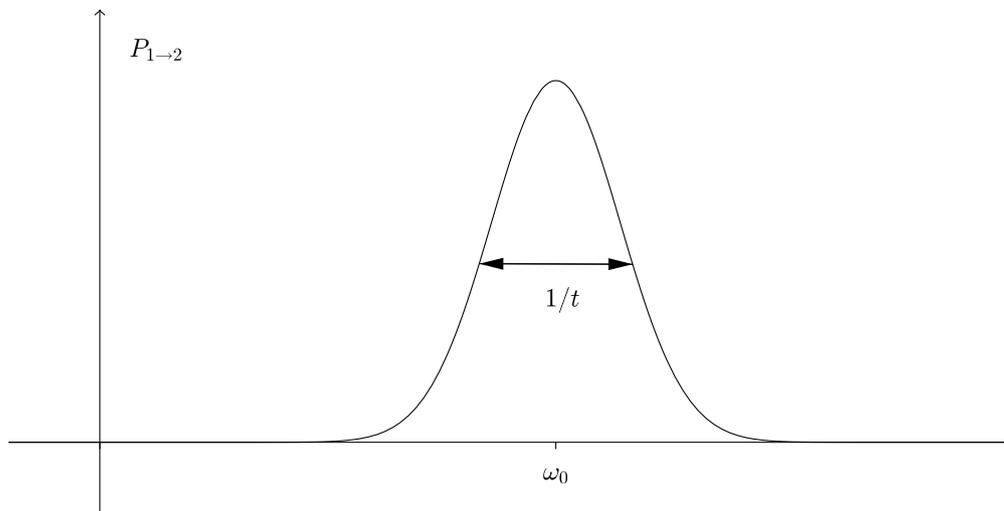
Au premier ordre, on a donc :

$$\gamma_1^{(1)}(t) = \frac{1}{\hbar} \frac{q\mathcal{E}_0}{2} \langle 2 | \hat{r} \cdot \vec{e} | 1 \rangle \left(\underbrace{\frac{e^{i(\omega_0 - \omega)t} - 1}{\omega_0 - \omega}}_{(1)} + \underbrace{\frac{e^{i(\omega_0 + \omega)t} - 1}{\omega_0 + \omega}}_{(2)} \right)$$

Il y a résonance pour $\omega \approx \omega_0$ et alors (1) $\propto t$ et (2) $\propto \frac{1}{\omega_0} = \frac{T_0}{2\pi}$ avec $T_0 \sim 10^{-15}$ dans le visible. Pour $t \gg T_0$:

$$\boxed{P_{1 \rightarrow 2}(t) \approx \frac{q^2 \mathcal{E}_0^2}{4\hbar^2} |\langle 2 | \hat{r} \cdot \vec{e} | 1 \rangle|^2 y(\omega - \omega_0, t)} \quad (53)$$

La probabilité d'absorption varie de façon résonante autour de $\omega = \omega_0$ avec une largeur de l'ordre de $\frac{1}{t}$:



NB : Ce résultat est valable pour :

- $|\gamma_1^{(0)}| \ll 1$
- $t \ll \tau$ temps caractéristique de l'émission spontanée qui donne une largeur naturelle à la raie.
- $t \gg T_0$

Émission induite : l'électron passe d'un état $|i\rangle = |2\rangle$ vers un état d'énergie plus faible $|f\rangle = |1\rangle$. On a alors $\hbar\omega_0 = E_1 - E_2 < 0$ c'est donc le deuxième terme qui peut être résonnant pour $\omega \approx -\omega_0$ et on arrive aux mêmes conclusions.

6.7 Transitions de dipôle électrique et règles de sélection

L'élément de matrice $\langle f | \hat{H}_1 | i \rangle$ qui intervient dans la règle d'or de Fermi peut être nul, ce qui interdit alors la transition de $|i\rangle$ vers $|f\rangle$. On obtient alors des règles de sélection sur les transitions.

Exemple : on considère les transitions dipolaires électriques d'un atome monovalent soumis à une onde électromagnétique. Le hamiltonien d'interaction s'écrit :

$$\hat{H}_1 = -\hat{D} \cdot \vec{E} \text{ avec } \hat{D} = q\hat{r} \text{ et } \vec{E} = \mathcal{E}_0 \vec{e} \cos(\omega t)$$

Notons $|1\rangle$ et $|2\rangle$ des états propres de l'hamiltonien non perturbé \hat{H}_0 . On est amené à calculer des éléments de matrice du type $\langle 2 | \hat{r} \cdot \vec{e} | 1 \rangle$.

6.7.1 Atome à un électron sans spin

Les fonctions d'onde des états propres non perturbés d'un atome hydrogénéoÛde sont données par :

$$u_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \frac{y_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (54)$$

Avec $n \in \mathbb{N}^*$, $0 \leq l \leq n-1$ et $-l \leq m \leq l$. Les énergies propres associées sont $E_n = \frac{E_0}{n^2}$. Les fonctions Y_{lm} sont les harmoniques sphériques qui vérifient :

$$\hat{L}^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm} \quad \text{et} \quad \hat{L}_z Y_{lm} = m\hbar Y_{lm} \quad (55)$$

Avec $\hat{L} = \hat{r} \wedge \hat{p}$ l'opérateur moment cinétique orbital. On sait de plus que $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$. On peut alors en déduire la dépendance en φ des Y_{lm} :

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = F(\theta) e^{im\varphi}$$

L'expression complète des harmoniques sphériques fait intervenir les polynômes de Legendre $P_l^{|m|}$ qui vérifient les propriétés suivantes :

- relation de récurrence : $x P_l^{|m|}(x) = \alpha_l^{|m|} P_{l-1}^{|m|}(x) + \beta_l^{|m|} P_{l+1}^{|m|}(x)$
- orthogonalité : $\int_{-1}^1 P_l^{|m|}(x) P_{l'}^{|m|}(x) dx = \gamma_l^{|m|} \delta_{ll'}$

Les harmoniques sphériques s'écrivent alors :

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \mathcal{N}_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (56)$$

On veut alors calculer des éléments de matrice du type $\langle n_2, l_2, m_2 | \hat{r} | n_1, l_1, m_1 \rangle$.
Exprimons les coordonnées cartésiennes en fonction des coordonnées sphériques :

$$\begin{cases} z = r \cos \theta \\ x \pm iy = r \sin \theta e^{\pm im\varphi} \end{cases}$$

Et de plus, on a la relation :

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m'-m)\varphi} d\varphi = 2\pi \delta_{mm'}$$

Calculons par exemple l'élément de matrice faisant intervenir l'opérateur $\hat{z} = r \cos \theta$:

$$\langle n_2, l_2, m_2 | \hat{z} | n_1, l_1, m_1 \rangle = \mathcal{N} \int_0^\infty y_{n_2 l_2}^* r y_{n_1 l_1} dr \int_{-1}^1 x P_{l_2}^{|m_2|}(x) P_{l_1}^{|m_1|}(x) dx \int_0^{2\pi} e^{i(m_2 - m_1)\varphi} d\varphi$$

En utilisant la relation de récurrence des polynômes de Legendre et leur orthogonalité, on en déduit :

$$\langle n_2, l_2, m_2 | \hat{z} | n_1, l_1, m_1 \rangle = \delta_{m_1 m_2} (A \delta_{l_1, l_2+1} + B \delta_{l_1, l_2-1})$$

On procède de même pour \hat{x} et \hat{y} et on en déduit que les seuls éléments de matrice non nuls sont :

$$\langle n', l \pm 1, m | \hat{z} | n, l, m \rangle ; \langle n', l \pm 1, m \pm 1 | \hat{x} | n, l, m \rangle \text{ et } \langle n', l \pm 1, m \pm 1 | \hat{y} | n, l, m \rangle \quad (57)$$

On obtient alors les **règles de sélection** qui donnent les transitions possibles :

$$\boxed{\Delta m = 0, \pm 1} \text{ et } \boxed{\Delta l = \pm 1} \quad (58)$$

6.7.2 En présence de couplage spin-orbite

On introduit le spin de l'électron qui donne un nouveau terme dans le hamiltonien : le couplage spin-orbite donné par

$$\hat{W}_{SO} = \frac{e^2}{2m^2c^2} \frac{\hat{L} \cdot \hat{S}}{r^3} = \xi(r) \hat{L} \cdot \hat{S} \text{ avec } e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (59)$$

On considère alors le moment cinétique total $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$. Le bon ECOC est alors $\hat{H}, \hat{J}^2, \hat{J}_z, \hat{L}^2, \hat{S}^2$.

On considère un électron, donc $s = \frac{1}{2}$, et on note $|n, l, j, m_j\rangle$ les états propres de $\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\hat{r})$. On peut réécrire le terme de couplage spin-orbite sous la forme :

$$\hat{W}_{SO} = \xi(r) \frac{\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2}{2} \quad (60)$$

Rappel : composition de moments cinétiques : $\hat{J} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2$

On note $\{|\alpha, j_1, j_2, m_1, m_2\rangle\}$ les vecteurs propres de $\hat{A}, \hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_{2z}$: base non couplée. Dans chaque sous-espace de dimension $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ où α, j_1 et j_2 sont fixés on exprime les vecteurs propres de \hat{J}^2 et \hat{J}_z : c'est la base couplée. On peut exprimer les nouveaux vecteurs de base en fonction des anciens :

$$|\alpha, j_1, j_2, j, m_j\rangle = \sum_{m_1, m_2} |\alpha, j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j, m_j\rangle \quad (61)$$

Avec $\langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j, m_j\rangle$ les **coefficients de Clebsh-Gordan** qui vérifient :

$$\langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j, m_j\rangle \neq 0 \Leftrightarrow m_1 + m_2 = m_j \text{ et } |j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2 \quad (62)$$

Pour trouver les nouvelles règles de sélection, nous allons utiliser un résultat général, le théorème de Wigner-Eckart, qui donne les éléments de matrice d'un opérateur vectoriel dans une base "standard" (base des états propres du moment cinétique total).

• On définit un **opérateur vectoriel** \hat{V} comme un opérateur qui vérifie les relations de commutations suivantes :

$$[\hat{J}_x, \hat{V}_y] = i\hbar \hat{V}_z ; \quad [\hat{J}_y, \hat{V}_z] = i\hbar \hat{V}_x ; \quad [\hat{J}_z, \hat{V}_x] = i\hbar \hat{V}_y \quad (63)$$

Exemples : $\hat{r}, \hat{p}, \hat{S}, \hat{L}$ et \hat{J} sont des opérateurs vectoriels.

