PHYS-H-200 Physique quantique et statistique
Chapitre 7: Systèmes de particules

Jean-Marc Sparenberg

2011-2012

1. Équation de Schrödinger et fonction d'onde

2. Systèmes de deux particules et systèmes hydrogénoïdes
   - Séparation du mouvement du centre de masse (cf classique)
   - Interaction coulombienne

3. Systèmes de particules identiques
   - Fermions
   - Bosons

Équation de Schrödinger à N particules

Postulat sur l'état d'un système (N particules)

- Fonction d'onde (espace à $3N$ dimensions) $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N, t)$
- Interprétation : $\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N, t) = |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N, t)|^2$
  = densité probabilité présence simultanée particules i aux points $\vec{r}_i$

- Équation de Schrödinger dépendant du temps/stationnaire
  - $i\hbar \dfrac{\partial}{\partial t}\Psi = H\,\Psi \quad \Rightarrow \quad H\,\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N) = E_T\,\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N)$
  - E_T = énergie totale du système (nombre réel)
- Opérateur hamiltonien (système isolé) $H = T + V$
  - opérateur d'énergie cinétique totale $T = \sum_{j=1}^{N} \dfrac{\vec{p}_j^{\,2}}{2m_j} = -\sum_{j=1}^{N} \dfrac{\hbar^2}{2m_j}\,\Delta_j$
  - opérateur d'énergie potentielle totale

$$V = \sum_{i>j=1}^{N} V_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \equiv \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{i=j+1}^{N} V_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$$

Exemples

- Système de deux particules (atome d'hydrogène. . .)

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,t)=\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_1-\frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_2+V_{21}(|\vec{r}_2-\vec{r}_1|)\right]\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,t)$$

  - espace à 6 dimensions
  - une seule paire de particules $\Rightarrow V_{21}$

- Système de trois particules (atome d'hélium. . .)

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3,t)=\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_1-\frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_2-\frac{\hbar^2}{2m_3}\Delta_3\right]\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3,t)$$
$$+\left[V_{21}(|\vec{r}_2-\vec{r}_1|)+V_{31}(|\vec{r}_3-\vec{r}_1|)+V_{32}(|\vec{r}_3-\vec{r}_2|)\right]\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3,t)$$

  - espace à 9 dimensions
  - trois paires de particules $\Rightarrow V_{21}+V_{31}+V_{32}$

Séparation du mouvement du centre de masse

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_2 + V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)\right]\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E_T\,\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \qquad (1)$$

- Masse totale $M = m_1 + m_2$ (généralisable à N particules)
- Coordonnée du centre de masse $\vec{R} = \dfrac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{M}$ (X, Y, Z)
- Coordonnée relative $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ (x, y, z) $\Rightarrow$ potentiel $V(r)$
- Masse réduite $\dfrac{1}{\mu} = \dfrac{1}{m_1} + \dfrac{1}{m_2}$ (pas généralisable à N particules)
- Changement de variables $X = \frac{m_1x_1+m_2x_2}{M}$, $x = x_1 - x_2$, $Y = \ldots$
  - (1) devient $\left[-\dfrac{\hbar^2}{2M}\Delta_{\vec{R}} - \dfrac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_{\vec{r}} + V(r)\right]\Psi\left(\vec{R}, \vec{r}\right) = E_T\,\Psi\left(\vec{R}, \vec{r}\right)$ (2)
  - séparation des variables $\Psi\left(\vec{R}, \vec{r}\right) = \chi_{\mathrm{CM}}\left(\vec{R}\right)\varphi(\vec{r}) = e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}}\varphi(\vec{r})$
  - addition des énergies (CM en MRU) $E_T = E_{\mathrm{CM}} + E = \frac{\hbar^2K^2}{2M} + E$
- Équation de Schrödinger du mouvement relatif, énergie relative E

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_{\vec{r}} + V(r)\right]\varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r}) \qquad (3)$$

Atome d'hydrogène

- Masse réduite

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} = \frac{m_e}{1 + \frac{m_e}{m_p}} \approx m_e \left(1 - \frac{m_e}{m_p}\right), \qquad \frac{m_e}{m_p} \approx \frac{1}{1836}$$

- Équation de Schrödinger du mouvement relatif de l'hydrogène

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r})$$

- Rayon de Bohr et Rydberg effectifs

$$a_\mu = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{\mu e^2} = \frac{m_e}{\mu} a_0 \quad \gtrsim \quad a_0$$

$$\mathrm{Ryd}_\mu = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_\mu} = \frac{\mu}{m_e} \mathrm{Ryd} \quad \lesssim \quad \mathrm{Ryd}$$

- Spectre de l'atome d'hydrogène (le vrai ?)

