

Principe de Pauli



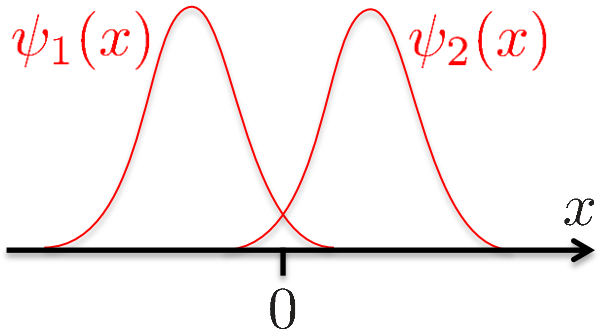
On considère deux particules a et b **rigoureusement identiques**. On place l'une des particules dans l'état $\psi_1(x)$ et l'autre dans l'état $\psi_2(x)$. Quelle est la (ou les) bonne(s) façon(s) d'écrire l'état $\Psi(x_a, x_b)$ du système?

A. $\psi_1(x_a)\psi_2(x_b)$
B. $\psi_2(x_a)\psi_1(x_b)$
C. $\lambda_+(\psi_1(x_a)\psi_2(x_b) + \psi_2(x_a)\psi_1(x_b))$
D. $\lambda_-(\psi_1(x_a)\psi_2(x_b) - \psi_2(x_a)\psi_1(x_b))$

$\Rightarrow |\Psi(0,0)|^2 = |\psi_1(0)|^2 |\psi_2(0)|^2 \neq 0$

$\leftarrow |\Psi(0,0)|^2 = 0$

constantes de normalisation



1.

Echange de deux particules identiques

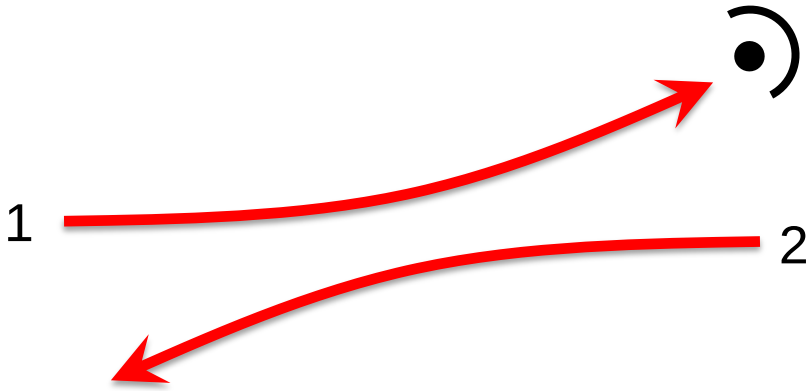
Particules identiques en physique classique

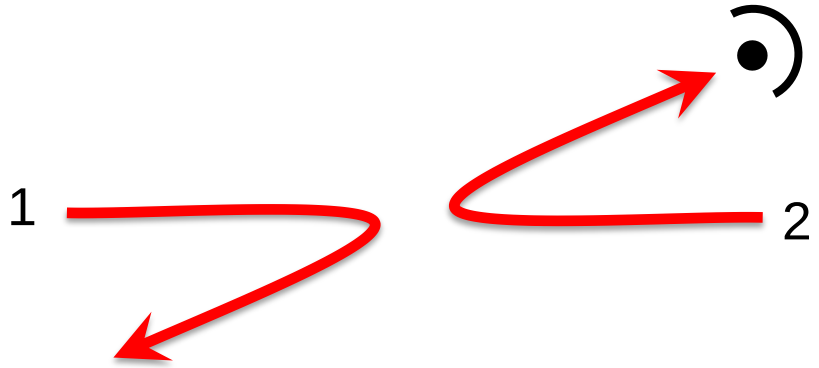
Deux particules sont dites **identiques** si toutes leurs propriétés physiques (masse, charge, etc.) sont identiques.

Par exemple: deux électrons, ou deux protons.

En physique classique, on peut suivre la trajectoire de deux particules identiques. Elles sont donc **discernables**.

Il est par exemple possible de faire la distinction entre les deux processus de collision représentés ci-dessous:





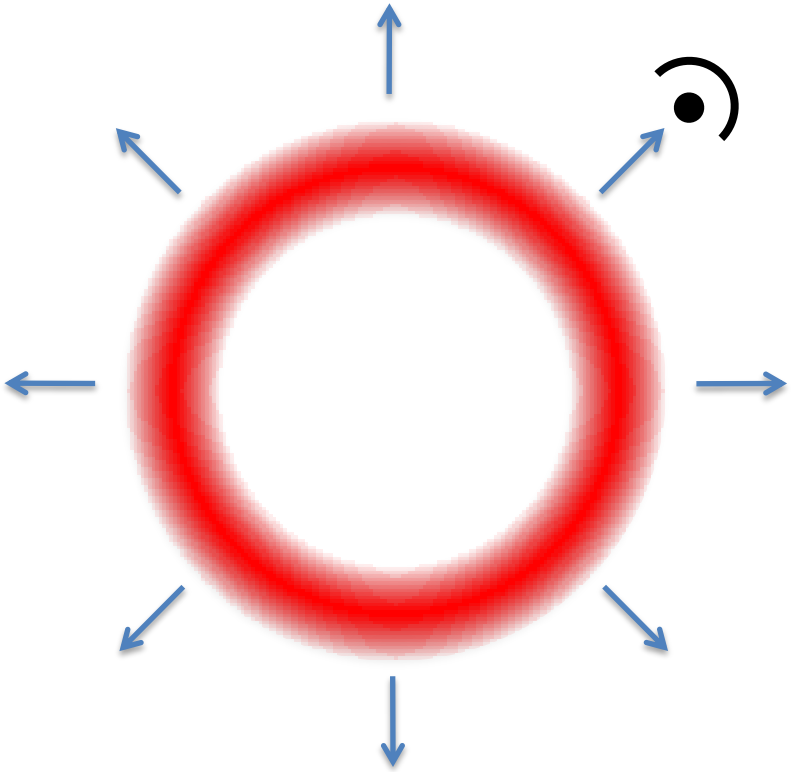
Particules identiques en physique quantique

En physique quantique, la notion de trajectoire disparaît.

Avant collision



Après collision



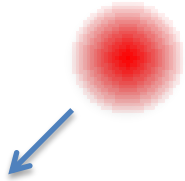
Particules identiques en physique quantique

En physique quantique, la notion de trajectoire disparaît.

Avant collision



Après collision



La question consistant à savoir laquelle des deux particules est détectée n'a pas de sens en physique quantique : les deux particules sont **indiscernables**.