• Introduisons les opérateurs :

$$\hat{V}_{+1} = -\frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{V}_x + i\hat{V}_y) ; \quad \hat{V}_0 = \hat{V}_z ; \quad \hat{V}_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{V}_x - i\hat{V}_y)$$

On a alors le **théorème de Wigner-Eckart** :

$$\langle \alpha', j', m'_j | \hat{V}_m | \alpha, j, m_j\rangle = \langle \alpha', j' || V || \alpha, j\rangle \langle j, 1; m_j, m | j', m'_j\rangle \quad (64)$$

- $\langle \alpha', j' || V || \alpha, j\rangle$ est l'élément de matrice réduit. Il est indépendant de m , de m_j et m'_j
- $\langle j, 1; m_j, m | j', m'_j\rangle$ est un coefficient de Clebsh-Gordan indépendant de l'opérateur considéré

Utilisons alors ces résultats pour déterminer les règles de sélection du dipôle électrique. On considère l'opérateur vectoriel \hat{r} . On introduit :

$$\hat{r}_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{x} + i\hat{y}) ; \quad \hat{r}_0 = \hat{z} ; \quad \hat{r}_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{x} - i\hat{y})$$

Notons les polarisations circulaires de la lumière :

$$\vec{e}_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{e}_x + i\vec{e}_y) ; \quad \vec{e}_0 = \vec{e}_z ; \quad \vec{e}_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{e}_x - i\vec{e}_y)$$

On a $\vec{e}_m \cdot \hat{r} = \hat{r}_m$. Notons alors une polarisation $\vec{e} = \epsilon_+ \vec{e}_1 + \epsilon_- \vec{e}_{-1} + \epsilon_0 \vec{e}_0$, on a donc :

$$\vec{e} \cdot \hat{r} = \epsilon_+ \hat{r}_1 + \epsilon_- \hat{r}_{-1} + \epsilon_0 \hat{r}_0$$

Le théorème de Wigner-Eckart donne alors :

$$\langle n', l', j', m'_j | \vec{e} \cdot \hat{r} | n, l, j, m_j\rangle = \langle n' l' j' || \hat{r} || n l j\rangle [\epsilon_0 \langle j, 1; m_j, 0 | j', m'_j\rangle + \epsilon_+ \langle j, 1; m_j, 1 | j', m'_j\rangle + \epsilon_- \langle j, 1; m_j, -1 | j', m'_j\rangle]$$

Ce terme est non nul dans les cas suivants :

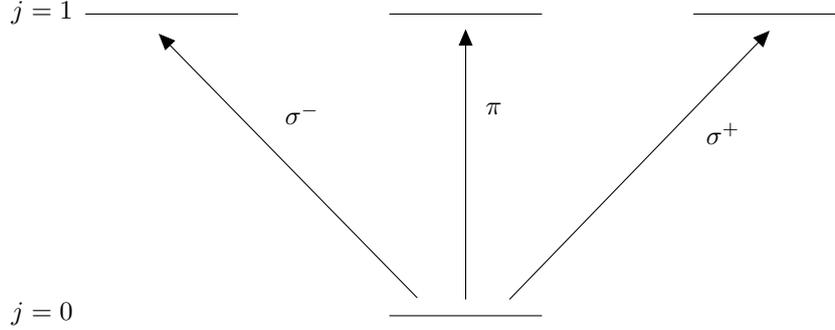
- Lumière ϵ_0 : polarisation π . On a donc $m_j = m'_j$
- Lumière ϵ_{\pm} : polarisation σ^+ ou σ^- . On a $m_j = m'_j \pm 1$.

On en déduit $\Delta m_j = 0, \pm 1$

Et on doit aussi avoir $|j - 1| \leq j' \leq j + 1$ donc $\Delta j = 0, \pm 1$.

On obtient donc les **règles de sélection** :

$$\boxed{\Delta l = \pm 1} \quad \boxed{\Delta j = 0, \pm 1} \quad \boxed{\Delta m_j = 0, \pm 1} \quad (65)$$



6.7.3 Clivage Zeeman du doublet jaune du sodium

Pour voir expérimentalement les transitions avec $\Delta m_j = 0, \pm 1$, il faut appliquer un champ magnétique extérieur. Le hamiltonien s'écrit alors :

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\hat{r}) + \xi(r)\hat{S} \cdot \hat{L}}_{\hat{H}_0} + \underbrace{\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{B} \cdot (\hat{L} + 2\hat{S})}_{\hat{H}_B}$$

Où l'on a introduit le magnéton de Bohr $\mu_B = \frac{q\hbar}{2m}$. Nous allons traiter \hat{H}_B comme une perturbation. Introduisons les états propres de \hat{H}_0 :

$$\hat{H}_0 |n, l, j, m_j\rangle = E_{nl}^0 |n, l, j, m_j\rangle$$

On considère un champ $\vec{B} = B_0 \vec{e}_z$ donc $\hat{H}_1 = \frac{\mu_B}{\hbar} B_0 (\hat{J}_z + \hat{S}_z)$

Au premier ordre, le décalage en énergie est :

$$E_{n,l,j,m_j}^{(1)} = \frac{\mu_B B_0}{\hbar} \left(m_j \hbar + \langle n, l, j, m_j | \hat{S}_z | n, l, j, m_j \rangle \right)$$

Le théorème de Wigner-Eckart donne :

$$\langle n, l, j, m_j | \hat{S}_k | n, l, j, m_j \rangle = \tau \langle n, l, j, m_j | \hat{J}_k | n, l, j, m_j \rangle$$

On en déduit que les restrictions des opérateurs vectoriels au sous-espace j fixé sont **proportionnelles**.

Pour calculer τ , introduisons \hat{P}_j le projecteur sur le sous-espace à j fixé. On a :

$$\hat{P}_j \hat{S} \hat{P}_j = \tau \hat{P}_j \hat{J} \hat{P}_j$$

On a aussi $[\hat{J}, \hat{P}_j] = 0$ donc en prenant le produit scalaire avec \hat{J} on obtient :

$$\hat{P}_j \hat{S} \cdot \hat{J} \hat{P}_j = \tau \hat{P}_j \hat{J}^2 \hat{P}_j$$

De plus $\hat{L}^2 = (\hat{J} - \hat{S})^2 = \hat{J}^2 + \hat{S}^2 - 2\hat{J} \cdot \hat{S}$ donc $\hat{J} \cdot \hat{S} = \frac{1}{2} (\hat{J}^2 + \hat{S}^2 - \hat{L}^2)$ On en déduit donc :

$$\frac{1}{2} \left(j(j+1) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) - l(l+1) \right) = \tau j(j+1)$$

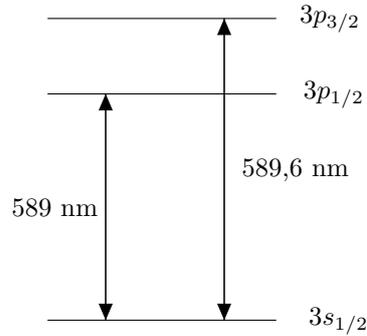
On peut alors exprimer la correction en énergie au premier ordre :

$$E^{(1)} = \frac{\mu_B B_0}{\hbar} \hbar m_j \underbrace{\left(1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + 3/4}{2j(j+1)} \right)}_g$$

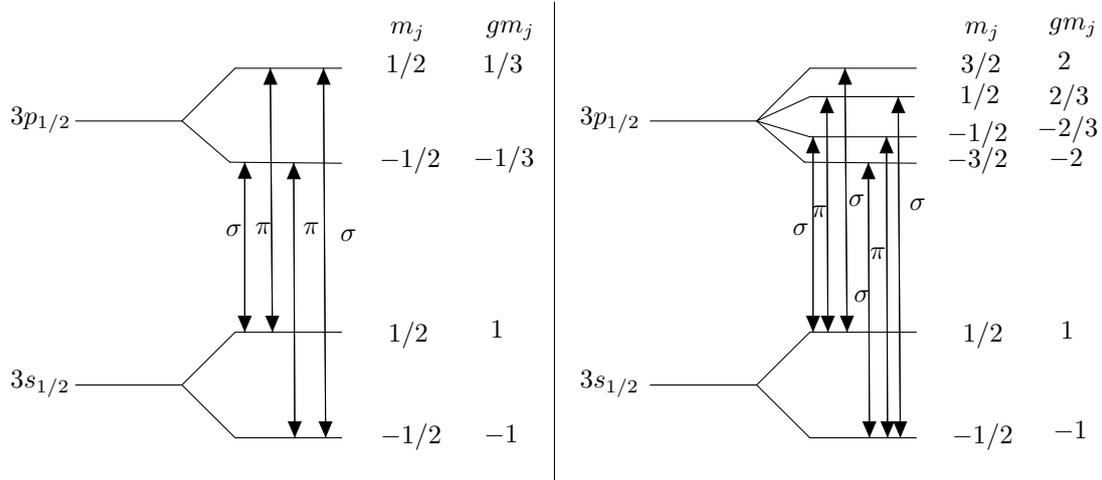
Où g est le **facteur de Landé**.

Le doublet jaune du sodium correspond à des transitions entre les états $3s$ à $l = 0$ et $3p$ à $l = 1$.

- En champ nul, on a une différence d'énergie entre les états $3p_{1/2}$ et $3p_{3/2}$ à cause de l'interaction spin-orbite.



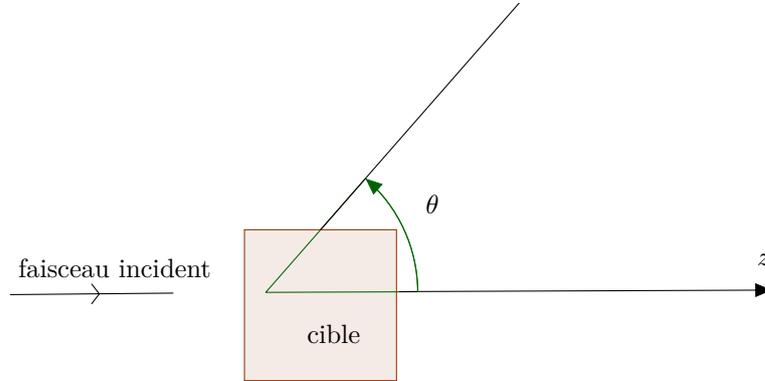
- En champ non nul mais faible (pour utiliser le résultat du calcul perturbatif) :



7 Théorie de la diffusion

7.1 Amplitude de diffusion et section efficace

On envoie un faisceau de particules sur une cible. On mesure l'énergie et la direction des particules diffusées. Le but est d'étudier les interactions entre les particules incidentes et celles de la cible. On ne considère que des collisions élastiques : la quantité de mouvement des particules est conservée en norme. Nous allons caractériser la collision par une **amplitude** et une **section efficace** de diffusion.



La diffusion se fait par un potentiel d'interaction V qui a un rayon d'action r_0 . On définit le flux incident F_i comme le nombre de particules incidentes par unité de temps et de surface. On note dn le nombre de particules détectées dans $d\Omega$ par unité de temps. dn est proportionnel au flux incident F_i et à l'angle solide du détecteur $d\Omega$:

$$\boxed{dn = \sigma(\theta, \varphi) F_i d\Omega} \quad (66)$$

Où le coefficient de proportionnalité $\sigma(\theta, \varphi)$ est la **section efficace différentielle** de diffusion, qui a les dimensions d'une surface.

