



HAL
open science

Sur le développement de Wigner-Kirkwood de l'énergie libre et l'évaluation de la correction quantique

Luc Kazandjian, François Soubiran, Jean-Christophe Pain

► To cite this version:

Luc Kazandjian, François Soubiran, Jean-Christophe Pain. Sur le développement de Wigner-Kirkwood de l'énergie libre et l'évaluation de la correction quantique. [Rapport de recherche] Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives. 2022. hal-03769877

HAL Id: hal-03769877

<https://hal.science/hal-03769877>

Submitted on 5 Sep 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Sur le développement de Wigner-Kirkwood de l'énergie libre et l'évaluation de la correction quantique

Luc KAZANDJIAN¹, François SOUBIRAN^{1,2} et Jean-Christophe PAIN^{1,2 *}

¹ CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France

² Laboratoire Matière en Conditions Extrêmes, Université Paris-Saclay, CEA, 91680 Bruyères-le-Châtel Cedex, France

Résumé

Le développement de Wigner-Kirkwood de la correction quantique de l'énergie libre exprimée à la limite classique de la statistique de Boltzmann est généralement dit être en \hbar^2 et seuls ses quelques premiers termes sont présentés. Dans cette étude, on utilise l'équation différentielle de Bloch pour obtenir simplement une description générale de tous les termes sous forme adimensionnée. Le premier terme correctif est proportionnel au produit de λ^2/a^2 , où λ est la longueur d'onde thermique de de Broglie et a^3 est le volume par particule, par une constante de couplage effectif. Ce premier terme sans dimension peut être utilisé pour évaluer l'importance de la correction quantique. En utilisant le modèle du plasma à une composante comme illustration, nous mettons en évidence l'influence de la constante de couplage sur la correction quantique. Les résultats obtenus ne sont pas nouveaux ; l'objectif de cette étude est d'en faire une présentation simple et pédagogique

Mots clés : fonction de partition ; ensemble canonique ; développement de Wigner-Kirkwood ; limite classique ; plasma à une composante.

*jean-christophe.pain@cea.fr

Table des matières

1	Introduction	4
2	Forme générale du développement en \hbar^2 de l'énergie libre	5
3	Discussion	8
4	Application au plasma à une composante	9
5	Conclusion	10
	Annexe A Adimensionnement de l'énergie libre	13
	Annexe B Autre approche du développement de Wigner-Kirkwood	14

1 Introduction

La description des propriétés physiques de la matière dans un large domaine thermodynamique nécessite le recours à des approches très variées. A basse densité, on peut accepter l'hypothèse du régime classique, sans oublier que l'ionisation est importante à haute température. Mais, si la densité augmente, il faut prendre en compte les interactions à N corps et les effets quantiques. Les systèmes les plus compliqués sont probablement ceux de la matière condensée et de la matière dense et chaude pour lesquels les électrons sont dégénérés et même les noyaux peuvent avoir un comportement quantique.

Les approches Monte-Carlo quantique (QMC : Quantum Monte Carlo) [1] ou de dynamique moléculaire par intégrale de chemin (PIMD : Path-Integral Molecular Dynamics) [2] peuvent traiter de tels systèmes mais au prix d'un coût élevé en temps de calcul. A plus haute température, on peut diminuer la lourdeur du calcul en considérant les noyaux comme classiques et en mettant en œuvre les approches de dynamique moléculaire quantique (voir références en [3]), de Monte-Carlo par intégrale de chemin (PIMC : Path-Integral Monte-Carlo) [4, 5] ou même de dynamique moléculaire des pseudo-atomes [6]. Mais ces techniques sont encore très coûteuses en temps de calcul et il est important de déterminer les hypothèses à prendre en compte et d'évaluer l'importance des effets à N corps et des effets quantiques afin de choisir l'approche appropriée. Pour les effets à N corps, on peut examiner des paramètres de couplage. Il est un peu plus difficile d'évaluer les effets quantiques.

Les propriétés thermodynamiques d'un système peuvent être obtenues à partir de la fonction de partition Q définie dans l'ensemble canonique par [7]

$$Q = \text{Tr}(e^{-\beta\hat{H}}), \quad (1)$$

où \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien du système, Tr désigne la trace de l'argument, et $\beta = 1/(k_B T)$, où T est la température du système et k_B est la constante de Boltzmann. A la limite classique de la statistique de Boltzmann, la fonction de partition peut être simplifiée et prise égale à [7]

$$Q_{\text{cl}} = \frac{1}{h^{3N} N!} \iint \exp(-\beta H) \, d\mathbf{r} \, d\mathbf{p}, \quad (2)$$

où h est la constante de Planck, N est le nombre d'atomes du système, m est la masse des atomes (ils sont supposés identiques par simplicité), $H = \mathbf{p}^2/2m + V(\mathbf{r})$, $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ est le vecteur position à $3N$ dimensions dans l'espace des configurations, $V(\mathbf{r})$ est l'énergie potentielle du système, et $\mathbf{p} = (\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ est le vecteur à $3N$ dimensions des quantités de mouvement des atomes du système. $V(\mathbf{r})$ est une fonction régulière de \mathbf{r} .

Pour un système presque classique, si la statistique de Boltzmann s'applique, le rapport Q/Q_{cl} peut s'exprimer par le développement de Wigner-Kirkwood [7–11]. Ce dernier est habituellement dit être en puissances de \hbar^2 [7, 10], où \hbar est $h/(2\pi)$, ou de manière équivalente de λ^2 , où $\lambda = \hbar\sqrt{\beta/m}$ est la longueur d'onde thermique de de Broglie [11, 12]. La terminologie habituellement utilisée, la limite $\hbar \rightarrow 0$, est cependant conceptuellement non satisfaisante puisque la constante de Planck est...une constante. Il est mathématiquement erroné de parler d'un développement de Taylor en puissances d'une quantité constante. Une solution alternative habituelle est de dégager un paramètre adimensionné. Dans le cas présent, il est généralement

dit que les effets quantiques sont caractérisés par le rapport λ/l où l est une longueur caractéristique des interactions [11] ou le rayon moyen d'un atome [7]. Outre une présentation simple du calcul formel du développement de Wigner-Kirkwood, un objectif de cette étude est de clarifier ce point.

L'intérêt du premier terme correctif du développement est de permettre d'évaluer l'importance de la correction quantique. S'il est petit comparé à 1, il est possible de traiter le système comme classique et d'ajouter la correction. Si le terme correctif n'est pas petit comparé à 1, alors un traitement quantique des particules est nécessaire et il faut utiliser une approche plus générale relaxant l'hypothèse du régime classique. Un autre objectif de cette étude est d'exprimer et d'interpréter simplement ce terme correctif.