Comment décrire l'état du système ?



$$\mathcal{E}_H = \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$$

$$\psi(\vec{r}_a, \vec{r}_b) = \psi_1(\vec{r}_a)\psi_2(\vec{r}_b) \text{ ?}$$

$$\text{ou } \psi_2(\vec{r}_a)\psi_1(\vec{r}_b) \text{ ?}$$

$$\text{ou } \lambda\psi_1(\vec{r}_a)\psi_2(\vec{r}_b) + \mu\psi_2(\vec{r}_a)\psi_1(\vec{r}_b) \text{ ?}$$

Problème : Un même état physique peut être décrit par des représentations mathématiques différentes, donnant lieu à des résultats différents.

Echange de deux particules

$\hat{P}_{ab}$: opérateur d'échange entre les particules a et b.

$$\hat{P}_{ab}|a:\psi_1;b:\psi_2\rangle = |a:\psi_2;b:\psi_1\rangle$$

Exemples :

- Deux particules sans spin : $\hat{P}_{ab}\Psi(\vec{r}_a,\vec{r}_b) = \Psi(\vec{r}_b,\vec{r}_a)$
- Deux particules avec spin :

$$\hat{P}_{ab}|a\!:\psi_1;b\!:\psi_2\rangle \otimes |a\!:\sigma_1,b\!:\sigma_2\rangle = |a\!:\psi_2;b\!:\psi_1\rangle \otimes |a\!:\sigma_2,b\!:\sigma_1\rangle$$

$$\hat{P}_{ab}^2 = \hat{I} \qquad \hat{P}_{ab}^\dagger = \hat{P}_{ab}$$ (exercice)

$\hat{P}_{ab}$ est un opérateur hermitien et unitaire.

Etats symétriques et antisymétriques

$\hat{P}_{ab}^2 = \hat{I} \quad \Rightarrow$ Les valeurs propres de $\hat{P}_{ab}$ sont ± 1.

$$|\Psi\rangle = \sum_{n,m} c_{n,m} |a:\psi_n\rangle \otimes |b:\psi_m\rangle$$

$$\hat{P}_{ab}|\Psi\rangle = \sum_{n,m} c_{n,m} |a:\psi_m\rangle \otimes |b:\psi_n\rangle = \sum_{m,n} c_{m,n} |a:\psi_n\rangle \otimes |b:\psi_m\rangle$$

- Etats symétriques $\hat{P}_{ab}|\Psi\rangle = |\Psi\rangle$ $\quad c_{m,n} = c_{n,m}$

$$|\Psi\rangle = \sum_{n} c_{n,n} |a:\psi_n\rangle \otimes |b:\psi_n\rangle + \sum_{n<m} c_{n,m}\sqrt{2}\, \frac{|a:\psi_n\rangle \otimes |b:\psi_m\rangle + |a:\psi_m\rangle \otimes |b:\psi_n\rangle}{\sqrt{2}}$$

- Etats antisymétriques $\hat{P}_{ab}|\Psi\rangle = -|\Psi\rangle$ $\quad c_{m,n} = -c_{n,m} \Rightarrow c_{n,n} = 0$

$$|\Psi\rangle = \sum_{n<m} c_{n,m}\sqrt{2}\, \frac{|a:\psi_n\rangle \otimes |b:\psi_m\rangle - |a:\psi_m\rangle \otimes |b:\psi_n\rangle}{\sqrt{2}}$$

Evolution hamiltonienne

Les particules sont indiscernables, donc :

$$\left[\hat{H}, \hat{P}_{ab}\right] = 0 \quad \text{et} \quad \left[\hat{U}(t, t_0), \hat{P}_{ab}\right] = 0. \qquad \text{(voir amphi 2)}$$

Supposons $\hat{P}_{ab}|\Psi(t_0)\rangle = \epsilon|\Psi(t_0)\rangle$ avec $\epsilon = \pm 1$.

$$\begin{aligned}
\hat{P}_{ab}|\Psi(t)\rangle &= \hat{P}_{ab}\hat{U}(t, t_0)|\Psi(t_0)\rangle \\
&= \hat{U}(t, t_0)\hat{P}_{ab}|\Psi(t_0)\rangle \\
&= \hat{U}(t, t_0)\epsilon|\Psi(t_0)\rangle \\
&= \epsilon|\Psi(t)\rangle
\end{aligned}$$

➡ Un état (anti)symétrique reste (anti)symétrique.

Une solution à notre problème ?

Rappel du problème : un même état physique peut être décrit par des vecteurs d'état différents : $|\Psi\rangle$ et $\hat{P}_{ab}|\Psi\rangle$.

$$\mathcal{E}_H = \mathcal{E}_a \otimes \mathcal{E}_b = \mathcal{E}_S \oplus \mathcal{E}_A$$

états symétriques

états antisymétriques

- Si on reste dans $\mathcal{E}_S$, le système est décrit par le même vecteur d'état après échange des deux particules : tout va bien!

- Si on reste dans $\mathcal{E}_A$, les vecteurs d'état avant et après échange des deux particules ne diffèrent que par une phase de π : OK!

Problème : si on parvient à placer le système dans une superposition linéaire d'un état symétrique et d'un état antisymétrique, on a toujours une incohérence dans la représentation de l'état physique du système.

➡ Il nous faut un nouveau postulat !

2.

Le principe de Pauli

Le principe de Pauli

Les particules de la nature appartiennent toutes à l'une ou l'autre des deux catégories suivantes :

- Les **bosons**, pour lesquels le vecteur d'état est **symétrique** par échange de deux particules identiques

$$\hat{P}_{ab}|\Psi\rangle = |\Psi\rangle$$

Particules de spin entier : mésons π, photons

- Les **fermions**, pour lesquels le vecteur d'état est **antisymétrique** par échange de deux particules identiques

$$\hat{P}_{ab}|\Psi\rangle = -|\Psi\rangle$$

Particules de spin demi-entier : électron, neutrinos, quarks, protons, neutrons

Les états physiquement acceptables sont donc restreints à un sous-espace de l'espace produit tensoriel considéré initialement.

Cas des particules composites

Si les énergies en jeu sont suffisamment faibles, une particule composite pourra être assimilée à un boson ou à un fermion selon que son spin total est entier ou demi-entier.

- Proton ou neutron (3 quarks) : S=1/2 → **Fermion**
- Particule α (2 protons et 2 neutrons) : S=0 → **Boson**
- Atome d'hydrogène (1 proton et 1 électron) : S=0 ou S=1→ **Boson**

Règle simple : une particule composite comportant un **nombre impair** de fermions est un fermion (car spin demi-entier – voir QCM). Sinon, c'est un boson.



Boson ou fermion ?

Lequel des deux atomes de sodium ci-dessous est un boson ?