On introduit aussi la **section efficace totale** de diffusion :

$$\sigma_T = \int \sigma(\theta, \varphi) d\Omega \quad (67)$$

On cherche alors une expression microscopique de ces sections efficaces. Considérons la collision d'une particule incidente avec une particule cible. Il faut résoudre une équation de Schrödinger à deux corps qui interagissent avec un potentiel V de courte portée :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_2} + V(\hat{r}_1 - \hat{r}_2) \quad (68)$$

Pour résoudre ce problème, on introduit les variables du mouvement relatif et du centre de masse :

$$\begin{cases} \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \\ \vec{p} = \mu(\dot{\vec{r}}_1 - \dot{\vec{r}}_2) \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \vec{R} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2} \\ \vec{p} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 = M \dot{\vec{R}} \end{cases} \quad (69)$$

où l'on a introduit la masse totale $M = m_1 + m_2$ et la masse réduite $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$. Le hamiltonien s'écrit alors :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\hat{r}) + \frac{\hat{P}^2}{2M} \quad (70)$$

Le problème est séparable, on cherche les solutions sous la forme :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi(\vec{r}) e^{i\vec{P} \cdot \vec{R} / \hbar}$$

Avec φ solution de l'équation

$$\left[-\frac{\hbar^2 \Delta}{2\mu} + V(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) = E \varphi(\vec{r})$$

On cherche de plus des états de diffusion, donc $E > 0$. On pose alors :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \quad \text{et} \quad V(\vec{r}) = \frac{\hbar U(\vec{r})}{2\mu}$$

L'équation se réécrit alors :

$$\boxed{[\Delta + k^2 - U(\vec{r})] \varphi = 0} \quad (71)$$

On cherche des solutions de cette équation avec des conditions aux limites qui décrivent un processus de diffusion. Pour une onde plane incidente de vecteur d'onde \vec{k} , des solutions particulières sont les **états stationnaires de diffusion** :

$$v_{\vec{k}}^{\text{diff}} \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + f_{\vec{k}}(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (72)$$

Où $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ correspond à l'onde incidente et $f_{\vec{k}}(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r}$ à l'onde diffusée. $f_{\vec{k}}(\theta, \varphi)$ est l'**amplitude de diffusion** dans la direction (θ, φ) . Calculons la section efficace à partir de l'amplitude de diffusion.

On prend dans la suite $\vec{k} = k\vec{e}_z$. Pour calculer les flux de particules, introduisons les courants de probabilité :

• Onde incidente : la fonction d'onde est $\varphi_i = e^{ikz}$. Le courant de probabilité est alors :

$$\vec{J}_i = \frac{\hbar}{2i\mu} \left[\varphi_i^* \vec{\nabla} \varphi_i + \varphi_i \vec{\nabla} \varphi_i^* \right] = \frac{\hbar k}{\mu} \vec{e}_z$$

On en déduit le flux incident en introduisant une surface $\vec{S}_i = S_i \vec{e}_z$:

$$F_i = \frac{\vec{J}_i \cdot \vec{S}_i}{S_i} = \frac{\hbar k}{\mu}$$

• Onde diffusée : $\varphi_d = f_{\vec{k}}(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r}$. On rappelle l'expression du gradient en coordonnées sphériques :

$$\vec{\nabla} = \frac{\partial}{\partial r} \vec{u}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \vec{u}_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \vec{u}_\varphi$$

On regarde ce qui se passe pour $r \rightarrow \infty$. Le terme dominant du gradient vient donc de la dérivation de l'exponentielle par rapport à r :

$$\vec{J}_d = \frac{\hbar k}{\mu} \frac{1}{r^2} |f_{\vec{k}}(\theta, \varphi)|^2 \vec{u}_r + o\left(\frac{1}{r^2}\right)$$

Le nombre de particules qui traversent la surface $\vec{S} = r^2 d\Omega \vec{u}_r$ s'écrit donc :

$$dn_d = \vec{J}_d \cdot \vec{S} = J_d r^2 d\Omega = \frac{\hbar k}{\mu} |f_{\vec{k}}(\theta, \varphi)|^2$$

On peut alors en déduire la section efficace différentielle $\sigma(\theta, \varphi) = \frac{dn_d}{F_i d\Omega}$:

$$\sigma(\theta, \varphi) = |f_{\vec{k}}(\theta, \varphi)|^2 \quad (73)$$

Dans la suite, nous résoudrons l'équation de Schrödinger $(\Delta + k^2)\varphi = U\varphi$ et calculerons $f_{\vec{k}}$. On introduit la fonction de Green $G(\vec{r})$ solution de

$$(\Delta + k^2)G(\vec{r}) = \delta(\vec{r}) \quad (74)$$

La solution générale s'écrit :

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi_0(\vec{r}) + \int G(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') \varphi(\vec{r}') d^3 r' \quad (75)$$

Avec φ_0 solution de l'équation homogène $(\Delta + k^2)\varphi_0 = 0$. Les fonction

$$G_{\pm}(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ikr}}{r} \quad (76)$$

sont solutions de l'équation (74). Donc la solution générale de l'équation (71) s'écrit :

$$v_{\vec{k}}^{\text{diff}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \int G_+(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') v_{\vec{k}}^{\text{diff}}(\vec{r}') d^3 r' \quad (77)$$

Remarque : Dans cette expression, on a utilisé G_+ pour que $v_{\vec{k}}^{\text{diff}}$ satisfasse aux conditions limites : Soit r_0 la portée du potentiel, on prend $U(r > r_0) = 0$ (portée finie), donc dans l'intégrale r' est limité par $|r'| < r_0$. Pour $r \gg r_0$, on a :

$$|\vec{r}' - \vec{r}| \approx r - \vec{u}_r \cdot \vec{r}'$$

Donc on peut exprimer G_+ en négligeant la phase en $k \frac{r_0^2}{r^2}$:

$$G_+(\vec{r} - \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \approx -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} e^{-ik\vec{u}_r \cdot \vec{r}'}$$

On en déduit alors la forme asymptotique de $v_{\vec{k}}^{\text{diff}}$:

$$v_{\vec{k}}^{\text{diff}}(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} - \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} \int e^{-ik\vec{u}_r \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') v_{\vec{k}}^{\text{diff}}(\vec{r}') d^3 r'$$

C'est la bonne forme asymptotique avec l'amplitude de diffusion :

$$f_{\vec{k}}(\theta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \int e^{-ik\vec{u}_r \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') v_{\vec{k}}^{\text{diff}}(\vec{r}') d^3 r' \quad (78)$$

7.2 Approximation de Born

Notons $\vec{k}_d = k\vec{u}_r$ le vecteur d'onde diffusé et $\vec{k}_i = \vec{k}$ le vecteur d'onde de l'onde incidente. On peut réinjecter l'expression de $v_{\vec{k}}^{\text{diff}}$ dans l'intégrale, et par itération on obtient le **développement de Born** :

$$v_{\vec{k}}^{\text{diff}} = e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \int G_+(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}'} d^3 r' + \int d^3 r' G_+(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') \int d^3 r'' G_+(\vec{r}' - \vec{r}'') U(\vec{r}'') v_{\vec{k}}^{\text{diff}}(\vec{r}'')$$

Si $U(\vec{r})$ est faible, on peut tronquer le développement. En tronquant au premier ordre en U , on obtient l'**approximation de Born** :

$$v_{\vec{k}}^{\text{diff}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \int G_+(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}'} d^3 r' \quad (79)$$

On en déduit l'amplitude de diffusion à l'infini :

$$f_{\vec{k}}^B(\theta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \int e^{-i(\vec{k}_d - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') d^3 r' \quad (80)$$

Avec $\vec{k}_d - \vec{k}_i$ le vecteur d'onde transféré.

On peut alors exprimer la section efficace différentielle en fonction du potentiel V :

$$\sigma^B(\theta, \varphi) = \frac{4\mu^2}{\hbar^4} \frac{1}{16\pi^2} \left| \int e^{-i(\vec{k}_d - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') d^3 r' \right|^2 \quad (81)$$

7.3 Collisions à basse énergie et longueur de diffusion en onde s

Pour un potentiel à portée finie, l'amplitude de diffusion s'écrit :

$$f_{\vec{k}}(\theta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \int e^{-ik\vec{u}_r \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') v_{\vec{k}}^{\text{diff}}(\vec{r}') d^3 r'$$

Avec \vec{u}_r la direction (θ, φ) du vecteur d'onde diffusé. Pour une collision à basse énergie, on a $k r_0 \ll 1$ donc $e^{-ik\vec{u}_r \cdot \vec{r}'} \approx 1$. La dépendance angulaire disparaît de l'amplitude de diffusion. On introduit alors la limite :

$$\lim_{k \rightarrow 0} f_{\vec{k}}(\theta, \varphi) = -a \quad (82)$$

Avec a la **longueur de diffusion en ondes s** . Dans l'approximation de Born, cette longueur s'écrit :

$$a = \frac{1}{4\pi} \int U(\vec{r}) d^3 r = \frac{\mu}{4\pi\hbar^2} \int V(\vec{r}) d^3 r$$

Revenons sur la condition de basse énergie. On a $\frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \sim k_B T$ donc $k \sim \sqrt{\frac{\mu k_B T}{\hbar^2}}$. Or on rappelle l'expression de la longueur d'onde thermique de de Broglie : $\lambda_{dB} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{\mu k_B T}}$, donc $k \sim \frac{1}{\lambda_{dB}}$ donc la condition de basse énergie se réécrit :

$$\lambda_{dB} \gg r_0$$

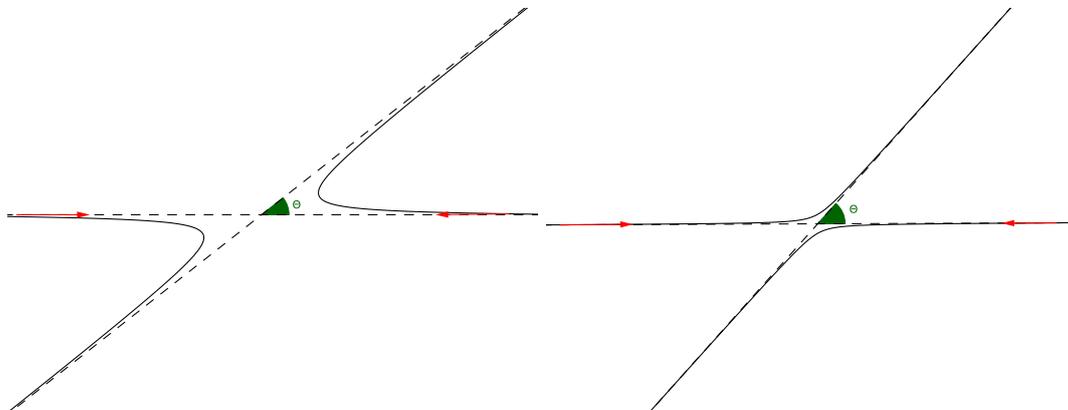
7.4 Collisions entre deux particules identiques

On exprime les positions et impulsions dans le référentiel du centre de masse :