2 Forme générale du développement en \hbar^2 de l'énergie libre

Soit $\nabla = (\nabla_1, \dots, \nabla_N)$ le gradient dans l'espace des configurations à $3N$ dimensions. Le système est supposé contenu dans un volume cubique \mathcal{V} . Nous définissons a et \mathbf{r}' par

$$a^3 = \frac{\mathcal{V}}{N}, \quad (3)$$

et

$$\mathbf{r}' = \frac{\mathbf{r}}{a}. \quad (4)$$

Sous l'hypothèse de validité de la statistique de Boltzmann, la fonction de partition Q peut s'écrire comme [11]

$$Q = \frac{1}{N!} \int \langle \mathbf{r} | e^{-\beta \hat{H}} | \mathbf{r} \rangle d\mathbf{r}, \quad (5)$$

où nous avons utilisé la notation bra-ket [13] et où \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien qui s'écrit en représentation $|\mathbf{r}\rangle$ comme [13]

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}). \quad (6)$$

Dans l'équation (5), le facteur $1/N!$ vient du dénombrement des états quantiques dans la statistique de Boltzmann [7], et $\langle \mathbf{r} | e^{-\beta \hat{H}} | \mathbf{r} \rangle$ est l'élément diagonal de l'opérateur $e^{-\beta \hat{H}}$ dans la base orthonormée $|\mathbf{r}\rangle$. En utilisant la relation de fermeture en représentation $|\mathbf{p}\rangle$ [13] dans l'équation (5), on obtient

$$Q = \frac{1}{N!} \int \int \langle \mathbf{p} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | e^{-\beta \hat{H}} | \mathbf{p} \rangle d\mathbf{p} d\mathbf{r}, \quad (7)$$

ou, comme $\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle = e^{(i/\hbar)\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} / h^{3N/2}$,

$$Q = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \int e^{-(i/\hbar)\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} g(\mathbf{p}, \mathbf{r}) d\mathbf{p} d\mathbf{r}, \quad (8)$$

avec

$$g(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = e^{-\beta \hat{H}} [e^{(i/\hbar)\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}]. \quad (9)$$

Dans l'équation (9), \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien exprimé en représentation $|\mathbf{r}\rangle$ et défini dans l'équation (6); $\exp(-\beta \hat{H})$ est appliqué à $\exp(i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar)$ considéré comme une fonction scalaire de \mathbf{r} de sorte que $g(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ est une fonction scalaire de \mathbf{r} . On définit $w(\mathbf{p}, \mathbf{r}, \beta)$ par [7]

$$g(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = e^{-\beta H} e^{(i/\hbar)\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} w(\mathbf{p}, \mathbf{r}, \beta), \quad (10)$$

où H est défini en introduction. $g(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ vérifie l'équation différentielle de Bloch [7]

$$\frac{\partial g}{\partial \beta} = -\hat{H}[g]. \quad (11)$$

Les équations (10) et (11) impliquent

$$\frac{\partial w}{\partial \beta} = \frac{\hbar^2}{2m} e^{\beta V} \nabla^2 (w e^{-\beta V}) + i \frac{\hbar}{m} e^{\beta V} \mathbf{p} \cdot \nabla (w e^{-\beta V}). \quad (12)$$

Si on suppose que Q est une fonction analytique de \hbar , il est possible de chercher w sous la forme d'un développement en \hbar [7] :

$$w(\mathbf{p}, \mathbf{r}, \beta) = \sum_{l=0}^{\infty} \hbar^l w_l(\mathbf{p}, \mathbf{r}, \beta). \quad (13)$$

On peut remarquer que Q considéré comme une fonction de \hbar n'est pas analytique pour n'importe quel potentiel [14]. On définit

$$\mathbf{p}' = \sqrt{\frac{\beta}{m}} \mathbf{p}. \quad (14)$$

On substitue l'équation (13) dans l'équation (12) et on égale les coefficients des mêmes puissances de \hbar . Avec la condition évidente $w(\beta = 0) = 1$, on obtient $w_0 = 1$, $w_1 \hbar = -i(\lambda/2a) \mathbf{p}' \cdot \nabla' \beta V$, où le ' suivant l'opérateur ∇ indique que la dérivation est réalisée par rapport à \mathbf{r}' ; on obtient aussi la relation suivante

$$\beta \frac{\partial}{\partial \beta} (w_{l+2} \hbar^{l+2}) = \frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{a^2} e^{\beta V} \nabla'^2 (w_l \hbar^l e^{-\beta V}) + i \frac{\lambda}{a} e^{\beta V} \mathbf{p}' \cdot \nabla' (w_{l+1} \hbar^{l+1} e^{-\beta V}). \quad (15)$$

Avec l'équation (15), on peut montrer par récurrence que chaque $w_l \hbar^l$ est une combinaison linéaire finie de termes proportionnels à βV dérivé l et seulement l fois par rapport à \mathbf{r}' , à $(\lambda/a)^l$, et éventuellement à des produits de l composantes de \mathbf{p}' . On peut remarquer que, pour $l \geq 1$, tous les termes de cette combinaison linéaire finie sont proportionnels à des puissances positives entières de β . On peut aussi remarquer que le nombre de ces termes dépend de N . Supposons que, jusqu'à un entier $l+1$, $w_{l+1} \hbar^{l+1}$ vérifie la propriété ci-dessus. Alors le membre de droite de l'équation (15) vérifie aussi cette propriété et, puisque chaque terme dépend de β comme une puissance entière de β , $w_{l+2} \hbar^{l+2}$, obtenu par intégration du membre de droite de l'équation (15) sous la contrainte $w_{l+2}(\beta = 0) = 0$, vérifie aussi cette propriété. Cette dernière est donc démontrée par récurrence et on peut écrire

$$w_l \hbar^l = \left(\frac{\lambda}{a}\right)^l F_l(\beta V, \mathbf{p}', N), \quad (16)$$

où F_l est une fonction sans dimension qui dépend seulement de βV , \mathbf{p}' , et N avec la dépendance en βV et \mathbf{p}' décrite précédemment. En substituant les équations (10), (13), et (16) dans le membre de droite de l'équation (8), on trouve

$$\frac{Q}{Q_{cl}} = 1 + \sum_{L=1}^{\infty} A_{2L}[\beta V; N] \left(\frac{\lambda^2}{a^2}\right)^L, \quad (17)$$

avec

$$A_{2L}[\beta V; N] = \langle F_{2L}(\beta V, \mathbf{p}', N) \rangle_c, \quad (18)$$

où l'indice c désigne la moyenne canonique [7], et où on a tenu compte de l'égalité $w_0 = 1$. Il n'y a pas de terme en $(\lambda/a)^l$ avec l impair car Q/Q_{cl} est une fonction paire de \hbar . A_{2L} est une fonctionnelle sans dimension de $\beta V(\mathbf{r}')$ dépendant de N seulement ; la dépendance de A_{2L} en N vient à la fois de la dépendance de F_{2L} en N et des bornes de l'intégrale sur \mathbf{r}' dans le calcul de la moyenne canonique (toutes les coordonnées x'_j varient entre 0 et $N^{1/3}$). De plus, comme F_{2L} est une combinaison linéaire finie de fonctions séparables de \mathbf{p}' et \mathbf{r}' , A_{2L} est une combinaison linéaire finie de moyennes canoniques de monômes comprenant $2L$ dérivations de βV par rapport à \mathbf{r}' . Ainsi, par exemple, A_2 est nécessairement de la forme

$$A_2[\beta V; N] = \alpha_1 \langle \nabla'^2 \beta V \rangle_c + \alpha_2 \langle (\nabla' \beta V)^2 \rangle_c, \quad (19)$$

où α_1 et α_2 sont des constantes réelles sans dimension dépendant a priori de N .