1. $^{22}_{11}\mathrm{Na}$ A = 22, Z = 11
2. $^{23}_{11}\mathrm{Na}$ A = 23, Z = 11

Z protons, Z électrons, A-Z neutrons.

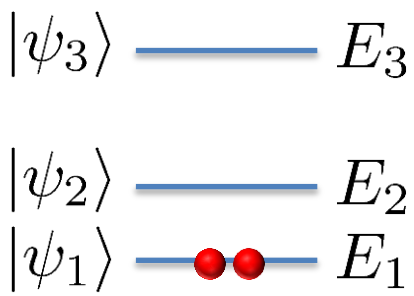
C'est donc la parité du nombre de neutrons A-Z qui gouverne la nature de l'atome : boson pour un nombre pair de neutrons, fermion pour un nombre impair.

Le $^{22}_{11}\mathrm{Na}$ est un fermion (11 neutrons).

Le $^{23}_{11}\mathrm{Na}$ est un boson (12 neutrons).

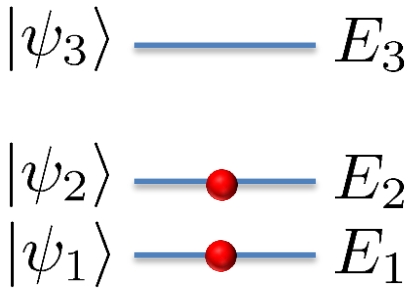
Deux bosons indépendants de spin 0

- Etat fondamental (énergie $2E_1$)



$$|\Psi\rangle = |a:\psi_1\rangle \otimes |b:\psi_1\rangle$$

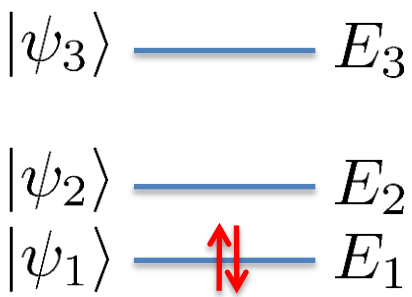
- Premier état excité (énergie $E_1 + E_2$)



$$|\Psi\rangle = \frac{|a:\psi_1\rangle \otimes |b:\psi_2\rangle + |a:\psi_2\rangle \otimes |b:\psi_1\rangle}{\sqrt{2}}$$

Espace propre de dimension 1 (au lieu de 2 pour des particules discernables)

Deux fermions indépendants de spin ½



$$\mathcal{E}_H = \mathcal{E}^{(a)}_{\text{externe}} \otimes \mathcal{E}^{(a)}_{\text{spin}} \otimes \mathcal{E}^{(b)}_{\text{externe}} \otimes \mathcal{E}^{(b)}_{\text{spin}}$$

$$= \underbrace{\mathcal{E}^{(a)}_{\text{externe}} \otimes \mathcal{E}^{(b)}_{\text{externe}}}_{\text{Partie orbitale}} \otimes \underbrace{\mathcal{E}^{(a)}_{\text{spin}} \otimes \mathcal{E}^{(b)}_{\text{spin}}}_{\text{Spin}}$$

- Etat fondamental (énergie $2E_1$)

$$|\Psi\rangle = |a:\psi_1\rangle \otimes |b:\psi_1\rangle \otimes (c_{++}|a:+,b:+\rangle + c_{+-}|a:+,b:-\rangle + c_{-+}|a:-,b:+\rangle + c_{--}|a:-,b:-\rangle)$$

$$\hat{P}_{ab}|\Psi\rangle = -|\Psi\rangle \Rightarrow c_{++} = c_{--} = 0 \quad \text{et} \quad c_{+-} = -c_{-+}$$

$$|\Psi\rangle = \underbrace{|a:\psi_1\rangle \otimes |b:\psi_1\rangle}_{\text{Partie orbitale symétrique}} \otimes \underbrace{\frac{|a:+,b:-\rangle - |a:-,b:+\rangle}{\sqrt{2}}}_{\text{Etat de spin antisymétrique (singulet)}}$$



Premier niveau excité pour deux fermions

Parmi les vecteurs d'état ci-dessous, le ou lesquels sont acceptables pour une paire de fermions identiques de spin ½ ?

A. $(|a:\psi_1\rangle \otimes |b:\psi_2\rangle + |a:\psi_2\rangle \otimes |b:\psi_1\rangle)/\sqrt{2} \otimes |s=0,m=0\rangle$

B. $(|a:\psi_1\rangle \otimes |b:\psi_2\rangle - |a:\psi_2\rangle \otimes |b:\psi_1\rangle)/\sqrt{2} \otimes |s=0,m=0\rangle$

C. $(|a:\psi_1\rangle \otimes |b:\psi_2\rangle + |a:\psi_2\rangle \otimes |b:\psi_1\rangle)/\sqrt{2} \otimes |s=1,m\rangle$

D. $(|a:\psi_1\rangle \otimes |b:\psi_2\rangle - |a:\psi_2\rangle \otimes |b:\psi_1\rangle)/\sqrt{2} \otimes |s=1,m\rangle$

$$|s=0,m=0\rangle = (|+-\rangle - |-+\rangle)/\sqrt{2}$$

$$|s=1,m=1\rangle = |++\rangle$$

$$|s=1,m=0\rangle = (|+-\rangle + |-+\rangle)/\sqrt{2}$$

$$|s=1,m=-1\rangle = |--\rangle$$

Singulet : antisymétrique
Triplet : symétrique

➡ Sous-espace de dimension 4 (au lieu de 8 pour des particules discernables).

Tapez la touche 0/J pour effacer toutes vos réponses et recommencer au début

3.

N particules indiscernables indépendantes

$$\mathcal{E}_H = \mathcal{E}^{(1)} \otimes \mathcal{E}^{(2)} \otimes \ldots \otimes \mathcal{E}^{(N)}$$

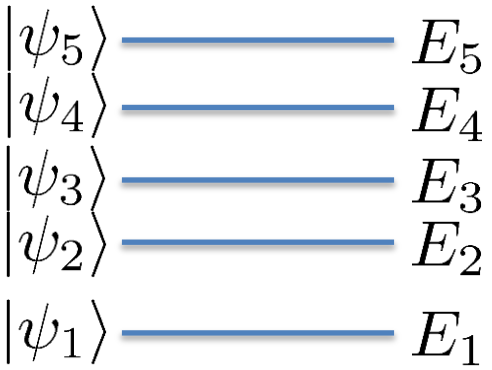
N particules identiques indépendantes

On néglige les interactions entre particules comme par exemple les termes de répulsion Coulombienne du type $e^2/|\vec{r}_n - \vec{r}_m|$.