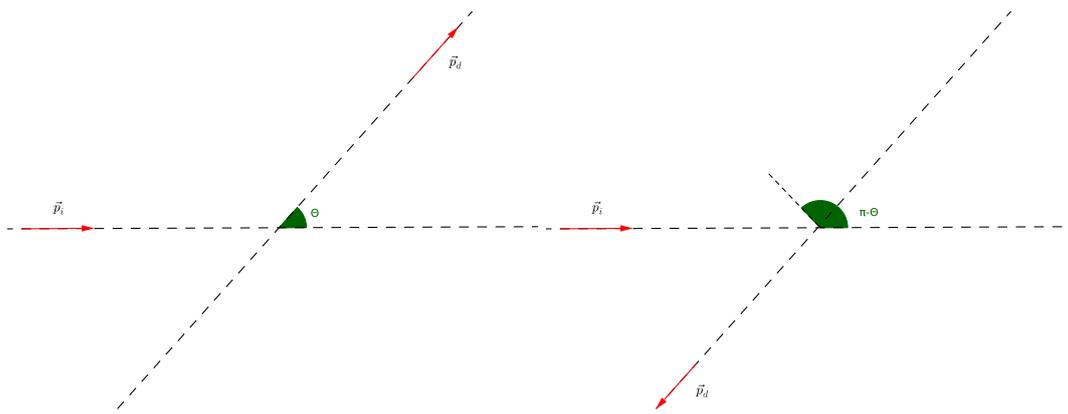
$$\vec{r}_1^{CM} = \frac{\vec{r}_1 - \vec{r}_2}{2} \text{ et } \vec{r}_2^{CM} = \frac{\vec{r}_2 - \vec{r}_1}{2}$$

$$\vec{p}_1^{CM} = m\dot{\vec{r}}_1^{CM} = \frac{m}{2}(\dot{\vec{r}}_1 - \dot{\vec{r}}_2) = \vec{p} \text{ et } \vec{p}_2^{CM} = -\vec{p}$$

Dans le référentiel de centre de masse, les deux situations suivantes sont possibles :



Ce qui donne en mouvement relatif :



Le premier cas correspond à une amplitude de diffusion $f_{\vec{k}}(\theta, \varphi)$ et le deuxième à $f_{\vec{k}}(\pi - \theta, \varphi + \pi)$ car $\theta \in [0, \pi]$ et $\varphi \in [0, 2\pi]$. Si les particules sont indiscernables, ces deux configurations correspondent au même état final.

Notons \hat{P}_{12} l'opérateur de permutation des particules 1 et 2. Soit $\hbar k$ l'impulsion relative initiale : $\vec{k}_1^{CM} = \vec{k}$ et $\vec{k}_2^{CM} = -\vec{k}$. On veut estimer la probabilité qu'après la collision les particules aient les vecteurs d'onde $\vec{k}_1^{CM} = k\vec{n}$ et $\vec{k}_2^{CM} = -k\vec{n}$. Les états doivent être symétriques ou antisymétriques, donc :

$$|i\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 \pm \hat{P}_{12})|\vec{k}, -\vec{k}\rangle$$

$$|f\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 \pm \hat{P}_{12})|k\vec{n}, -k\vec{n}\rangle$$

Notons $\hat{U}(t)$ l'opérateur d'évolution temporelle. Calculons :

$$A = \langle f|\hat{U}(t)|i\rangle = \frac{1}{2}\langle k\vec{n}, -k\vec{n}|(1 \pm \hat{P}_{12})\hat{U}(t)(1 \pm \hat{P}_{12})|\vec{k}, -\vec{k}\rangle$$

Or on a $[\hat{H}, \hat{P}_{12}] = 0$ et $\hat{P}_{12}^2 = \mathbb{1}$ donc $(1 \pm \hat{P}_{12})^2 = 2(1 \pm \hat{P}_{12})$. De plus :

$$(1 \pm \hat{P}_{12})|k\vec{n}, -k\vec{n}\rangle = |k\vec{n}, -k\vec{n}\rangle \pm | -k\vec{n}, k\vec{n}\rangle$$

On a alors :

$$A = \langle k\vec{n}, -k\vec{n}|\hat{U}|\vec{k}, -\vec{k}\rangle \pm \langle -k\vec{n}, k\vec{n}|\hat{U}|\vec{k}, -\vec{k}\rangle$$

Où les $\langle k\vec{n}, -k\vec{n} | \hat{U} | \vec{k}, -\vec{k} \rangle$ sont reliés aux amplitudes de diffusion. On en déduit la probabilité P de détecter une particule dans la direction (θ, φ) :

$$P \propto |f_{\vec{k}}(\theta, \varphi) \pm f_{\vec{k}}(\pi - \theta, \varphi + \pi)|^2$$

Avec le signe $+$ pour les bosons et $-$ pour les fermions.

NB : Quand on calcule la section efficace totale, on ne doit intégrer que sur un demi-espace :

$$\sigma_T = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\theta d\theta |f_{\vec{k}}(\theta, \varphi) \pm f_{\vec{k}}(\pi - \theta, \varphi + \pi)|^2$$

Cas particulier : Collision à basse énergie ($kr_0 \ll 1$), $f \rightarrow f_0$ constante. Alors

$$\sigma_T^{\text{Bose}} = 2\pi|2f_0|^2 = 8\pi|f_0|^2 \text{ et } \sigma_T^{\text{Fermi}} = 0$$

Le taux de détection est nul pour des fermions polarisée (dans le même état).

Remarque : Le fait que $[\hat{U}, \hat{P}_{12}] = 0$ ou $[\hat{H}, \hat{P}_{12}] = 0$ assure que la symétrie de l'état est conservée lors de l'évolution temporelle :

$$|\psi(t + dt)\rangle = \left(1 + dt \frac{1}{i\hbar} \hat{H}\right) |\psi(t)\rangle$$

On suppose que $\hat{P}_{12}|\psi(t)\rangle = \pm|\psi(t)\rangle$, on a alors :

$$\hat{P}_{12}|\psi(t + dt)\rangle = \left(\pm 1 + dt \hat{P}_{12} \frac{1}{i\hbar} \hat{H}\right) |\psi(t)\rangle = \pm|\psi(t + dt)\rangle$$

Le fait que les particules soient indiscernables impose que \hat{H} soit symétrique par l'échange de 1 et 2. Donc $[\hat{H}, \hat{P}_{12}] = 0$

8 Théorie de champ moyen pour un gaz dégénéré de bosons

8.1 Potentiel réel et potentiel modèle

On considère un gaz dilué, la distance moyenne entre particules est alors grande. On peut alors se limiter au régime asymptotique de l'état stationnaire de diffusion. De plus, nous avons vu qu'à basse énergie l'amplitude de diffusion se réduit à un nombre $-a$, avec a la longueur de diffusion en ondes s . Pour décrire les propriétés collisionnelles du gaz, on choisit un potentiel modèle qui a la même longueur de diffusion que le vrai potentiel.

Rappel :

- Condition pour le régime asymptotique :

$$v_{\vec{k}}^{\text{diff}}(\vec{r}) = e^{ikz} + \int G_+(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') v_{\vec{k}}^{\text{diff}}(\vec{r}') d^3r'$$

$$G_+(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\vec{r}|}}{|\vec{r}|}$$

De plus, pour $r \gg r_0$, on a : $|\vec{r} - \vec{r}'| \approx r - \vec{u}_r \cdot \vec{r}' + \frac{1}{2} \frac{r'^2}{r}$ donc on obtient le régime asymptotique :

$$v_{\vec{k}}^{\text{diff}}(\vec{r}) = e^{ikz} - \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} \int e^{-ik\vec{u}_r \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') v_{\vec{k}}^{\text{diff}}(\vec{r}') d^3r'$$

pour $r \gg r_0$ or $r \sim n^{-1/3}$ donc $n^{-1/3} \gg r_0$ la portée du potentiel.

De plus pour pouvoir négliger le terme du deuxième ordre dans la phase il faut $n^{-1/3} \gg kr_0^2$

- La condition de basse énergie s'écrit $kr_0 \ll 1$ ou $\lambda_{dB} \gg r_0$

Montrons que ces conditions sont vérifiées pour un gaz **dilué et dégénéré** :

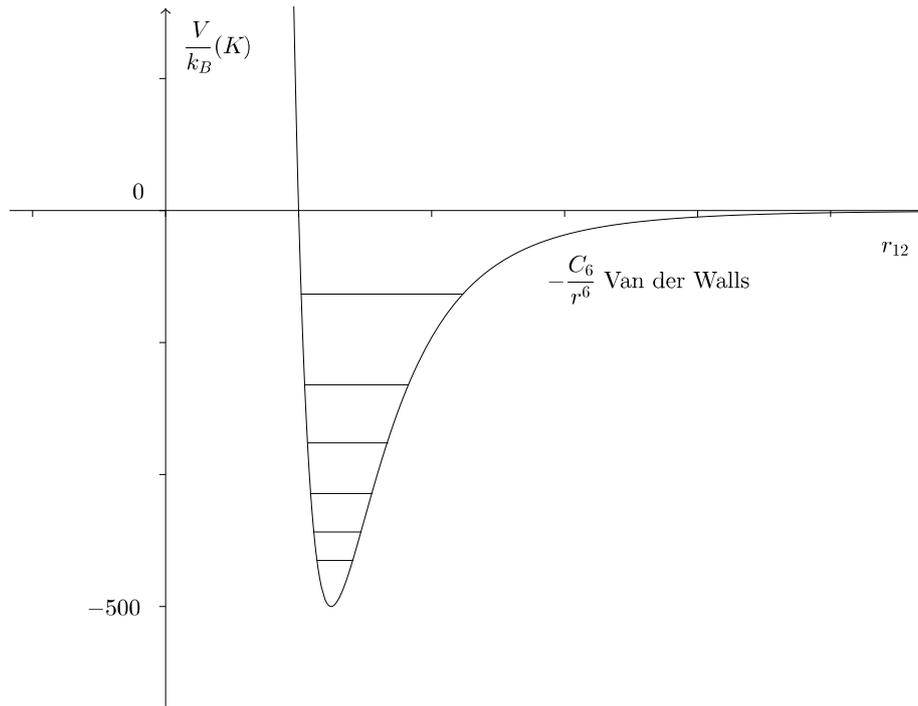
- dilué : $n^{-1/3} \gg r_0$
- dégénéré : $n\lambda_{dB}^3 > 1$ ce qui implique alors $\lambda_{dB} > n^{-1/3} \gg r_0$

De plus, $kr_0^2 = (kr_0)r_0 \ll r_0 \ll n^{-1/3}$

Ces conditions sont donc suffisantes pour le traitement qui va suivre.

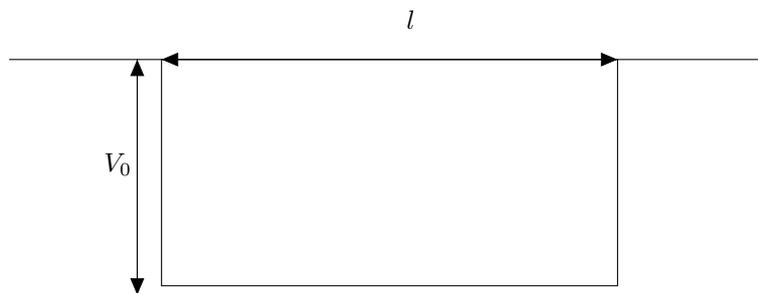
8.1.1 Potentiel réel des alcalins

Prenons l'exemple du Césium ^{133}Cs :

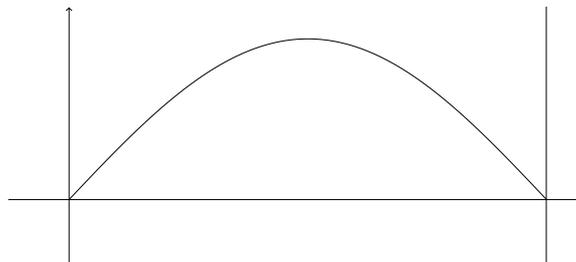


La longueur de diffusion est mesurée expérimentalement. Typiquement, elle est du même ordre de grandeur que l'extension du dernier état lié (quelques nanomètres).