En pratique, nous souhaitons connaître les propriétés thermodynamiques d'un système, c'est-à-dire, dans l'ensemble canonique, l'énergie libre F qui est égale à

$$F = -k_B T \ln Q. \quad (20)$$

Compte tenu des équations (17) et (20), F est égale à

$$F = F_{cl} - k_B T \ln \left[1 + \sum_{L=1}^{\infty} A_{2L}[\beta V; N] \left(\frac{\lambda^2}{a^2}\right)^L \right], \quad (21)$$

où $F_{cl} = -k_B T \ln Q_{cl}$ est l'énergie libre à la limite classique de la statistique de Boltzmann. L'équation (21) montre que F peut s'écrire comme un développement en puissances de λ^2/a^2 :

$$F = F_{cl} + k_B T \sum_{L=1}^{\infty} B_{2L}[\beta V; N] \left(\frac{\lambda^2}{a^2}\right)^L, \quad (22)$$

où B_{2L} est une fonctionnelle sans dimension de $\beta V(\mathbf{r}')$ dépendant de N seulement. Il reste à savoir comment B_{2L} dépend de N . Comme F est une grandeur extensive et λ^2/a^2 est une grandeur intensive, B_{2L} est nécessairement une grandeur extensive. En conséquence, l'équation (22) implique

$$\frac{F}{Nk_B T} = \frac{F_d}{Nk_B T} + \sum_{L=1}^{\infty} C_{2L}[\beta V] \left(\frac{\lambda^2}{a^2}\right)^L, \quad (23)$$

où C_{2L} est une fonctionnelle sans dimension de $\beta V(\mathbf{r}')$ ne dépendant d'aucun paramètre. Comme A_{2L} , B_{2L} et C_{2L} sont des combinaisons linéaires finies de moyennes canoniques de monômes comprenant $2L$ dérivations de βV par rapport aux coordonnées d'espace.

3 Discussion

On montre en annexe A que l'écriture de F sous la forme (23) peut être obtenue très simplement par adimensionnement de la fonction de partition. Cependant, un simple adimensionnement ne donne, bien sûr, aucune information sur l'expression des coefficients A_{2L} et donc des coefficients B_{2L} et C_{2L} .

Dans l'équation (23), la correction quantique dépend de \hbar via λ^2/a^2 seulement. La limite $\hbar \rightarrow 0$ est donc en fait la limite $\lambda^2/a^2 \rightarrow 0$. Cette limite peut être obtenue en diminuant la masse volumique et/ou en augmentant la température. On peut remarquer que, pour que les termes du développement dans l'équation (23) décroissent quand L augmente à la limite $\lambda^2/a^2 \rightarrow 0$, la décroissance de $(\lambda^2/a^2)^L$ avec L ne doit pas être compensée ou dominée par un éventuel accroissement de $C_L(\beta V)$ à cette limite. Dans cette étude, nous considérons des systèmes tels que, à la limite $\lambda^2/a^2 \rightarrow 0$, les termes du développement de F décroissent quand L augmente. Il est difficile de trouver toutes les conditions suffisantes pour l'existence de tels systèmes. Une condition suffisante évidente est par exemple l'indépendance de la fonction $V(\mathbf{r}')$ par rapport à la température et à la masse volumique.

Le terme de premier ordre en λ^2/a^2 dans l'équation (23) présente un intérêt pratique car il permet une première évaluation de l'importance de la correction quantique à apporter au terme d'ordre 0, $F_d/Nk_B T$. En considérant ce terme et en remarquant que, pour toute fonction régulière $f(\mathbf{r})$,

$$\nabla^2 e^{-\beta f} = -\beta e^{-\beta f} \nabla^2 f + \beta^2 e^{-\beta f} (\nabla f)^2, \quad (24)$$

et que $\nabla^2 e^{-\beta f}$ ne donne pas de contribution de volume par intégration sur \mathbf{r} , A_2 exprimé par l'équation (19) peut aussi être écrit

$$A_2[\beta V; N] = \alpha_3 \langle \nabla^2 \beta V \rangle_c, \quad (25)$$

où α_3 est une constante réelle sans dimension dépendant a priori de N . Comme toutes les particules sont équivalentes, A_2 peut aussi s'écrire

$$A_2[\beta V; N] = \alpha_3 N \langle \nabla_j^2 \beta V \rangle_c, \quad (26)$$

où j désigne une particule arbitraire. Les équations (21), (22) et (23) montrent que $C_2 = B_2/N = -A_2/N$; donc les équations (23) et (26) montrent que, à l'ordre 1 en λ^2/a^2 , $F/Nk_B T$ est égal à

$$\frac{F}{Nk_B T} = \frac{F_d}{Nk_B T} + \xi, \quad (27)$$

avec

$$\xi = -\alpha_3 \frac{\lambda^2}{a^2} \Gamma, \quad (28)$$

et

$$\Gamma = \beta a^2 \langle \nabla_j^2 V \rangle_c. \quad (29)$$

où ∇_j^2 a été remplacé par ∇_j^2 en multipliant par a^2 .

On peut noter que le paramètre ξ est adéquat pour évaluer la correction quantique des propriétés thermodynamiques. Soit C_v la capacité calorifique du système. Si, en première approximation, $\langle \nabla_j^2 V \rangle_c$ est supposé indépendant de T , on peut déduire simplement de l'équation (27) que la correction quantique de C_v/Nk_B est du même ordre que ξ .

Nous interprétons maintenant le paramètre Γ . Si, en première approximation, les particules sont considérées comme oscillant sur une longueur moyenne a sous l'influence d'un potentiel V proche d'une fonction quadratique des coordonnées d'espace des particules, $\langle \nabla_j^2 V \rangle_c a^2$ peut être considéré comme une mesure de l'énergie potentielle de la particule individuelle j . Alors $\beta \langle \nabla_j^2 V \rangle_c a^2$, ou de manière équivalente Γ dans l'équation (29), peut être interprété comme un coefficient de couplage. Ce coefficient de couplage dépend en particulier de la longueur typique de variation de V .