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \mathrm{Ryd}_\mu \approx -\frac{1}{n^2}\left(1 - \frac{m_e}{m_p}\right) \mathrm{Ryd}$$

Systèmes hydrogénoïdes

- Deux particules de charges opposées ($-e$ et Ze)
  $\Rightarrow$ attraction coulombienne et énergies

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2}\,\mathrm{Ryd}_\mu$$

- Exemple exact : positronium (électron + positron) :
  même spectre que l'hydrogène sauf

$$\mu = \frac{1}{2} m_e \quad \Rightarrow \quad \mathrm{Ryd}_\mu = \frac{1}{2}\,\mathrm{Ryd}$$

- Exemple approximatif : atome d'un métal alcalin
  - effet d'écran : l'électron de valence voit une charge « ponctuelle » (noyau + autres électrons) $\quad Ze - (Z-1)e = +e$
  - très bonne approximation pour états de Rydberg : électron fortement excité (n grand). Pour $l = n - 1 \gg 1$, rayon moyen de l'orbitale

$$\langle r \rangle_{n(n-1)} \underset{n \gg 1}{\approx} n^2 a_0$$

si $n \approx 500$, $\langle r \rangle \approx 0.01$ mm

Deux particules identiques

- Particules identiques $\Rightarrow$ si proches l'un de l'autre, aucune expérience ne permet de les distinguer (probabilités de présence non nulles au même point) $\Rightarrow$ particules indiscernables
- Potentiel symétrique $V(1,2) = V(2,1) \Rightarrow$ hamiltonien symétrique

$$H(1,2) = T(1) + T(2) + V(1,2) \quad \Rightarrow \quad H(1,2) = H(2,1)$$

Théorème pour la fonction d'onde de deux particules identiques

Hamiltonien symétrique $\quad H(1,2) = H(2,1)$

$\Rightarrow$ fonction d'onde symétrique $\quad \Psi_S(2,1) = +\Psi_S(1,2)$

ou antisymétrique $\quad \Psi_A(2,1) = -\Psi_A(1,2)$

- Fonction propre $\Psi(1,2)$ d'énergie E : $\quad H(1,2)\Psi(1,2) = E\Psi(1,2)$
  Par symétrie pour l'échange $1 \leftrightarrow 2$:

$$H(2,1)\Psi(2,1) = E\Psi(2,1) \quad \Rightarrow \quad H(1,2)\Psi(2,1) = E\Psi(2,1)$$

- Si énergie non dégénérée : $\quad \Psi(2,1) = C\Psi(1,2)$

$$1 \leftrightarrow 2 \;\Rightarrow\; \Psi(1,2) = C\Psi(2,1) = C^2\Psi(1,2) \;\Rightarrow\; C = \pm 1,\; \Psi(2,1) = \pm\Psi(1,2)$$

Généralisation à N particules identiques

Théorème pour la fonction d'onde de N particules identiques

Hamiltonien complètement symétrique

$$H(1,2,\ldots,j,\ldots,i,\ldots,N) = H(1,2,\ldots,i,\ldots,j,\ldots,N), \quad \forall i<j$$

$\Rightarrow$ fonction propre complètement symétrique

$$\Psi(1,2,\ldots,j,\ldots,i,\ldots,N) = +\Psi(1,2,\ldots,i,\ldots,j,\ldots,N), \quad \forall i<j$$

ou complètement antisymétrique

$$\Psi(1,2,\ldots,j,\ldots,i,\ldots,N) = -\Psi(1,2,\ldots,i,\ldots,j,\ldots,N), \quad \forall i<j$$

- Démonstration : théorie des groupes
- Densité de probabilité toujours complètement symétrique

$$\rho(1,\ldots,j,\ldots,i,\ldots,N) = \rho(1,\ldots,i,\ldots,j,\ldots,N), \quad \forall i<j$$

Principe de Pauli et fermions (fondamental ! ! !)

Postulat d'antisymétrisation de Pauli

Les états physiques d'un système de particules identiques qui sont soit des électrons, soit des protons, soit des neutrons sont décrits par des fonctions d'onde antisymétriques.

- Solutions mathématiques symétriques : existent mais non physiques
- Conséquence essentielle : principe d'exclusion de Pauli

$$\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_1) = -\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_1) = 0$$

  $\Rightarrow$ structure en couches des atomes
- Fonctions d'onde complètement antisymétriques : fermions (Fermi)
  - particules élémentaires de matière (nombre conservé)
    exemples : électron, quarks
  - particules composées d'un nombre impair de telles particules
    exemples : nucléon = 3 quarks, noyau de tritium ^{3}H = 1 p^+ + 2 n^0

Deux catégories de particules : fermions et bosons

- Fonctions d'onde complètement antisymétriques : fermions (Fermi)
  - particules élémentaires de matière (nombre conservé)
    exemples : électron, quarks
  - particules composées d'un nombre impair de telles particules
    exemples : nucléon = 3 quarks, noyau de tritium ^{3}H = 1 p^+ + 2 n^0
- Fonctions d'onde complètement symétriques : bosons (Bose)
  - particules composées d'un nombre pair de telles particules
    exemple : atome H = 1 p^+ + 1 e^-
  - particules vecteurs des forces (nombre non conservé)
    exemple : photon
- Lien avec le spin
  - fermions : spin demi-entier : $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \ldots$
  - bosons : spin entier : 0, 1, 2. . .
- Comportement très différent à basse énergie (cf physique statistique)
  - fermions « associaux » (exclusion) : $\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_1) = -\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_1) = 0$
  - bosons « grégaires » : $\Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_1) \neq 0$