On considère un potentiel de profondeur V_0 et de largeur l :



L'état fondamental est de la forme :



- Donc $l = \frac{\lambda}{2}$ et $k = \frac{2\pi}{l} = \frac{\pi}{l}$. Il existe un état lié si $V_0 < V_c = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{\mu} \frac{\pi^2}{l^2}$
 On montre que (voir cours de Cohen-Tannoudji au Collège de France 1998-1999) :
- $V_0 \gg V_c$: $|a| \sim l$
 - $V_0 \geq V_c$: $a > 0$ et $a \rightarrow \infty$: il existe un état lié

– $V_0 \leq V_C$: $a < 0$ et $a \rightarrow -\infty$: pas d'état lié

– $V_0 \ll V_C$: $|a| \ll l$

Remarque : On peut changer a avec un champ magnétique (résonances de Feschbach).

8.1.2 Potentiel modèle régularisé

Posons d'abord le potentiel :

$$V_\delta(\vec{r}) = \frac{4\pi\hbar^2 a}{m} \delta(\vec{r}) \quad (83)$$

avec a la longueur de diffusion du vrai potentiel. Dans l'approximation de Born, on a :

$$a_{V_\delta} = \frac{m}{4\pi\hbar^2} \int V(\vec{r}) d^3\vec{r} = a \int \delta(\vec{r}) d^3\vec{r} = a$$

On retrouve la même longueur de diffusion que le potentiel réel. On introduit $g = \frac{4\pi\hbar^2}{m} a$ de telle sorte que $V_\delta(\vec{r}) = g\delta(\vec{r})$. Mais ce potentiel ne peut être utilisé pour un problème de diffusion car v_k^{diff} fait intervenir un terme en $\frac{1}{r}$ dans l'intégrale. On introduit donc un **potentiel régularisé** $V(\vec{r})$ défini par son action sur les fonctions d'onde :

$$V(\vec{r})\psi(\vec{r}) = g\delta(\vec{r}) \left[\frac{\partial}{\partial r}(r\psi(\vec{r})) \right]_{r=0} = g\tilde{V}(\vec{r})\psi(\vec{r})$$

Si $\psi(\vec{r})$ est régulière en $r = 0$, on a :

$$\left[\frac{\partial}{\partial r}(r\psi(\vec{r})) \right]_{r=0} = \left(\psi(\vec{r}) + r \frac{\partial \psi}{\partial r}(\vec{r}) \right)_{r=0} = \psi(0) \Rightarrow V(\vec{r}) = V_\delta(\vec{r})$$

Si $\psi(\vec{r}) = \psi_0(\vec{r}) + \frac{\chi(\vec{r})}{r}$ avec χ régulière en $r = 0$:

$$\left[\frac{\partial}{\partial r}(r\psi(\vec{r})) \right]_{r=0} = \psi_0(0) + \chi'(0) \Rightarrow V(\vec{r}) \neq V_\delta(\vec{r})$$

Propriétés de diffusion de $V(\vec{r})$:

$$v_k^{\text{diff}}(\vec{r}) = v_k^0(\vec{r}) - \frac{m}{4\pi\hbar^2} \frac{4\pi\hbar^2}{m} a \int \frac{e^{ik|\vec{r}'-\vec{r}|}}{|\vec{r}'-\vec{r}|} \tilde{V}(\vec{r}') v_k^{\text{diff}}(\vec{r}') d^3\vec{r}'$$

Or $\tilde{V}(\vec{r}') v_k^{\text{diff}}(\vec{r}') \propto \delta(\vec{r}')$ donc on peut en déduire :

$$v_k^{\text{diff}}(\vec{r}) = v_k^0(\vec{r}) - a \frac{e^{ikr}}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r'}(r' v_k^{\text{diff}}(\vec{r}')) \right]_{r'=0}$$

On note $C = \left[\frac{\partial}{\partial r'}(r' v_k^{\text{diff}}(\vec{r}')) \right]_{r'=0}$

NB : L'état stationnaire de diffusion a la forme asymptotique partout car le potentiel est de portée nulle.

Déterminons la constante C :

$$r v_k^{\text{diff}}(\vec{r}) = r e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} - a e^{ikr} C \Rightarrow C = \left[\frac{\partial}{\partial r}(r v_k^{\text{diff}}(\vec{r})) \right]_{r=0} = 1 - aikC$$

On en déduit l'expression de la constante C :

$$C = \frac{1}{1 + ika} \quad (84)$$

On obtient donc :

$$v_k^{\text{diff}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} - \frac{a}{1 + ika} \frac{e^{ikr}}{r} \quad (85)$$

L'amplitude de diffusion est alors :

$$f_k = -\frac{a}{1 + ika}$$

8.1.3 Développement de Born du potentiel régularisé

Il s'agit d'une série de Born que l'on obtient en incluant des ordres croissants en V dans l'état de diffusion :

$$v_k^{\text{diff}} = v_k^0 - aC \frac{e^{ikr}}{r}$$

On injecte l'expression de v_k^{diff} dans l'équation

$$C = \left[\frac{\partial}{\partial r} (r v_k^{\text{diff}}(\vec{r})) \right]_{r=0}$$

- au premier ordre, on prend $v_k^{\text{diff}} = v_k^0$ et on obtient $C = 1$.
 - au deuxième ordre, on prend $v_k^{\text{diff}} = v_k^0 - a \frac{e^{ikr}}{r}$ et on obtient $C = 1 - ika$
 - au troisième ordre, on prend $v_k^{\text{diff}} = v_k^0 - a \frac{e^{ikr}}{r} + ika \frac{e^{ikr}}{r}$ et on obtient $C = 1 - ika + (ika)^2$
- Au final, on a l'expression de C :

$$C = \sum_{n=0}^{\infty} (-ika)^n = \frac{1}{1 + ika}$$

L'approximation de Born consiste à se limiter au premier ordre. Elle est valable pour $k|a| \ll 1$. Cette condition est vérifiée pour des gaz froids ou des condensats de Bose-Einstein.

8.2 Approximation de Hartree-Fock pour un gaz de bosons

Nous allons dériver l'équation de Gross-Pitaevskii pour la fonction d'onde du condensat en minimisant l'énergie à l'intérieur d'une fonctionnelle :

$$|\psi\rangle = |\phi(1)\rangle |\phi(2)\rangle \cdots |\phi(N)\rangle = |N : \phi\rangle$$

Cependant, même à $T = 0$, pour un système en interaction, $|N : \phi\rangle$ n'est pas le vrai état fondamental du système mais le résultat d'une approximation de champ moyen que nous allons étudier ici.

8.2.1 Équation du mouvement de l'opérateur densité à un corps

Notons $\hat{\sigma}$ l'opérateur densité du système à N particules. On introduit l'opérateur densité à une particule

$$\hat{\rho}_1 = N \text{Tr}_{2,3,\dots,N} \hat{\sigma} \quad (86)$$

Où Tr_i correspond à la trace partielle prise sur l'espace de la particule i . On introduit aussi les opérateurs à un corps :

$$\hat{\mathcal{A}} = \sum_{i=1}^N \mathbb{I} \otimes \cdots \otimes \underbrace{\hat{A}}_i \otimes \cdots \otimes \mathbb{I}$$

La valeur moyenne de cet opérateur s'écrit alors :

$$\langle \hat{\mathcal{A}} \rangle = \text{Tr}_{1,\dots,N} [\hat{\mathcal{A}} \hat{\sigma}] = \sum_{i=1}^N \text{Tr}_i \left[\hat{A}(i) \text{Tr}_{j \neq i} \hat{\sigma} \right]$$

Tous les termes de cette somme sont égaux donc :

$$\langle \hat{\mathcal{A}} \rangle = N \text{Tr}_1 \left[\hat{A}(1) \text{Tr}_{2,\dots,N} \hat{\sigma} \right]$$

$$\langle \hat{\mathcal{A}} \rangle = \text{Tr}_1 \left[\hat{A}(1) \hat{\rho}_1 \right] \quad (87)$$

NB : $\text{Tr}_1 \hat{\rho}_1 = N$

De même, on introduit les opérateurs densité à plusieurs particules :

$$\hat{\rho}_{12} = N(N-1) \text{Tr}_{3,\dots,N} \hat{\sigma}$$

On cherche maintenant l'évolution temporelle de ces opérateurs. Pour cela nous allons partir de l'équation de Liouville sur $\hat{\sigma}$:

$$i\hbar \frac{d\hat{\sigma}}{dt} = [\hat{H}, \hat{\sigma}]$$

Commentons par trouver l'équation sur $\hat{\rho}_1$. Le hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N h(i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \hat{V}_{ij}$$

Prenons alors la trace partielle de l'équation de Liouville sur les espaces des particules $2, \dots, N$ et multiplions par N :

$$i\hbar \frac{d\hat{\rho}_1}{dt} = N \text{Tr}_{2, \dots, N} \left\{ \sum_{i=1}^N [\hat{h}(i), \hat{\sigma}] + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j}^N [\hat{V}_{ij}, \hat{\sigma}] \right\} \quad (88)$$

• Pour le premier terme : notons $\{u_\alpha\}$ la base propre de \hat{h} .

$$\text{Tr}_i [\hat{h}(i), \hat{\sigma}] = \sum_{\alpha} \left(\langle u_\alpha | \hat{h} \hat{\sigma} | u_\alpha \rangle - \langle u_\alpha | \hat{\sigma} \hat{h} | u_\alpha \rangle \right) = \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} \left(\langle u_\alpha | \hat{\sigma} | u_\alpha \rangle - \langle u_\alpha | \hat{\sigma} | u_\alpha \rangle \right) = 0$$

Mais pour $i \neq j$, on a :

$$\text{Tr}_i \left([\hat{h}(j), \hat{\sigma}] \right) = \hat{h}(j) (\text{Tr}_i \hat{\sigma}) - (\text{Tr}_i \hat{\sigma}) \hat{h}(j)$$

Où $\text{Tr}_i \hat{\sigma}$ est un opérateur qui dépend de j et qui ne commute pas forcément avec $h(j)$. On en déduit alors

$$N \text{Tr}_{2, \dots, N} \left(\sum_{i=1}^N [\hat{h}(i), \hat{\sigma}] \right) = N \text{Tr}_{2, \dots, N} [\hat{h}(1), \hat{\sigma}] = [\hat{h}(1), \hat{\rho}_1]$$

• Pour le deuxième terme : de même que précédemment, si $(i, j) \in \{2, \dots, N\}$, ce terme est nul.

$$N \text{Tr}_{2, \dots, N} \left(\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N [\hat{V}_{ij}, \hat{\sigma}] \right) = \frac{1}{2} N \text{Tr}_{2, \dots, N} \left(\sum_{j=2}^N [\hat{V}_{1j}, \hat{\sigma}] + \sum_{i=2}^N [\hat{V}_{i1}, \hat{\sigma}] \right)$$