On a alors $\hat{H} = \sum_{n=1}^{N} \hat{I}^{(1)} \otimes \ldots \otimes \hat{h}^{(n)} \otimes \ldots \otimes \hat{I}^{(N)} = \sum_{n=1}^{N} \hat{h}^{(n)}$

On suppose connus les états propres et valeurs propres du hamiltonien à une particule $\hat{h}$.

$$\hat{h}|\psi_\alpha\rangle = E_\alpha|\psi_\alpha\rangle$$



$|\Psi\rangle = |1 : \psi_{\alpha_1}\rangle \otimes |2 : \psi_{\alpha_2}\rangle \otimes \ldots \otimes |N : \psi_{\alpha_N}\rangle$ est vecteur propre de $\hat{H}$ avec la valeur propre $E = E_{\alpha_1} + E_{\alpha_2} + \ldots + E_{\alpha_N}$.

Système de N bosons

On considère les $N!$ permutations p de $\{1, 2, \ldots, N\}$, ainsi que les opérateurs correspondants $\hat{P}_p$ agissant dans $\mathcal{E}_H$.

Principe de Pauli appliqué à des **bosons** : $\hat{P}_p|\Psi\rangle = |\Psi\rangle$

Soit une « **configuration** » donnée :

$$|1 : \psi_{\alpha_1}\rangle \otimes |2 : \psi_{\alpha_2}\rangle \otimes \ldots \otimes |N : \psi_{\alpha_N}\rangle$$

On construit un état acceptable par « **symétrisation** » :

$$|\Psi\rangle = \frac{C}{\sqrt{N!}} \sum_p \hat{P}_p |1 : \psi_{\alpha_1}\rangle \otimes \ldots \otimes |N : \psi_{\alpha_N}\rangle$$

où C est une constante de normalisation.

Système de N fermions

Principe de Pauli appliqué à des **fermions** : $\hat{P}_p|\Psi\rangle = \epsilon_p|\Psi\rangle$

signature de la permutation p.

Soit une « **configuration** » donnée :

$$|1:\psi_{\alpha_1}\rangle \otimes |2:\psi_{\alpha_2}\rangle \otimes \ldots \otimes |N:\psi_{\alpha_N}\rangle$$

On construit un état acceptable par « **anti-symétrisation** » :

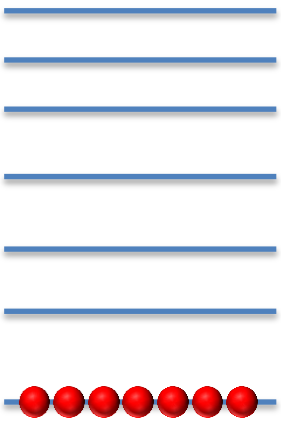
$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p \epsilon_p \hat{P}_p |1:\psi_{\alpha_1}\rangle \otimes \ldots \otimes |N:\psi_{\alpha_N}\rangle$$

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |1:\psi_{\alpha_1}\rangle & |1:\psi_{\alpha_2}\rangle & \ldots & |1:\psi_{\alpha_N}\rangle \\ |2:\psi_{\alpha_1}\rangle & |2:\psi_{\alpha_2}\rangle & \ldots & |2:\psi_{\alpha_N}\rangle \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ |N:\psi_{\alpha_1}\rangle & |N:\psi_{\alpha_2}\rangle & \ldots & |N:\psi_{\alpha_N}\rangle \end{vmatrix}$$

Déterminant de Slater

⇒ s'annule dès que deux colonnes sont identiques : deux fermions identiques ne peuvent pas être dans le même état (**principe d'exclusion de Pauli**).

Etat fondamental d'un système de N bosons



$$|\Psi\rangle = |1 : \psi_1\rangle \otimes |2 : \psi_1\rangle \otimes \ldots \otimes |N : \psi_1\rangle$$

Les N bosons sont dans le même état quantique!

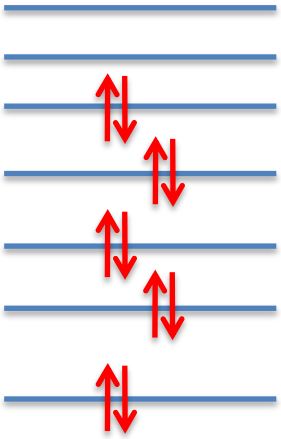
➡ Lasers : voir cours d'optique quantique 1 (PHY551A) et 2 (PHY562)





➡ Condensats de Bose-Einstein : voir cours de physique statistique (PHY433, PHY434)

Etat fondamental d'un système de N fermions de spin ½



Cas où $\hat{h}$ ne fait pas intervenir le spin :

$$\hat{h}|\psi_\alpha \pm\rangle = E_\alpha |\psi_\alpha \pm\rangle$$

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |1:\psi_1+\rangle & |1:\psi_1-\rangle & |1:\psi_2+\rangle & \dots & |1:\psi_{N/2}-\rangle \\ |2:\psi_1+\rangle & |2:\psi_1-\rangle & |2:\psi_2+\rangle & \dots & |2:\psi_{N/2}-\rangle \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ |N:\psi_1+\rangle & |N:\psi_1-\rangle & |N:\psi_2+\rangle & \dots & |N:\psi_{N/2}-\rangle \end{vmatrix}$$

➡ Remplissage des orbitales atomiques, des orbitales moléculaires, et des bandes d'énergie dans les solides.

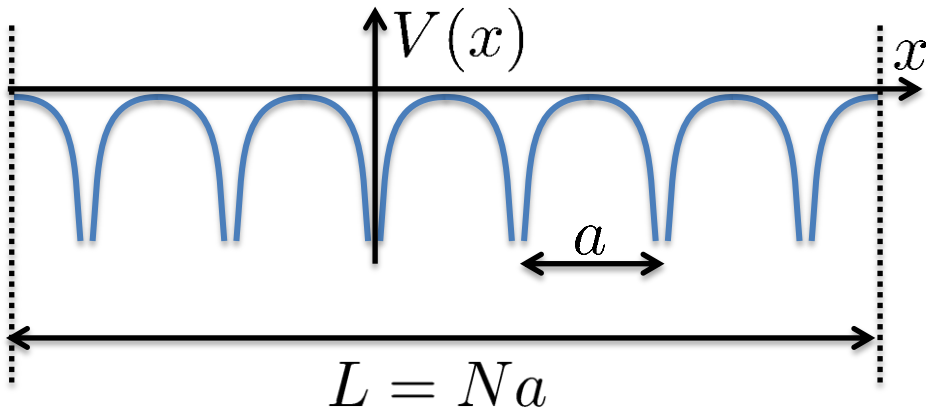
Structure électronique d'un solide cristallin