On peut remarquer que, compte tenu de l'équation (24), Γ est proportionnel à $\langle (\nabla_j V)^2 \rangle_c = \langle \mathbf{F}_j^2 \rangle_c$, où \mathbf{F}_j est la force exercée sur la particule j . Cette expression de Γ permet son calcul pratique, par exemple dans une simulation de dynamique moléculaire.

Le fait que le coefficient de couplage intervient dans l'intensité de la correction quantique n'est pas une surprise puisque cette dernière vient de la non-commutativité des opérateurs $\beta \hat{K}$ et $\beta \hat{V}$, où \hat{K} et \hat{V} sont respectivement les opérateurs énergie cinétique et énergie potentielle [7].

Dans l'équation (28), ξ , λ^2/a^2 , et Γ sont des quantités intensives de sorte que α_3 est aussi une quantité intensive. Comme α_3 ne dépend a priori que de N , il est nécessairement une constante réelle pure indépendante de tout paramètre; on peut montrer, par exemple avec la relation de récurrence (15), que $\alpha_3 = -1/24$ (résultat trouvé aussi par une autre approche par Samaj et Jancovici [11]).

4 Application au plasma à une composante

A titre d'illustration, nous considérons le cas particulier du plasma à une composante (OCP) qui consiste en un ensemble d'ions ponctuels identiques de charge Ze , où Z est le numéro atomique et e est la charge du proton, immergés dans un fond électronique neutralisant uniforme [15]. L'énergie potentielle du système est due au fait que chaque noyau interagit avec les autres noyaux et avec la densité électronique neutralisante uniforme; elle est donc égale à

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \int_{\mathcal{V}} n_0 \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_e|} d\mathbf{r}_e, \quad (30)$$

où $n_0 = NZ/\mathcal{V}$ et ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide. Avec l'équation (30), on a [11]

$$\langle \nabla_j^2 V \rangle_c = \frac{n_0 Z e^2}{\epsilon_0}. \quad (31)$$

Le premier terme du membre de droite de (30) ne contribue pas à $\langle \nabla_j^2 V \rangle_c$ car le facteur de Boltzmann $e^{-\beta V}$, avec V en $1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|$ donc fortement divergent en \mathbf{r}_j , pondère $\nabla_j^2 V$ dans le calcul de $\langle \nabla_j^2 V \rangle_c$ [11].

Soit ξ_{OCP} le paramètre ξ pour l'OCP. En insérant l'équation (31) dans l'équation (28), on trouve

$$\xi_{OCP} = \frac{\pi}{6} \frac{\lambda^2}{a^2} \Gamma_{OCP}, \quad (32)$$

où le résultat $\alpha_3 = -1/24$ a été pris en compte et où

$$\Gamma_{OCP} = \beta \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 a}, \quad (33)$$

est la définition habituelle du coefficient de couplage pour le plasma à une composante. Comme il a été interprété dans la discussion, ξ_{OCP} est proportionnel au coefficient de couplage. L'expression (32) de ξ_{OCP} est identique à celle trouvée dans la littérature et exprimée par [15–17]

$$\xi_{OCP} = \frac{1}{24} (\beta \hbar \omega_p)^2, \quad (34)$$

où ω_p est la fréquence de plasma définie par

$$\omega_p^2 = \frac{N}{\mathcal{V}} \frac{Z^2 e^2}{\epsilon_0 m}. \quad (35)$$

On peut remarquer que, en référence [16], les auteurs établissent aussi l'expression du terme en λ^4/a^4 pour le plasma à une composante liquide ou solide. La correction quantique exprimée par ξ_{OCP} dépend de λ^2/a^2 mais aussi de l'intensité relative de l'énergie potentielle comparée à l'énergie cinétique. Pour illustrer l'importance de l'énergie potentielle, nous avons tracé en Figure 1 la variation de la correction quantique de l'énergie libre d'un plasma d'hydrogène totalement ionisé (un OCP) en fonction de la masse volumique et de la température. Les corrections quantiques sont bien sûr très petites à basse densité et à haute température mais deviennent la contribution dominante à l'énergie libre à basse température et haute densité. Dans ce dernier domaine, elles ne peuvent plus être considérées comme des corrections. Sur le graphe, il est clair que l'évolution de la correction quantique est la même que celle du paramètre ξ_{OCP} à haute température et faible densité. Le rapport λ/a ne reproduit pas la dépendance en densité et en température de la correction quantique. Il est ainsi clair que la limite " $\hbar \rightarrow 0$ " généralement évoquée est en fait la limite " $\xi \rightarrow 0$ ".

5 Conclusion

Sous l'hypothèse de validité de la statistique de Boltzmann, nous avons revisité le développement en \hbar^2 de l'énergie libre en utilisant des calculs relativement simples. Nous avons montré

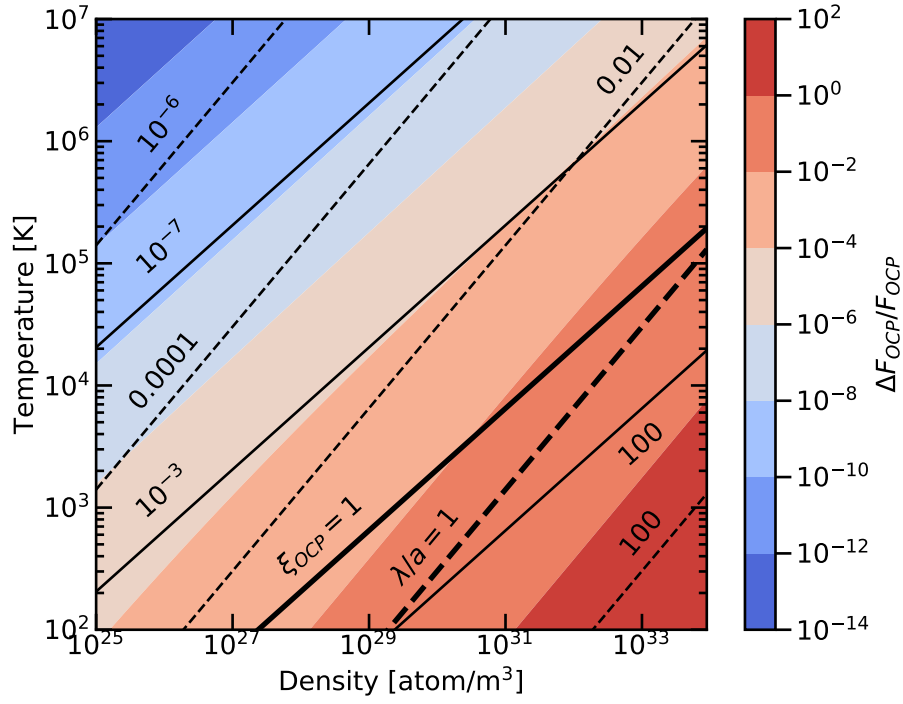


FIGURE 1 – Dépendance en température et en densité du premier terme correctif ΔF_{OCP} du développement de Wigner-Kirkwood de l'énergie libre d'un plasma totalement ionisé d'hydrogène (approximation OCP). L'énergie libre de l'OCP F_{OCP} est la contribution ionique classique telle que définie en Refs [18, 19]. Les lignes pleines sont des isovaleurs du paramètre ξ_{OCP} et les lignes en pointillés sont des isovaleurs de λ/a .