Les particules sont indiscernables, donc tous les termes de la somme sont égaux, d'où :

$$N \text{Tr}_{2, \dots, N} \left(\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N [\hat{V}_{ij}, \hat{\sigma}] \right) = \frac{1}{2} N(N-1) \text{Tr}_{2, \dots, N} \left([\hat{V}_{12}, \hat{\sigma}] + [\hat{V}_{21}, \hat{\sigma}] \right) = \text{Tr}_2 \left([\hat{V}_{12}, \hat{\rho}_{12}] \right)$$

On en déduit alors l'équation vérifiée par $\hat{\rho}_1$:

$$\boxed{i\hbar \frac{d\hat{\rho}_1}{dt} = [\hat{h}(1), \hat{\rho}_1] + \text{Tr}_2 \left([\hat{V}_{12}, \hat{\rho}_{12}] \right)} \quad (89)$$

8.2.2 Hartree-Fock en absence de condensat

Si l'on procède comme précédemment pour obtenir l'équation d'évolution de $\hat{\rho}_{12}$, il apparaÓtra un terme en $\hat{\rho}_{123}$, etc. Pour rompre cette chaÓne d'équations, on remplace $\hat{\rho}_{12}$ dans (89) par :

$$\hat{\rho}_{12}^{HF} = \frac{1 + \hat{P}_{12}}{\sqrt{2}} (\hat{\rho}_1 \otimes \hat{\rho}_1) \frac{1 + \hat{P}_{12}}{\sqrt{2}}$$

Or on sait que l'opérateur permutation vérifie $\hat{P}_{12}^2 = \mathbb{I}$ et $[\hat{P}_{12}, \hat{\rho}_1] = 0$, donc on peut écrire :

$$\hat{\rho}_{12}^{HF} = (1 + \hat{P}_{12}) \hat{\rho}_1 \otimes \hat{\rho}_1 = \hat{\rho}_1 \otimes \hat{\rho}_1 (1 + \hat{P}_{12})$$

Pour un gaz dilué avec interaction à courte portée, $\hat{\rho}_{12}$ est un mélange statistique d'états stationnaires de diffusion. Prendre $\hat{\rho}_{12}^{HF}$ dans (89) revient à prendre les ondes planes (qui sont séparables) dans l'état de diffusion. C'est équivalent à l'approximation de Born à l'ordre 1 dans (89).

NB : La normalisation de l'état symétrisé $|\psi_S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha_i, \alpha_j\rangle + |\alpha_j, \alpha_i\rangle)$ n'est correcte que si les deux particules sont dans des états orthogonaux :

$$\langle \psi_S | \psi_S \rangle = 1 \Leftrightarrow \alpha_i \neq \alpha_j$$

On écrit $\hat{\rho}_1 = \sum_j p_j |\alpha_j\rangle \langle \alpha_j|$ et l'opérateur à deux particules approché

$$\hat{\rho}_{12}^{HF} = \sum_{i,j} p_i p_j \left(\frac{1 + \hat{P}_{12}}{\sqrt{2}} |\alpha_i \alpha_j\rangle \right) \left(\langle \alpha_i \alpha_j | \frac{1 + \hat{P}_{12}}{\sqrt{2}} \right) = \sum_{i,j} p_i p_j |\psi_S\rangle \langle \psi_S|$$

Avec $|\psi_S\rangle = \frac{1+\hat{P}_{12}}{\sqrt{2}}|\alpha_i\alpha_j\rangle$ état symétrisé.

Remarque : Dans cette expression, les termes où $i = j$ font intervenir deux fois le même état et ne sont donc pas correctement symétrisés. Cependant, s'il n'y a pas de condensat, peu de particules occupent le même état et on peut donc négliger l'impact de ces termes.

Remplaçons maintenant $\hat{\rho}_{12}$ par $\hat{\rho}_{12}^{HF}$ dans (89) :

$$i\hbar \frac{d\hat{\rho}_1}{dt} = [\hat{h}_1, \hat{\rho}_1] + \text{Tr}_2 \left\{ [\hat{V}_{12}, \hat{\rho}_{12}^{HF}] \right\} \quad (90)$$

Avec pour \hat{V}_{12} un potentiel modèle de portée nulle : $\hat{V}_{12} = g\delta(\hat{r}_1 - \hat{r}_2)$. Calculons alors le deuxième terme :

$$\begin{aligned} \text{Tr}_2 \left\{ [\hat{V}_{12}, \hat{\rho}_{12}^{HF}] \right\} &= \int \langle \vec{r}_2 | \hat{V}_{12} (1 + \hat{P}_{12}) \hat{\rho}_1 \otimes \hat{\rho}_1 | \vec{r}_2 \rangle d^3 \vec{r}_2 - \int \langle \vec{r}_2 | \hat{\rho}_1 \otimes \hat{\rho}_1 (1 + \hat{P}_{12}) \hat{V}_{12} | \vec{r}_2 \rangle d^3 \vec{r}_2 \\ &= \int 2g\delta(\hat{r}_1 - \vec{r}_2) \langle \vec{r}_2 | \hat{\rho}_1 \otimes \hat{\rho}_1 | \vec{r}_2 \rangle d^3 \vec{r}_2 - \int 2g\langle \vec{r}_2 | \hat{\rho}_1 \otimes \hat{\rho}_1 | \vec{r}_2 \rangle \delta(\hat{r}_1 - \vec{r}_2) d^3 \vec{r}_2 \\ &= 2g \int \left[\delta(\hat{r}_1 - \vec{r}_2) \rho(\vec{r}_2) \hat{\rho}_1(1) - \hat{\rho}_1(1) \rho(\vec{r}_2) \delta(\hat{r}_1 - \vec{r}_2) \right] d^3 \vec{r}_2 \end{aligned}$$

Où l'on a noté $\hat{\rho}_1(1)$ l'opérateur densité à une particule agissant sur l'espace de la particule 1 et $\rho(\vec{r}_2) = \langle \vec{r}_2 | \hat{\rho}_1 | \vec{r}_2 \rangle$ la densité spatiale. On obtient :

$$\text{Tr}_2 \left\{ [\hat{V}_{12}, \hat{\rho}_{12}^{HF}] \right\} = 2g \left\{ \rho(\hat{r}_1) \hat{\rho}_1(1) - \hat{\rho}_1(1) \rho(\hat{r}_1) \right\}$$

En réinjectant ce résultat dans (90), on trouve finalement :

$$\boxed{i\hbar \frac{d\hat{\rho}_1}{dt} = \left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\hat{r}) + 2g\rho(\hat{r}), \hat{\rho}_1 \right]} \quad (91)$$

Dans l'approximation de Hartree-Fock, le système est décrit comme un ensemble de particules indépendantes dans un potentiel autoconsistant. Dans le cas où il n'y a pas de condensat ($T > T_C$) l'hamiltonien de Hartree-Fock s'écrit

$$\boxed{\hat{h}^{HF} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\hat{r}) + 2g\rho(\hat{r})} \quad (92)$$

8.2.3 Approximation de Hartree-Fock en présence d'un condensat

On sépare l'opérateur densité à une particule en une partie correspondant au condensat et une autre correspondant aux états excités :

$$\hat{\rho}_1 = \langle N_0 \rangle |\phi\rangle\langle\phi| + \hat{\rho}'_1$$

$\langle N_0 \rangle |\phi\rangle\langle\phi|$ décrit le condensat et $\hat{\rho}'_1$ les particules non condensées. On obtient :

$$\hat{\rho}_1 \otimes \hat{\rho}_1 = \langle N_0 \rangle^2 |\phi, \phi\rangle\langle\phi, \phi| + \tilde{\rho}_{12}$$

Donc aussi $\tilde{\rho}_{12} = \hat{\rho}_1 \otimes \hat{\rho}_1 - \langle N_0 \rangle^2 |\phi, \phi\rangle\langle\phi, \phi|$. On écrit l'opérateur à deux particules approché :

$$\hat{\rho}_{12}^{HF} = \langle N_0 \rangle^2 |\phi, \phi\rangle\langle\phi, \phi| + \frac{1 + \hat{P}_{12}}{\sqrt{2}} \tilde{\rho}_{12} \frac{1 + \hat{P}_{12}}{\sqrt{2}}$$

Ce qui donne en remplaçant $\tilde{\rho}_{12}$:

$$\hat{\rho}_{12}^{HF} = \frac{1 + \hat{P}_{12}}{\sqrt{2}} (\hat{\rho}_1 \otimes \hat{\rho}_1) \frac{1 + \hat{P}_{12}}{\sqrt{2}} + (-2 + 1) \langle N_0 \rangle^2 |\phi, \phi\rangle\langle\phi, \phi| \quad (93)$$

Le premier terme est le même que dans le cas précédent, qui donne donc en prenant la trace du commutateur avec \hat{V}_{12} , $2g[\rho(\hat{r}), \hat{\rho}_1]$. Prenons alors la trace du commutateur de l'équation précédente avec \hat{V}_{12} :

$$\text{Tr}_2 \left\{ [\hat{V}_{12}, \hat{\rho}_{12}^{HF}] \right\} = 2g [\rho(\hat{r}), \hat{\rho}_1] - \text{Tr}_2 \left\{ [\hat{V}_{12}, \langle N_0 \rangle^2 |\phi, \phi\rangle\langle\phi, \phi|] \right\} \quad (94)$$

Calculons le deuxième terme de cette expression :

$$\begin{aligned} \text{Tr}_2 \left\{ [\hat{V}_{12}, \langle N_0 \rangle^2 |\phi, \phi\rangle\langle\phi, \phi|] \right\} &= g \langle N_0 \rangle^2 \int \left[\delta(\vec{r}_2 - \hat{r}_1) |\phi(\vec{r}_2)|^2 |\phi\rangle_{11} \langle\phi| - |\phi\rangle_{11} \langle\phi| \delta(\vec{r}_2 - \hat{r}_1) |\phi(\vec{r}_2)|^2 \right] d^3 \vec{r}_2 \\ &= - \left[g \langle N_0 \rangle |\phi(\hat{r}_1)|^2, \langle N_0 \rangle |\phi\rangle_{11} \langle\phi| \right] \end{aligned}$$

Si l'on remplace alors $\hat{\rho}_1$ par $\langle N_0 \rangle |\phi\rangle\langle\phi| + \hat{\rho}'_1$ dans l'expression (94), on obtient pour l'équation d'évolution de $\hat{\rho}_1$:

$$i\hbar \frac{d\hat{\rho}_1}{dt} = \left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\hat{r}) + 2g\rho(\hat{r}), \hat{\rho}'_1 \right] + \left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\hat{r}) + 2g\rho(\hat{r}) - g\langle N_0 \rangle |\phi(\hat{r})|^2, \langle N_0 \rangle |\phi\rangle\langle\phi| \right] \quad (95)$$

On en déduit le champ moyen pour le condensat :

$$2g\rho(\hat{r}) - g\langle N_0 \rangle |\phi(\hat{r})|^2 = \boxed{2g\rho'(\hat{r}) + g\rho_0(\hat{r})} \quad (96)$$

Un atome du condensat interagit donc avec un autre atome du condensat via le facteur g et avec un atome non condensé via un facteur $2g$.