Théorème de Bloch

$$\psi_{n,k_x}(x) = e^{ik_x x} u_{n,k_x}(x)$$

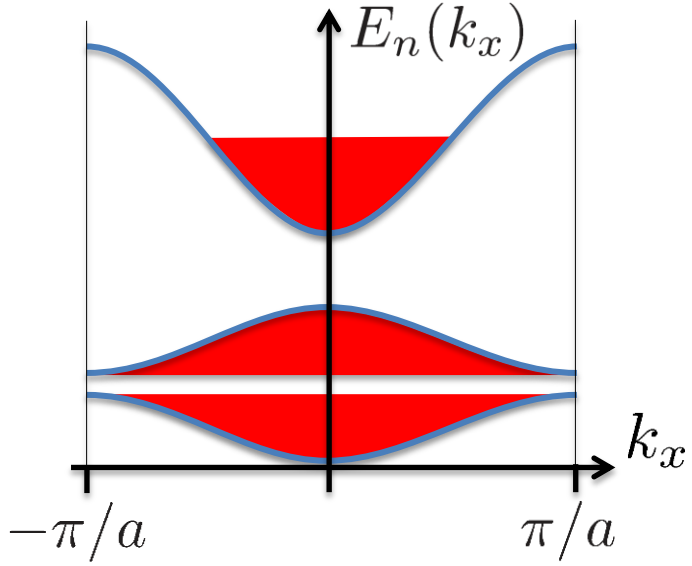
$$\hat{H}|\psi_{n,k_x}\rangle = E_n(k_x)|\psi_{n,k_x}\rangle$$

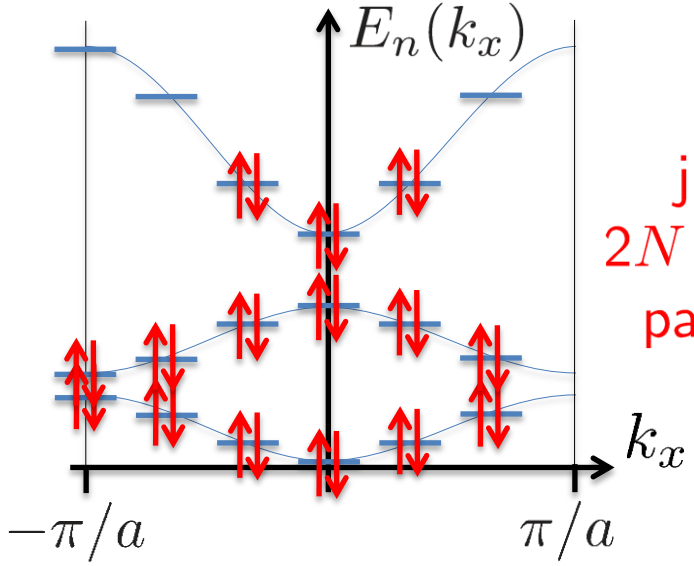
$$k_x \in [-\pi/a, \pi/a[$$



Conditions aux limites périodiques : $\psi(x+L) = \psi(x) \quad \Rightarrow k_x L = 2p\pi$

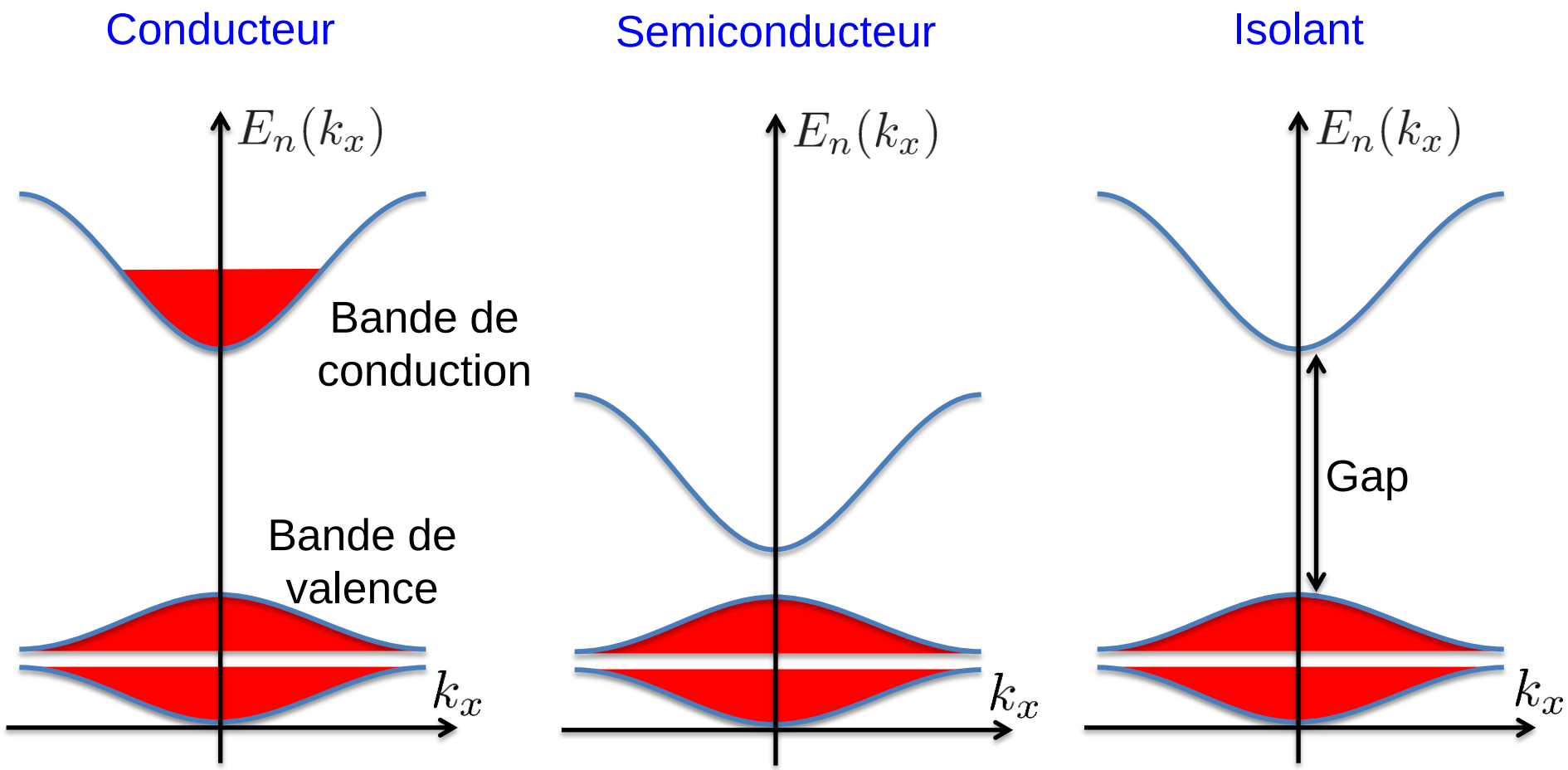
$$p \in \{-N/2, -N/2+1, \cdots, N/2-1\}$$





jusqu'à
$2N$ électrons
par bande

Remplissage des bandes d'énergie d'un solide



Gap < 2.5 eV

4.