que, sous une forme adimensionnée, le développement de l'énergie libre est un développement en λ^2/a^2 dont les coefficients sont des fonctionnelles sans dimension de l'énergie potentielle (divisée par $k_B T$) qui ne dépendent d'aucun paramètre. Des informations générales sur ces fonctionnelles sont obtenues simplement ; ces fonctionnelles dépendent en particulier (mais pas seulement) de la longueur typique de variation du potentiel.

En retenant le terme correctif de premier ordre ξ du développement en λ^2/a^2 pour évaluer la correction quantique, cette dernière s'avère caractérisée par un paramètre sans dimension proportionnel au produit de λ^2/a^2 et d'un coefficient de couplage effectif, comme montré dans l'équation (28). A titre d'illustration, ce paramètre caractéristique est calculé pour l'OCP ; alors le coefficient de couplage effectif est proportionnel au coefficient de couplage habituellement défini, comme montré dans l'équation (32). Afin d'évaluer correctement l'importance de la correction quantique, il est donc nécessaire de considérer non seulement la température et la densité mais aussi l'intensité des interactions entre les particules du système.

Un cas extrême est celui du gaz parfait. En l'absence d'interactions entre les atomes, les opérateurs \hat{K} et \hat{V} commutent de manière évidente de sorte qu'il n'y a pas de correction quantique sous les hypothèses de la présente étude, et ce quel que soit le rapport λ^2/a^2 . Cependant, les effets d'échange, supposés négligeables ici, doivent maintenant être pris en compte dans le calcul de la correction quantique ; pour un gaz parfait, la contribution relative de ces effets varie comme λ^3/a^3 pour des petites valeurs de λ/a [7].

Comme indiqué dans le résumé, l'objectif principal de ce travail est de nature pédagogique. Une autre approche du développement de Wigner-Kirkwood consiste par exemple à utiliser la transformée de Laplace des éléments de matrice intervenant dans le calcul de la fonction de partition et à obtenir un développement en \hbar de la résolvante de l'opérateur \hat{H} [11]. Cette dernière approche, présentée en Annexe B, est plus lourde que celle présentée ici, au moins pour l'obtention des propriétés générales des termes du développement.

Comme indiqué dans l'introduction, l'hypothèse de la limite classique de la statistique de Boltzmann est utilisée pour les noyaux dans certaines de nos approches comme la dynamique moléculaire quantique par exemple. Dans ce cas, le paramètre ξ d'évaluation de la correction quantique pourrait être calculé comme un "sous-produit" de la simulation (il pourrait d'ailleurs être intéressant de comparer ξ et ξ_{OCP}). Si ξ n'est pas petit, on ne peut pas se contenter d'une approche perturbative. On peut alors prendre directement en compte le caractère quantique des noyaux dans le principe de l'approche utilisée, ce qui entraîne une augmentation importante du temps de calcul, ou utiliser par exemple, après des études de validation, l'approche proposée en référence [20]. Dans cette dernière, Berens et coll. calculent la correction quantique en considérant que les atomes sont des oscillateurs harmoniques dont le spectre fréquentiel est obtenu à partir d'une simulation de dynamique moléculaire classique.

Il reste à valider l'hypothèse de la statistique de Boltzmann, c'est-à-dire le caractère négligeable de l'écart aux statistiques de Fermi-Dirac ou de Bose-Einstein [7]. On peut proposer, en première approche, d'évaluer cet écart en supposant qu'il est peu influencé par les interactions, donc avec le modèle du gaz parfait faiblement dégénéré [7].

Dans nos applications, nous sommes intéressés par la prévision de la pression et de l'énergie interne ; pour cette dernière quantité, définie à une constante près, c'est la capacité calorifique

qu'il faut déterminer. En pratique, quand la correction quantique relative aux noyaux est significative, elle influe essentiellement sur la capacité calorifique et très peu sur la pression ; en effet, avant que, par augmentation de ξ_{OCP} , la correction quantique de la pression due aux noyaux devienne significative, les électrons sont dégénérés et un nouvel accroissement de la correction quantique de la pression par augmentation de ξ_{OCP} s'avère en pratique largement dominé par l'augmentation de la pression électronique.

Cette étude a donné lieu à l'article en Ref. [21].

Annexe A. Adimensionnement de l'énergie libre

On suppose valide la statistique de Boltzmann. On reprend les notations du texte principal sauf indication contraire. Avec les équations (8) et (9), on a

$$Q = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \int e^{-(i/\hbar)\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} e^{-\beta\hat{H}} [e^{(i/\hbar)\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}] d\mathbf{p} d\mathbf{r}. \quad (36)$$

On pose

$$\mathbf{p}' = \frac{a}{\hbar} \mathbf{p}. \quad (37)$$

et

$$\mathbf{r}' = \frac{\mathbf{r}}{a}. \quad (38)$$

On utilise ici la notation \mathbf{p}' du texte principal pour désigner une grandeur différente. Avec (36), (37), et (38), on obtient

$$Q = \frac{1}{N! (2\pi)^{3N}} \int \int e^{-i\mathbf{p}'\cdot\mathbf{r}'} e^{-\beta\hat{H}} [e^{i\mathbf{p}'\cdot\mathbf{r}'}] d\mathbf{p}' d\mathbf{r}', \quad (39)$$

avec

$$\beta\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{a^2} \nabla'^2 + \beta V(\mathbf{r}'). \quad (40)$$

D'après les équations (39) et (40), il apparaît que la fonction de partition Q est une fonctionnelle de $\beta V(\mathbf{r}')$ dépendant des seuls paramètres λ^2/a^2 et N ; la dépendance en N provient à la fois du préfacteur et des bornes d'intégration sur \mathbf{r}' . Pour la fonction de partition classique, on obtient de même facilement que

$$Q_{cl} = \frac{1}{N! (2\pi)^{3N}} \int \int e^{-\beta H} d\mathbf{p}' d\mathbf{r}', \quad (41)$$

avec

$$\beta H = \frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{a^2} \mathbf{p}'^2 + \beta V(\mathbf{r}'). \quad (42)$$