8.2.4 Équation de Gross-Pitaevskii dépendante du temps

On se place à $T \ll T_C$, dans ce cas quasiment toutes les particules sont condensées : $N_0 \approx N$ donc $\rho'(\hat{r}) \ll \langle N_0 \rangle |\phi(\hat{r})|^2$. On néglige donc la partie non condensée dans l'expression de $\hat{\rho}_1 = \langle N_0 \rangle |\phi\rangle\langle\phi| + \hat{\rho}'_1$. On obtient donc l'équation suivante :

$$i\hbar \frac{d}{dt} (\langle N_0 \rangle |\phi\rangle\langle\phi|) = \left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\hat{r}) + g\langle N_0 \rangle |\phi(\hat{r})|^2, \langle N_0 \rangle |\phi\rangle\langle\phi| \right]$$

Qui est équivalente à une équation du type $i\hbar \frac{d|\phi\rangle}{dt} = \hat{h}_{GP} |\phi\rangle$ avec

$$\hat{h}_{GP} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\hat{r}) + gN|\phi(\hat{r})|^2 + \text{constante}$$

On choisit pour la constante $-\mu$ si bien que l'on obtient **l'équation de Gross-Pitaevskii dépendante du temps** :

$$i\hbar \frac{d\phi}{dt} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U + gN|\phi|^2 - \mu \right) \phi \quad (97)$$

Les états stationnaires donnent l'équation indépendante du temps :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U + gN|\phi|^2 \right) \phi = \mu\phi$$

Annexes

A Trace partielle

On considère deux spins $\frac{1}{2}$. On se place dans la base $\hat{S}_{z1}, \hat{S}_{z2}$ que l'on note $\{|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle\}$. Un opérateur \hat{O} s'écrit dans une base $\{|\alpha_i\rangle\}$:

$$\hat{O} = \sum_{ij} |\alpha_i\rangle\langle\alpha_i|\hat{O}|\alpha_j\rangle\langle\alpha_j| = \sum_{i,j} O_{ij} |\alpha_i\rangle\langle\alpha_j|$$

Ici, on a :

$$\hat{O} = a_{11} |\uparrow\uparrow\rangle\langle\uparrow\uparrow| + a_{12} |\uparrow\uparrow\rangle\langle\uparrow\downarrow| + a_{13} |\uparrow\uparrow\rangle\langle\downarrow\uparrow| + a_{14} |\uparrow\uparrow\rangle\langle\downarrow\downarrow| \\ + a_{21} |\uparrow\downarrow\rangle\langle\uparrow\uparrow| + \dots$$

Prenons par exemple l'opérateur $\hat{S}_{z1} \otimes \mathbb{I}$ avec $\hat{S}_{z1} = |\uparrow\rangle\langle\uparrow| - |\downarrow\rangle\langle\downarrow|$ et $\mathbb{I} = |\uparrow\rangle\langle\uparrow| + |\downarrow\rangle\langle\downarrow|$:

$$\hat{S}_{z1} \otimes \mathbb{I} = |\uparrow\uparrow\rangle\langle\uparrow\uparrow| + |\uparrow\downarrow\rangle\langle\uparrow\downarrow| - |\downarrow\uparrow\rangle\langle\downarrow\uparrow| - |\downarrow\downarrow\rangle\langle\downarrow\downarrow|$$

Ce qui peut aussi s'écrire sous forme matricielle :

$$\hat{S}_{z1} \otimes \mathbb{I} = \begin{pmatrix} \mathbb{I} & 0 \\ 0 & -\mathbb{I} \end{pmatrix}$$

La trace partielle sur l'espace i donne un opérateur, qui correspond à :

$$\text{Tr}_i(\hat{O}) = \sum_j {}_i\langle\alpha_j|\hat{O}|\alpha_j\rangle_i \quad (98)$$

Dans notre cas, la trace partielle sur l'espace du premier spin donne :

$$\text{Tr}_1(\hat{S}_{z1} \otimes \mathbb{I}) = {}_1\langle\uparrow|\hat{S}_{z1} \otimes \mathbb{I}|\uparrow\rangle_1 + {}_1\langle\downarrow|\hat{S}_{z1} \otimes \mathbb{I}|\downarrow\rangle_1 = |\uparrow\rangle_{11}\langle\uparrow| + |\downarrow\rangle_{11}\langle\downarrow| - |\uparrow\rangle_{11}\langle\uparrow| - |\downarrow\rangle_{11}\langle\downarrow|$$

Donc $\text{Tr}_1(\hat{S}_{z1} \otimes \mathbb{I}) = 0$. On aurait pu trouver directement ce résultat en écrivant que

$$\text{Tr}_1(\hat{S}_{z1} \otimes \mathbb{I}) = \text{Tr}_1(\hat{S}_{z1}) \otimes \mathbb{I} = 0$$

Pour la trace sur le deuxième espace de spin, on a :

$$\text{Tr}_2(\hat{S}_{z1} \otimes \mathbb{I}) = 2\hat{S}_{z1} = |\uparrow\rangle_{11}\langle\uparrow| - |\downarrow\rangle_{11}\langle\downarrow| + |\uparrow\rangle_{11}\langle\uparrow| - |\downarrow\rangle_{11}\langle\downarrow|$$

Remarque : Sous forme matricielle, pour un opérateur \hat{O} écrit sous forme de blocs

$$\hat{O} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix}$$

on peut déterminer les éléments de matrice de l'opérateur $\text{Tr}_2(\hat{O})$:

$$\text{Tr}_2(\hat{O}) = \begin{pmatrix} \text{Tr}M_{11} & \text{Tr}M_{12} \\ \text{Tr}M_{21} & \text{Tr}M_{22} \end{pmatrix}$$

B Opérateur densité de particules indiscernables

On considère un système à deux particules ayant chacune deux états accessibles, notés $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$. L'opérateur densité $\hat{\sigma}$ doit avoir des états bosoniques et fermioniques comme états propres :

$$\hat{\sigma}_B = a|\uparrow\uparrow\rangle\langle\uparrow\uparrow| + b|\downarrow\downarrow\rangle\langle\downarrow\downarrow| + \frac{c}{2}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)(\langle\uparrow\downarrow| + \langle\downarrow\uparrow|) \text{ avec } a + b + c = 1$$

$$\hat{\sigma}_F = \frac{1}{2}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)(\langle\uparrow\downarrow| - \langle\downarrow\uparrow|)$$

Ces deux opérateurs sont symétriques par échange des particules 1 et 2.

$$\hat{\rho}_1 = \text{Tr}_1 \hat{\sigma}_B = a|\uparrow\rangle_{22}\langle\uparrow| + \frac{c}{2}(|\downarrow\rangle_{22}\langle\downarrow| + |\uparrow\rangle_{22}\langle\uparrow|) + b|\downarrow\rangle_{22}\langle\downarrow|$$

$$\text{Tr}_2 \hat{\sigma}_B = a|\uparrow\rangle_{11}\langle\uparrow| + \frac{c}{2}(|\downarrow\rangle_{11}\langle\downarrow| + |\uparrow\rangle_{11}\langle\uparrow|) + b|\downarrow\rangle_{11}\langle\downarrow|$$

Ces deux expressions donnent le même opérateur, mais qui agit sur des espaces différents.

Le fait que $\hat{\sigma}$ soit symétrique ne garantit pas la nature fermionique ou bosonique de $\hat{\sigma}$. Par exemple, considérons l'opérateur

$$\hat{\rho}_1 = \frac{1}{2}(|\uparrow\rangle\langle\uparrow| + |\downarrow\rangle\langle\downarrow|)$$

$$\hat{\sigma} = \hat{\rho}_1 \otimes \hat{\rho}_1 = \frac{1}{4}[|\uparrow\uparrow\rangle\langle\uparrow\uparrow| + |\uparrow\downarrow\rangle\langle\uparrow\downarrow| + |\downarrow\uparrow\rangle\langle\downarrow\uparrow| + |\downarrow\downarrow\rangle\langle\downarrow\downarrow|]$$

Cet opérateur contient des états fermioniques et bosoniques. Calculons la probabilité de l'état fermionique. Pour cela, on prend la trace sur la base singulet-triplet. L'état fermionique s'écrit $|F\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$. La probabilité d'avoir l'état fermionique est donc :

$$P_F = \text{Tr}[|F\rangle\langle F|\hat{\sigma}] = \langle F|\hat{\sigma}|F\rangle = \frac{1}{8}[1 + 1] = \frac{1}{4}$$

Pour obtenir les états recherchés, on doit symétriser à la main en ajoutant $\frac{1 \pm \hat{P}_{12}}{\sqrt{2}}$ avec \hat{P}_{12} l'opérateur permutation des particules 1 et 2.

C Effets de la dimensionnalité sur la condensation

On étudie un gaz parfait dans une boîte aux conditions limites périodiques. Les états propres sont

$$\phi_\lambda = \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{L^{d/2}} \text{ d'énergie } \epsilon_\lambda = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \vec{k} = \frac{2\pi}{L} \vec{n} \text{ où } \vec{n} \in \mathbb{N}^d$$

L'état fondamental a donc pour énergie $\epsilon_0 = 0$ et fonction d'onde $\phi_0 = \frac{1}{L^{d/2}}$

C.1 Saturation des états excités

Notons N' la population des états excités.

$$N' = \sum_{\lambda \neq 0} \langle N_\lambda \rangle = \sum_{\lambda \neq 0} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\lambda - \mu)} - 1} < \sum_{\lambda \neq 0} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\lambda - \epsilon_0)} - 1}$$

Car le potentiel chimique est borné par $\epsilon_0 : \mu \in]-\infty, \epsilon_0[$. On trouve donc que la population des états excités est bornée par

$$N'_{\max} = \sum_{\lambda \neq 0} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\lambda - \epsilon_0)} - 1}$$

On peut calculer N'_{\max} à la limite thermodynamique en remplaçant la somme par une intégrale :

$$\sum_{\lambda} \rightarrow \int \rho(\epsilon) d\epsilon$$

Avec ρ la densité d'états qui dépend de la dimension d .