Structure électronique des atomes

Atome à Z électrons : un problème à N corps

$$\hat{H} = \sum_{n=1}^{Z} \frac{\hat{p}_n^2}{2m_e} - \sum_{n=1}^{Z} \frac{Ze^2}{\hat{r}_n} + \underbrace{\sum_{n=1}^{Z} \sum_{m=n+1}^{Z} \frac{e^2}{|\hat{\vec{r}}_n - \hat{\vec{r}}_m|}}_{\text{Interaction Coulombienne entre électrons}}$$

$$= \sum_{n=1}^{Z} V(\hat{r}_n) + \hat{W}$$

$V(\hat{r})$ est un potentiel qui prend en compte **l'effet moyen** de l'interaction avec les Z-1 autres électrons. Il est déterminé de façon à minimiser $\hat{W}$, par exemple à l'aide d'une méthode itérative prenant en compte les orbitales occupés (méthode « auto-cohérente »).

L'**approximation du champ central** consiste à négliger $\hat{W}$.

Approximation du champ central

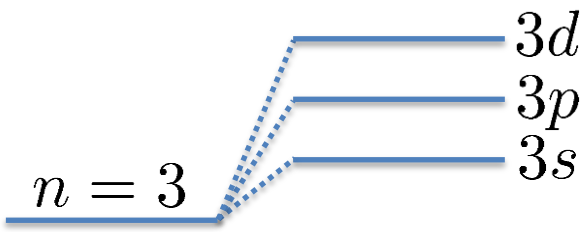
$$\hat{h} = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + U(\hat{r}) \qquad U(r) = -\frac{Ze^2}{r} + V(r)$$

$$\psi_{n,\ell,m}(r,\theta,\varphi) = R_{n,\ell}(r)Y_{\ell,m}(\theta,\varphi)$$

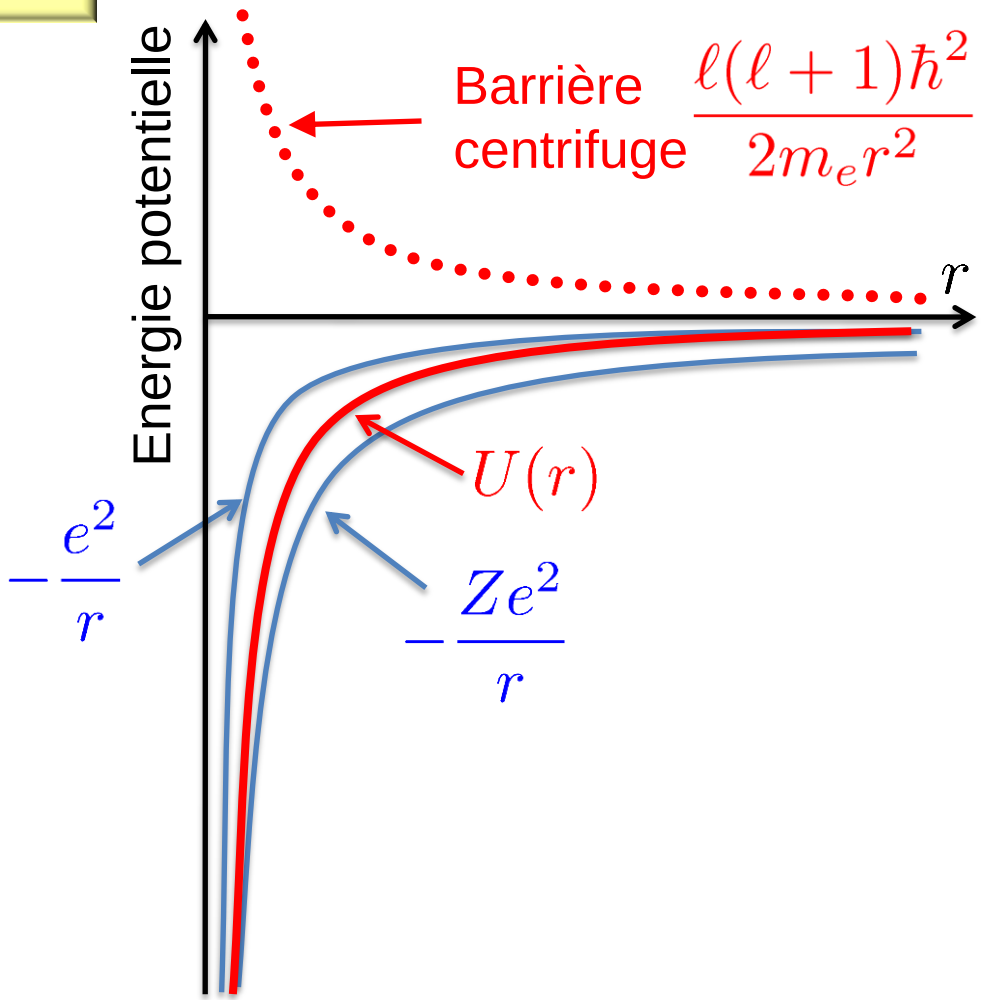
Deux cas limites simples :

- $r \longrightarrow 0$: pas d'écrantage
- $r \longrightarrow \infty$: écrantage complet

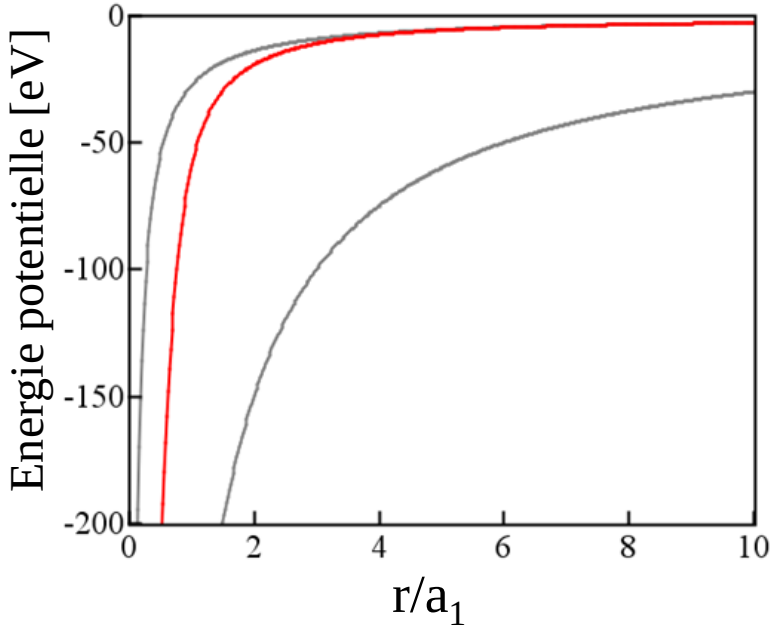
Charge : $Zq - (Z-1)q = q$



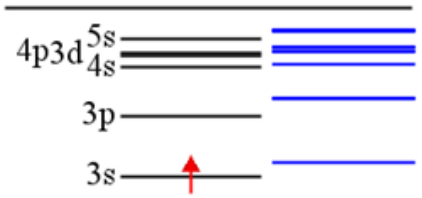
$E_{n,\ell}$ augmente avec ℓ.