Les équations (39) et (41) montrent que Q tend vers Q_{cl} quand λ^2/a^2 tend vers 0. Ces équations montrent aussi que Q et Q_{cl} sont des fonctionnelles de $\beta V(\mathbf{r}')$ ne dépendant que de λ^2/a^2 et de N . Comme on a [7]

$$\frac{F}{Nk_B T} - \frac{F_{cl}}{Nk_B T} = -\frac{1}{N} \ln \left(\frac{Q}{Q_{cl}} \right), \quad (43)$$

on peut écrire $F/Nk_B T - F_{cl}/Nk_B T$ comme une fonctionnelle X de $\beta V(\mathbf{r}')$ ne dépendant que de λ^2/a^2 :

$$\frac{F}{Nk_B T} - \frac{F_{cl}}{Nk_B T} = X[\beta V(\mathbf{r}'); \lambda^2/a^2], \quad (44)$$

où la dépendance en N a disparu du fait du caractère extensif de l'énergie libre. Si on suppose que $F/Nk_B T$ est une fonction analytique de λ^2/a^2 , il existe, à la limite $\lambda^2/a^2 \rightarrow 0$, un développement de la forme

$$\frac{F}{Nk_B T} - \frac{F_{cl}}{Nk_B T} = \sum_{L=1}^{\infty} X_L[\beta V(\mathbf{r}')] \left(\frac{\lambda^2}{a^2} \right)^L, \quad (45)$$

où X_L est une fonctionnelle de $\beta V(\mathbf{r}')$ ne dépendant d'aucun paramètre.

Une simple approche par adimensionnement permet d'obtenir la forme générale du développement de Wigner-Kirkwood mais ne donne bien sûr aucune information sur les expressions analytiques des fonctionnelles X_L pour L strictement positif.

Annexe B. Autre approche du développement de Wigner-Kirkwood

Nous reprenons ici l'approche de Samaj et Jancovici [11]. Sauf indication contraire, nous reprenons les notations du texte principal. La fonction de partition s'écrit [11]

$$Q = \frac{1}{N!} \int B_\beta(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (46)$$

avec

$$B_\beta(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | e^{-\beta \hat{H}} | \mathbf{r} \rangle, \quad (47)$$

où nous avons utilisé la notation bra-ket et où \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien qui s'exprime en représentation $|\mathbf{r}\rangle$ par

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}). \quad (48)$$

En utilisant la relation de fermeture en représentation $|\mathbf{p}\rangle$ dans l'équation (47), nous obtenons

$$B_\beta(\mathbf{r}) = \int \langle \mathbf{p} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | e^{-\beta \hat{H}} | \mathbf{p} \rangle d\mathbf{p}, \quad (49)$$

soit, comme $\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle = e^{(i/\hbar)\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} / h^{3N/2}$,

$$h^{3N} B_\beta(\mathbf{r}) = \int e^{-(i/\hbar)\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} e^{-\beta \hat{H}} [e^{(i/\hbar)\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}] d\mathbf{p}. \quad (50)$$

Comme dans la référence [11], nous définissons $B_z(\mathbf{r})$ comme la transformée de Laplace de $B_\beta(\mathbf{r})$, c'est-à-dire

$$B_z(\mathbf{r}) = \int_0^\infty B_\beta(\mathbf{r}) e^{-\beta z} d\beta, \quad (51)$$

où z est un scalaire. Etant donné l'identité

$$(\hat{H} + z\hat{I})^{-1} = \int_0^\infty e^{-\beta z} e^{-\beta\hat{H}} d\beta, \quad (52)$$

où \hat{I} est l'opérateur identité, les équations (50) et (51) donnent

$$h^{3N} B_z(\mathbf{r}) = \int e^{-(i/\hbar)\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} (\hat{H} + z\hat{I})^{-1} e^{(i/\hbar)\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{p}. \quad (53)$$

Nous posons

$$\hat{H} + z\hat{I} = \hat{O} + D\hat{I}, \quad (54)$$

où, pour une valeur donnée de \mathbf{p} , D et \hat{O} sont définis par

$$D = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + z, \quad (55)$$

et

$$\hat{O} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \hat{I}. \quad (56)$$

De plus, on a l'identité suivante

$$(D\hat{I} + \hat{O})^{-1} = D^{-1} \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k (\hat{O}D^{-1}\hat{I})^k. \quad (57)$$

Par ailleurs, on peut vérifier que, en représentation $|\mathbf{r}\rangle$,

$$\hat{O}[f(\mathbf{r}) e^{(i/\hbar)\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}] = -e^{(i/\hbar)\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + i\frac{\hbar}{m} \mathbf{p} \cdot \nabla \right] f(\mathbf{r}), \quad (58)$$

où f est une fonction régulière de \mathbf{r} . Avec les équations (54), (57) et (58), nous obtenons

$$e^{-(i/\hbar)\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} (\hat{H} + z\hat{I})^{-1} e^{(i/\hbar)\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} = D^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + i\frac{\hbar}{m} \mathbf{p} \cdot \nabla \right] D^{-1} \right\}^n. \quad (59)$$

On déduit des équations (53) et (59) que

$$h^{3N} B_z(\mathbf{r}) = \sum_{n=0}^{\infty} h^{3N} B_z^{(n)}(\mathbf{r}), \quad (60)$$

avec

$$h^{3N} B_z^{(n)}(\mathbf{r}) = \int D^{-1} \left\{ \left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + i\frac{\hbar}{m} \mathbf{p} \cdot \nabla \right] D^{-1} \right\}^n d\mathbf{p}. \quad (61)$$

Jusqu'à ce stade des calculs, nous avons repris l'approche de Samaj et Jancovici [11]. Nous considérons maintenant la forme générale du développement en \hbar de $h^{3N}B_z$. $h^{3N}B_z^{(n)}$ est un polynôme en \hbar avec des termes de \hbar^n à \hbar^{2n} . D est une fonction paire des composantes de \mathbf{p} . L'équation (61) montre que, en conséquence, les puissances impaires de \hbar sont multipliées par des fonctions impaires des composantes de \mathbf{p} ; donc l'intégration sur \mathbf{p} dans l'équation (61) donne seulement des puissances paires de \hbar dans le développement en \hbar de $h^{3N}B_z$. Le développement en \hbar de $h^{3N}B_\beta$, obtenu à partir de $h^{3N}B_z$ par une transformation de Laplace inverse comme montré par l'équation (51), contient donc seulement des puissances paires de \hbar .