- A trois dimensions $d = 3$:

$$\sum_{\vec{n}} \rightarrow \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int d^3 \vec{k} = \frac{V}{2\pi^2} \int k^2 dk$$

Avec $\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ on en déduit $k^2 dk = \frac{m}{\hbar^2} \frac{\sqrt{2m\epsilon}}{\hbar} d\epsilon$ et donc la densité d'états s'écrit $\rho(\epsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{m}{\hbar^2} \frac{\sqrt{2m\epsilon}}{\hbar}$. On peut alors calculer N'_{\max} en introduisant $x = \frac{\epsilon}{k_B T}$.

$$N'_{\max} = \frac{V}{\lambda_{dB}^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{e^x - 1} = \frac{V}{\lambda_{dB}^3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$$

- A deux dimensions $d = 2$:

$$\sum_{\vec{n}} \rightarrow \frac{L^2}{(2\pi)^2} \int d^2 \vec{k} = \frac{L^2}{2\pi} \int k dk = \frac{L^2 m}{2\pi \hbar^2} \int d\epsilon$$

On en déduit la densité d'états $\rho(\epsilon) = \frac{L^2 m}{2\pi \hbar^2}$ et donc N'_{\max} :

$$N'_{\max} = \frac{L^2}{\lambda_{dB}^2} \int_0^\infty \frac{dx}{e^x - 1} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{L^2}{\lambda_{dB}^2} \ln(1 - e^{-x})$$

On obtient une divergence infrarouge. Pour connaître le comportement de N'_{\max} à la limite thermodynamique, calculons

$$N'_{\max} = \frac{L^2}{\lambda_{dB}^2} \int_{\epsilon_1/k_B T}^\infty \frac{dx}{e^x - 1} = -\frac{L^2}{\lambda_{dB}^2} \ln(1 - e^{-\epsilon_1/k_B T})$$

Or $\frac{\epsilon_1}{k_B T} = \frac{1}{k_B T} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4\pi^2}{L^2} = \pi \frac{\lambda_{dB}^2}{L^2}$. En remplaçant dans le logarithme et en développant en zéro, on obtient

$$N'_{\max} \sim \frac{L^2}{\lambda_{dB}^2} \ln\left(\frac{L^2}{\lambda_{dB}^2}\right)$$

- A une dimension $d = 1$:

$$\sum_{\vec{n}} \rightarrow \frac{L}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk = \frac{L}{\pi} \int_0^\infty dk \text{ pour des fonctions paires}$$

La densité d'états est $\rho(\epsilon) = \frac{L}{\pi} \sqrt{\frac{m}{2\hbar^2}} \frac{1}{\sqrt{\epsilon}}$ et donc

$$N'_{\max} = \frac{L}{\lambda_{dB}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{dx}{\sqrt{x}(e^x - 1)}$$

La fonction à intégrer est équivalente à $x^{-3/2}$ en 0, on a encore une divergence infrarouge. Pour calculer le terme divergent, on garde dans la somme que les termes de basse énergie qui sont dominants : c'est l'approximation de champ classique ($\langle N_\lambda \rangle \gg 1$). Pour ces modes : $\frac{1}{e^{\beta\epsilon_\lambda} - 1} \approx \frac{k_B T}{\epsilon_\lambda}$

$$N'_{\max} \approx 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{k_B T 2mL^2}{\hbar^2 4\pi^2} \frac{1}{n^2} = \frac{L^2}{\lambda_{dB}^2} \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2}$$

Où le coefficient 2 vient de la sommation des k positifs et négatifs. Finalement, on trouve

$$N'_{\max} = \frac{L^2}{\lambda_{dB}^2} \frac{\pi}{3}$$

C.2 Condensation à la limite thermodynamique

Notons ρ'_{\max} la densité maximale des états excités. On peut résumer les résultats précédents :

d	densité $\rho(\epsilon)$	N'_{\max}	$\rho'_{\max} \lambda_{dB}^d$
3	$\frac{L^3}{2\pi^2} \frac{m}{\hbar^2} \frac{\sqrt{2m\epsilon}}{\hbar}$	$\frac{L^3}{\lambda_{dB}^3}$	$\zeta\left(\frac{3}{2}\right)$
2	$\frac{L^2}{2\pi} \frac{m}{\hbar^2}$	$\frac{L^2}{\lambda_{dB}^2} \ln \frac{L^2}{\lambda_{dB}^2}$	$\ln \frac{L^2}{\lambda_{dB}^2}$
1	$\frac{L}{\pi} \sqrt{\frac{m}{2\hbar^2}} \frac{1}{\sqrt{\epsilon}}$	$\frac{L^2}{\lambda_{dB}^2} \frac{\pi}{3}$	$\frac{L}{\lambda_{dB}} \frac{\pi}{3}$

L'état fondamental a une population macroscopique si $N > N'_{\max}$ ou $\rho' > \rho'_{\max}$.

Remarque : A une ou deux dimensions, N'_{\max} croît plus vite que L^d donc il n'y a pas de condensation à la limite thermodynamique.

C.3 Fonctions de corrélation spatiales

On rappelle l'expression de la fonction de corrélation :

$$g^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \mathcal{A} \rangle \text{ avec } \mathcal{A} = \sum_{i=1}^N |i : \vec{r}\rangle \langle i : \vec{r}'| = \sum_{i=1}^N A(i)$$

qui donne la cohérence entre \vec{r} et \vec{r}' . On peut également en déduire la densité spatiale $\rho(\vec{r}) = g^{(1)}(\vec{r}, \vec{r})$.

Nous avons vu qu'à l'équilibre dans l'ensemble grand-canonique, on a :

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \sum_{\lambda} \langle N_\lambda \rangle \langle \lambda | \mathcal{A} | \lambda \rangle = \sum_{\lambda} \langle N_\lambda \rangle \varphi_\lambda^*(\vec{r}) \varphi_\lambda(\vec{r}')$$

Avec $|\lambda\rangle$ état propre de l'hamiltonien à une particule $\hat{h}_1|\lambda\rangle = \epsilon_\lambda|\lambda\rangle$. On se place dans une boîte aux conditions limites périodiques, on trouve que $g^{(1)}$ ne dépend que de $\vec{r} - \vec{r}'$:

$$g^{(1)}(\vec{r} - \vec{r}') = \sum_{\vec{k}} \frac{1}{\exp\left[\beta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu\right)\right] - 1} \frac{e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')}}{V} \quad (99)$$

- $d = 3$: Pour $T < T_C$, le condensat donne une contribution constante à $g^{(1)}$:

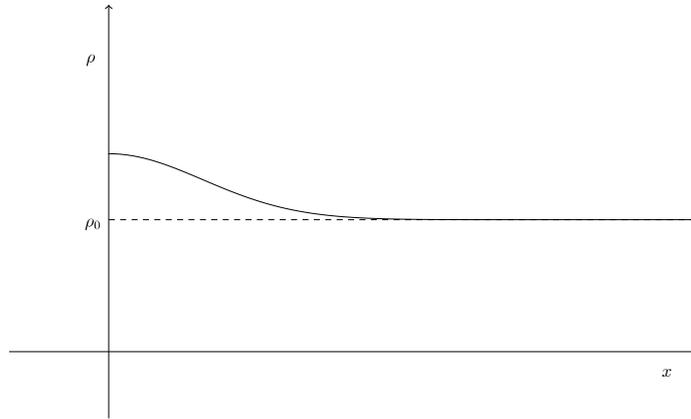
$$g_{BEC}^{(1)} = \frac{\langle N_0 \rangle}{V} = \rho_0$$

Et la partie non condensée donne une contribution qui s'annule à grande distance en $\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$:

On se limite aux faibles k : $\frac{1}{\exp\left(\frac{\beta\hbar^2 k^2}{2m}\right) - 1} \sim 2m \frac{k_B T}{\hbar^2 k^2}$. Notons $\vec{x} = \vec{r} - \vec{r}'$.

$$g_{NC}^{(1)} \sim \frac{1}{V} \frac{2mk_B T}{\hbar^2} \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}}{k^2} d^3\vec{k} \approx \frac{1}{\lambda_{dB}^2} \frac{1}{x}$$

Il y a cohérence spatiale sur toute l'étendue du système.



• $d = 1$: Nous avons vu qu'à une dimension, à la limite thermodynamique, le système ne peut pas être condensé mais il peut être dégénéré si $\rho\lambda_{dB} > 1$.

Pour un système de taille L finie, on peut avoir $\rho\lambda_{dB} > \rho'_{max}\lambda_{dB} = \frac{\pi}{3}\frac{L}{\lambda_{dB}}$. Plus L est grand, plus cette condition est difficile à réaliser. Si elle est vérifiée, le système est condensé et a une **longueur de corrélation** l_C finie.

Soit $L \gg \lambda_{dB}$ et $\langle N_0 \rangle = \frac{1}{e^{-\beta\mu}-1} \approx \frac{k_B T}{-\mu} = \frac{k_B T}{|\mu|}$. Avec l'approximation de champ classique, on obtient

$$g^{(1)}(x) = \rho e^{-|x|/l_C} \text{ avec } l_C = \frac{\rho\lambda_{dB}^2}{2\pi} = \frac{\rho\lambda_{dB}}{2\pi}\lambda_{dB}$$

– Contrairement au cas tridimensionnel, la longueur de cohérence est finie. Donc à la limite thermodynamique ou $L \rightarrow \infty$, $l_C < L$.

– Si $\rho\lambda_{dB} \gg 1$, $l_C \gg \lambda_{dB}$ qui est la longueur de cohérence d'un gaz thermique.

Pour $\rho\lambda_{dB} = \rho'_{max}\lambda_{dB} = \frac{\pi}{3}\frac{L}{\lambda_{dB}}$ donc $\rho = \frac{\pi}{3}\frac{L}{\lambda_{dB}^2}$. On en déduit que la longueur de cohérence vaut $l_C = \frac{L}{6}$.

De plus, si $\rho > \rho'_{max}$, $l_C \gg L$. On a donc la propriété :

$$\boxed{\rho\lambda_{dB} > \rho'_{max}\lambda_{dB} \Rightarrow l_C > L}$$

La condition pour avoir un vrai condensat s'écrit $\langle N_0 \rangle \approx N \gg \langle N_1 \rangle$ avec :

$$\langle N_0 \rangle \approx \frac{k_B T}{|\mu|} \text{ et } \langle N_1 \rangle \approx \frac{k_B T}{\epsilon_1 - \mu}$$

$$\langle N_0 \rangle \gg \langle N_1 \rangle \Leftrightarrow |\mu| \ll \epsilon_1 \Leftrightarrow \frac{k_B T}{N} \ll \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4\pi^2}{L^2} \Leftrightarrow \rho\lambda_{dB} \gg \frac{L}{\lambda_{dB}} \approx \rho'_{max}\lambda_{dB}$$

• $d = 2$: La densité d'états étant constante, on peut trouver explicitement le lien entre ρ et μ à la limite thermodynamique. On procède comme pour le calcul de N'_{max} :

$$\rho = \frac{1}{\lambda_{dB}^2} \int_{-\beta\mu}^{\infty} \frac{dx}{e^x - 1} \text{ avec } x = \beta(\epsilon - \mu)$$

$$\rho\lambda_{dB}^2 = -\ln(1 - e^{\beta\mu}) \approx -\ln(-\beta\mu)$$

$$\Rightarrow -\beta\mu \approx e^{-\rho\lambda_{dB}^2} = e^{-T_d/T}$$

Où l'on a introduit la température de dégénérescence T_d telle que $\rho\lambda_{dB}^2(T_d) = 1$. On remarque que $\mu \neq 0$ à la limite thermodynamique mais est exponentiellement petit pour $T < T_d$. Pour trouver la longueur de corrélation, calculons la fonction de corrélation :

$$g^{(1)}(\vec{r}) = \int \frac{1}{\exp[\beta(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu)] - 1} \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{(2\pi)^2} d^2\vec{k} \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \int \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{\beta(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu)} \frac{d^2\vec{k}}{(2\pi)^2} \propto \frac{e^{-r/l_C}}{\sqrt{r}}$$

Avec $\frac{\hbar^2}{ml_C^2} \propto -\mu \approx k_B T e^{-T_d/T}$ donc

$$\boxed{l_C \propto \lambda_{dB} e^{T_d/2T}} \quad (100)$$