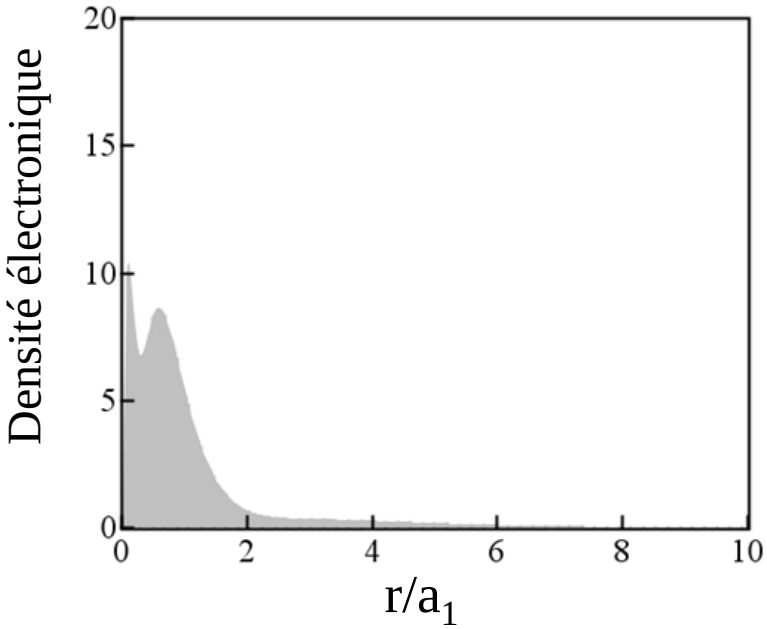
Calcul numérique pour le Sodium (Z=11)