Nous considérons maintenant l'intégrande dans le membre de droite de l'équation (61). Soit L un entier non négatif. Les termes en \hbar^{2L} sont obtenus par multiplication de termes en $(\hbar\mathbf{p} \cdot \nabla/m)^{2l}$ et en $(\hbar^2\nabla^2/m)^{L-l}$; ils sont de la forme

$$A_{L,l} D^{-1} P_{L,2l}(\mathbf{p}) \left(\frac{\hbar}{m}\right)^{2l} \left(\frac{\hbar^2}{m}\right)^{L-l} \frac{1}{D^{k_{L,l}}} \prod_j D^{(n_j)m_j} \quad (62)$$

où l est un entier, avec $0 \leq l \leq L$, $A_{L,l}$ est un réel sans dimension dépendant de L et l seulement, $P_{L,2l}$ est un monôme de degré $2l$ en les composantes de \mathbf{p} dépendant de L et l seulement, $k_{L,l}$ est un entier dépendant de L et l seulement, j est un entier parcourant un ensemble fini dépendant de L et l seulement, n_j et m_j sont des entiers dépendant de j , et $D^{(n_j)}$ est une notation indiquant que D est dérivé n_j fois par rapport aux coordonnées d'espace. D'un point de vue strictement dimensionnel, $(\hbar\mathbf{p} \cdot \nabla/m)^{2l}$ est appliqué à un terme en $1/D^{2l}$ et $(\hbar^2\nabla^2/m)^{L-l}$ est appliqué à un terme en $1/D^{L-l}$; en conséquence, $k_{L,l}$ et les m_j sont contraints par l'égalité suivante

$$k_{L,l} - \sum_j m_j = L + l, \quad (63)$$

où $L + l$ résulte de l'addition de $2l$ et $L - l$. La formation du terme en \hbar^{2L} dans l'équation (62) implique $2L$ dérivations par rapport aux coordonnées d'espace; en conséquence, les n_j et m_j sont contraints par

$$\sum_j n_j m_j = 2L, \quad (64)$$

où, d'un point de vue dimensionnel, $2L$ correspond au nombre de divisions de D par des longueurs. On peut remarquer que, compte tenu de la définition de D dans l'équation (55), $D^{(n_j)m_j}$ ne dépend pas de \mathbf{p} et est égal à $V^{(n_j)m_j}$. Les termes en \hbar^{2L} dans l'équation (62) sont donc de la forme

$$A_{L,l} P_{L,2l}(\mathbf{p}) \left(\frac{\hbar}{m}\right)^{2l} \left(\frac{\hbar^2}{m}\right)^{L-l} \frac{1}{D^{k_{L,l}+1}} \prod_j V^{(n_j)m_j}. \quad (65)$$

Jusqu'ici, nous avons considéré le développement en \hbar^2 de $h^{3N}B_z$ mais nous sommes en fait intéressés par le développement en \hbar^2 de B_β obtenu à partir de B_z par transformation de Laplace inverse. En remarquant, comme Samaj et Jancovici [11], que

$$\frac{1}{D^j} = \int_0^\infty e^{-\beta z} \frac{1}{(j-1)!} \beta^{(j-1)} e^{-\beta[\mathbf{p}^2/2m+V(\mathbf{r})]} d\beta, \quad (66)$$

nous déduisons des équations (55) et (65) que les termes en \hbar^{2L} dans le développement de $h^{3N}B_\beta$ sont de la forme

$$B_{L,l} \left(\frac{\hbar}{m}\right)^{2l} \left(\frac{\hbar^2}{m}\right)^{L-l} \prod_j V^{(n_j)m_j} \beta^{k_{L,l}} e^{-\beta V(\mathbf{r})} P_{L,2l}(\mathbf{p}) e^{-\beta \mathbf{p}^2/2m}, \quad (67)$$

où $B_{L,l}$ est un réel sans dimension dépendant de L et l seulement. Compte tenu de l'équation (63), le terme dans l'équation (67) peut être écrit

$$B_{L,l} \beta^{L+l} \left(\frac{\hbar}{m}\right)^{2l} \left(\frac{\hbar^2}{m}\right)^{L-l} \prod_j (\beta V)^{(n_j)m_j} e^{-\beta V(\mathbf{r})} P_{L,2l}(\mathbf{p}) e^{-\beta \mathbf{p}^2/2m}. \quad (68)$$

Pour obtenir $h^{3N}B_\beta$, il est encore nécessaire d'intégrer sur \mathbf{p} . En remarquant que, pour $P_{L,2l}(\mathbf{p})$ qui est un monôme de degré $2l$ en les composantes de \mathbf{p} [22],

$$\int P_{L,2l}(\mathbf{p}) e^{-\beta \mathbf{p}^2/2m} d\mathbf{p} = C_{L,l}(N) \left(\frac{2m}{\beta}\right)^l \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3N/2}, \quad (69)$$

où $C_{L,l}(N)$ est un réel sans dimension dépendant de L , l , et N seulement, il est possible de déduire des équations (68) et (69) que les termes en \hbar^{2L} dans le développement de $h^{3N}B_\beta$ sont de la forme

$$D_{L,l}(N) \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3N/2} \lambda^{2L} \prod_j (\beta V)^{(n_j)m_j} e^{-\beta V(\mathbf{r})}, \quad (70)$$

où $D_{L,l}(N)$ est un réel sans dimension dépendant de L , l , et N seulement, et λ est la longueur d'onde thermique de de Broglie. Avec les équations (46) et (70), on peut déduire que les termes en \hbar^{2L} , ou de manière équivalente en λ^{2L} , dans le développement de $h^{3N}Q$ sont de la forme

$$E_{L,l}(N) \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3N/2} \lambda^{2L} \int \prod_j (\beta V)^{(n_j)m_j} e^{-\beta V(\mathbf{r})} d\mathbf{r}, \quad (71)$$

où $E_{L,l}(N)$ est un réel sans dimension dépendant de L , l , et N seulement. Si, dans l'intégrale de l'équation (71), nous changeons \mathbf{r} en $\mathbf{r}' = \mathbf{r}/a$, le terme de l'équation (71) peut être écrit, compte tenu de l'équation (64),

$$E_{L,l}(N) \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3N/2} a^{3N} \left(\frac{\lambda^2}{a^2}\right)^L \int \prod_j (\beta V)^{(n_j)'m_j} e^{-\beta V(\mathbf{r}')} d\mathbf{r}', \quad (72)$$

où le $'$ dans $(n_j)'$ indique que la dérivation est réalisée par rapport aux coordonnées \mathbf{r}' . Les bornes de l'intégrale dans l'équation (72) dépendent de N seulement (les coordonnées x'_j des particules varient entre 0 et $N^{1/3}$). Le terme de l'équation (72) est un terme en \hbar^{2L} dans le développement de $h^{3N}Q$; pour Q , compte tenu de la définition de λ , un tel terme est de la forme