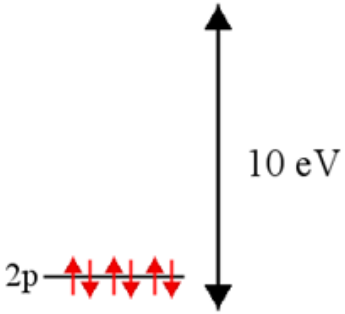


$\hat{H}\psi = E\psi$



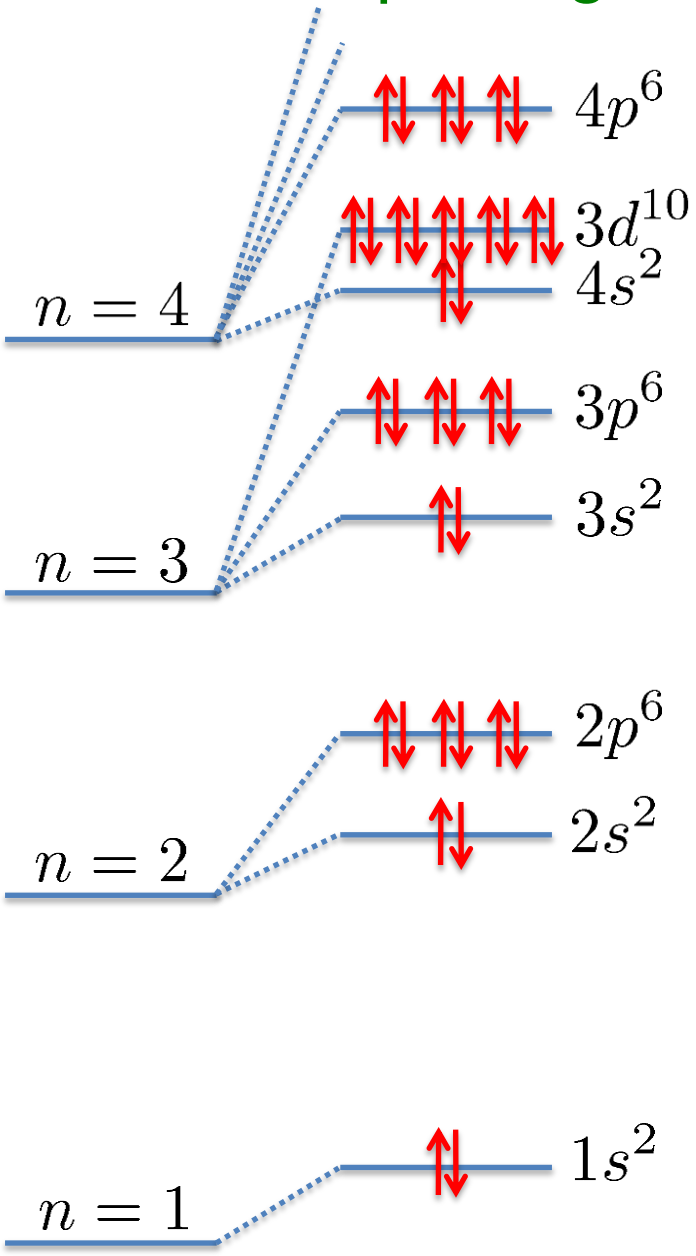
$\Delta U = -\frac{\rho}{\epsilon_0}$





Itération n°50

Remplissage des niveaux électroniques



Ga Ge As Se Br Kr

Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn

K Ca

Al Si P S Cl Ar

Na Mg

B C N O F Ne

Li Be

H He

Règle de Klechkowski

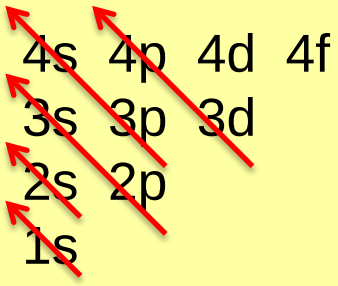
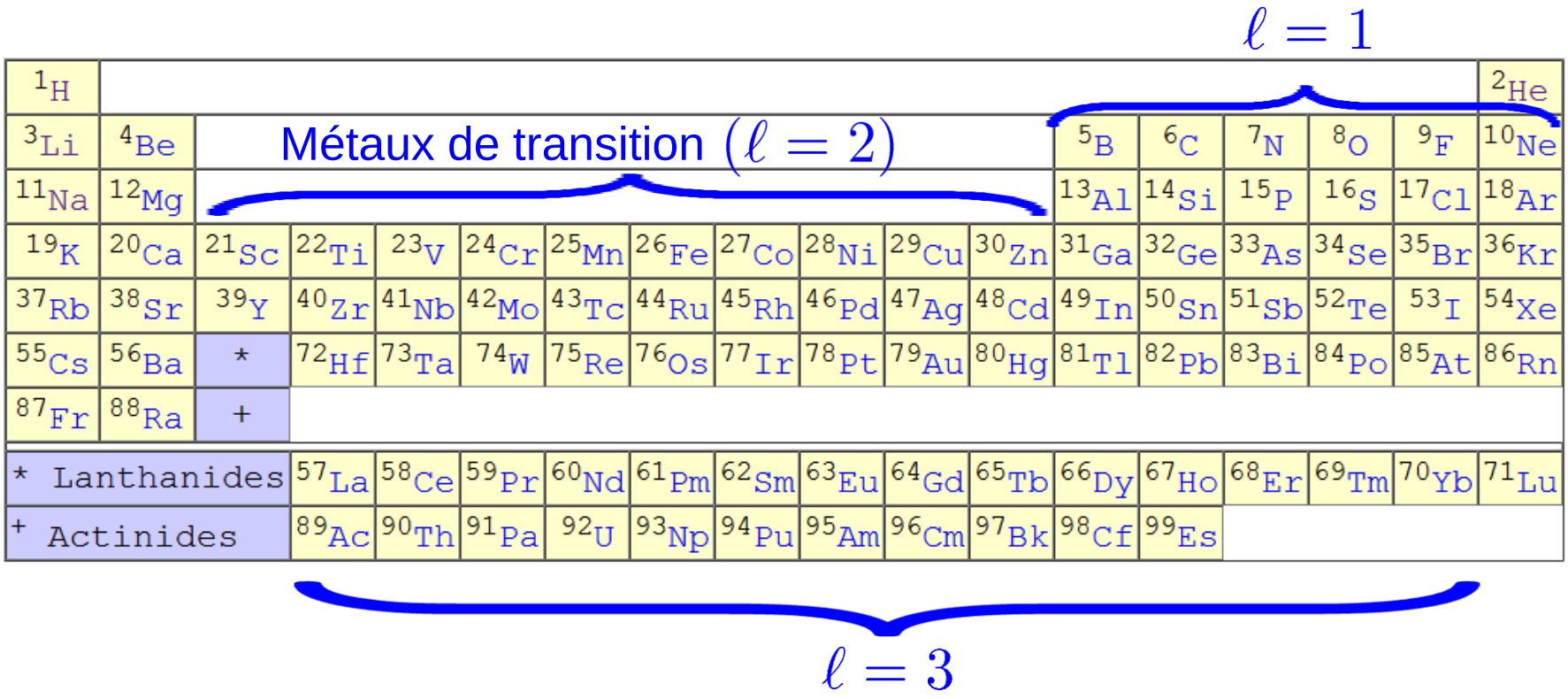


Tableau périodique des éléments

$$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,[4s^2\,3d^{10}]\,4p^6\,[5s^2\,4d^{10}]\,5p^6\,[6s^2\,4f^{14}\,5d^{10}]\,6p^6\,[7s^2\,5f^{14}]$$

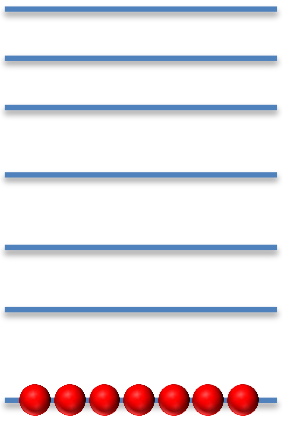


^{1}H																	^{2}He
^{3}Li	^{4}Be											^{5}B	^{6}C	^{7}N	^{8}O	^{9}F	^{10}Ne
^{11}Na	^{12}Mg											^{13}Al	^{14}Si	^{15}P	^{16}S	^{17}Cl	^{18}Ar
^{19}K	^{20}Ca	^{21}Sc	^{22}Ti	^{23}V	^{24}Cr	^{25}Mn	^{26}Fe	^{27}Co	^{28}Ni	^{29}Cu	^{30}Zn	^{31}Ga	^{32}Ge	^{33}As	^{34}Se	^{35}Br	^{36}Kr
^{37}Rb	^{38}Sr	^{39}Y	^{40}Zr	^{41}Nb	^{42}Mo	^{43}Tc	^{44}Ru	^{45}Rh	^{46}Pd	^{47}Ag	^{48}Cd	^{49}In	^{50}Sn	^{51}Sb	^{52}Te	^{53}I	^{54}Xe
^{55}Cs	^{56}Ba	*	^{72}Hf	^{73}Ta	^{74}W	^{75}Re	^{76}Os	^{77}Ir	^{78}Pt	^{79}Au	^{80}Hg	^{81}Tl	^{82}Pb	^{83}Bi	^{84}Po	^{85}At	^{86}Rn
^{87}Fr	^{88}Ra	+															
* Lanthanides			^{57}La	^{58}Ce	^{59}Pr	^{60}Nd	^{61}Pm	^{62}Sm	^{63}Eu	^{64}Gd	^{65}Tb	^{66}Dy	^{67}Ho	^{68}Er	^{69}Tm	^{70}Yb	^{71}Lu
+ Actinides			^{89}Ac	^{90}Th	^{91}Pa	^{92}U	^{93}Np	^{94}Pu	^{95}Am	^{96}Cm	^{97}Bk	^{98}Cf	^{99}Es				

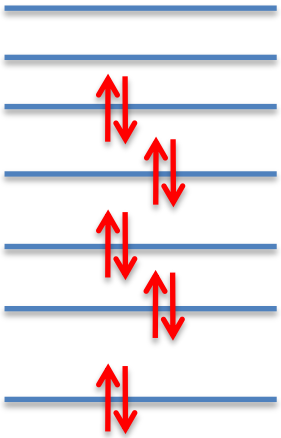
http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/periodictable.htm

En résumé

- Le vecteur d'état est inchangé lors de l'échange de deux bosons identiques.
- Le vecteur d'état change de signe lors de l'échange de deux fermions identiques.
- Principe d'exclusion de Pauli : il est impossible de mettre deux fermions identiques dans le même état quantique.
- L'état fondamental d'un système de bosons identiques indépendants est obtenu en plaçant tous les bosons dans l'état fondamental.



Bosons
Spin entier



Fermions
Spin demi-entier