$$\left(\frac{a}{\lambda}\right)^{3N} \left(\frac{\lambda^2}{a^2}\right)^L F_{L,l}[\beta V; N], \quad (73)$$

où $F_{L,l}$ est une fonctionnelle sans dimension de $\beta V(\mathbf{r}')$ dépendant de L , l , et N seulement. Finalement, en regroupant les termes de la forme indiquée dans l'équation (73) pour chaque L (on peut remarquer que, pour L donné, le nombre de termes à regrouper dépend de N seulement), le développement de Q peut s'exprimer comme

$$Q = \sum_{L=0}^{\infty} Q_L, \quad (74)$$

avec

$$Q_L = \left(\frac{a}{\lambda}\right)^{3N} \left(\frac{\lambda^2}{a^2}\right)^L G_L[\beta V; N], \quad (75)$$

où G_L est une fonctionnelle sans dimension de $\beta V(\mathbf{r}')$ dépendant de L et N seulement.

En pratique, nous sommes intéressés par les propriétés thermodynamiques du système, c'est-à-dire, dans l'ensemble canonique, par l'énergie libre F égale à [7]

$$F = -k_B T \ln Q. \quad (76)$$

Compte tenu des équations (74) et (76), F est égale à

$$F = F_{cl} - k_B T \ln \left(1 + \sum_{L=1}^{\infty} \frac{Q_L}{Q_0} \right), \quad (77)$$

où $F_{cl} = -k_B T \ln Q_0$. Comme montré par l'équation (75), chaque Q_L/Q_0 varie comme $(\lambda^2/a^2)^L$ ou de manière équivalente comme \hbar^{2L} . Donc les équations (75) et (77) montrent qu'il y a un développement en \hbar^2 de F qui peut s'exprimer comme

$$F = F_{cl} + k_B T \sum_{L=1}^{\infty} \left(\frac{\lambda^2}{a^2}\right)^L I_L[\beta V; N], \quad (78)$$

où I_L est une fonctionnelle sans dimension de $\beta V(\mathbf{r}')$ dépendant de L et N seulement. F_{cl} est l'énergie libre à la limite classique de la statistique de Boltzmann et le deuxième terme dans le membre de droite de l'équation (78) est la correction quantique. Il reste à déterminer comment I_L varie avec N . Comme F est une quantité extensive et λ^2/a^2 est une quantité intensive, les I_L doivent être des quantités extensives. Il en résulte que l'équation (78) peut aussi s'écrire

$$\frac{F}{Nk_B T} = \frac{F_{cl}}{Nk_B T} + \sum_{L=1}^{\infty} \left(\frac{\lambda^2}{a^2}\right)^L J_L[\beta V], \quad (79)$$

où J_L est une fonctionnelle sans dimension de $\beta V(\mathbf{r}')$ dépendant de L seulement. Les équations (64) et (72) montrent que J_L est une combinaison linéaire finie de moyennes canoniques de monômes comprenant $2L$ dérivations de βV par rapport aux coordonnées d'espace. Ainsi, par exemple, le terme d'ordre 1 a la forme (19).

Références

- [1] Becca, F. ; Sorella, S. *Quantum Monte Carlo Approaches for Correlated Systems* Cambridge University Press : Cambridge, UK, 2017.
- [2] Geneste, G. ; Torrent, M. ; Bottin, F. ; Loubeyre, P. Strong Isotope Effect in Phase II of Dense Solid Hydrogen and Deuterium *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 155303.
- [3] Clérrouin, J. ; Recoules, V. ; Soubiran, F. The advent of ab initio simulations of dense plasmas. *Contrib. Plasma Phys.* **2021**, *61*, e202100095.
- [4] Ceperley, D. M. Path Integral Monte Carlo Methods for Fermions in K. Binder and G. Ciccotti (eds.) : *Monte Carlo and Molecular Dynamics of Condensed Matter Systems* (Editrice Compositori, Bologna, Italy, 1996).
- [5] Militzer, B. ; González-Cataldo, F. ; Zhang, S. ; Driver, K. ; Soubiran, F. First-principles equation of state database for warm dense matter computation *Phys. Rev. E* **2021**, *103*, 013203.
- [6] Saumon, D. ; Starrett, C. E. Pseudo-atom molecular dynamics : A model for warm and hot dense matter *AIP Conf. Proc.* **2020**, *2272*, 090002.
- [7] McQuarrie, D. A. *Statistical Mechanics*; University Science Books, Sausalito, CA, USA, 2000.
- [8] Wigner, E. On the Quantum Correction For Thermodynamic Equilibrium. *Phys. Rev.* **1932**, *40*, 749.
- [9] Kirkwood, J. G. Quantum Statistics of Almost Classical Assemblies. *Phys. Rev.* **1933**, *44*, 31.
- [10] Brack M. ; Bhaduri, R. K. *Semiclassical Physics*; CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 2003.
- [11] Samaj L. ; Jancovici, B. Wigner Kirkwood expansion for semi-infinite quantum fluids. *J. Stat. Mech.* **2007**, 2007, P02002.
- [12] Jizba P. ; Zatloukal V. Path-integral approach to the Wigner-Kirkwood expansion. *Phys. Rev. E* **2014**, *89*, 012135.
- [13] Cohen-Tannoudji, C. ; Diu ,B. ; Laloë, F. *Mécanique Quantique, Tome I*; Hermann, Paris, France, 1995.
- [14] DeWitt, H.E. Analytic properties of the quantum corrections to the second virial coefficient. *J. Math. Phys.* **1962**, *3*, 1003.
- [15] Hansen, J.-P. Statistical Mechanics of Dense Ionized Matter. I. Equilibrium Properties of the Classical One-Component Plasma. *Phys. Rev. A* **1973**, *8*, 3096.
- [16] Hansen, J. P. ; Vieillefosse, P. Quantum corrections in dense ionized matter. *Phys. Lett.* **1975**, *53 A*, 188.
- [17] Chabrier, G. ; Mazevet, S. ; Soubiran, F. A New Equation of State for Dense Hydrogen–Helium Mixtures. *Astrophys. J.* **2019**, *51*, 872.
- [18] Chabrier, G. ; Potekhin, A. Y. Equation of state of fully ionized electron-ion plasmas. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 4941.

- [19] Potekhin, A. Y. ; Chabrier, G. Thermodynamic Functions of Dense Plasmas : Analytic Approximations for Astrophysical Applications. *Contrib. Plasma Phys.* **2010**, *50*, 82.
- [20] Berens, P.H. ; Mackay, D. H. J. ; White, G. M. ; Wilson, K. R. Thermodynamics and quantum corrections from molecular dynamics for liquid water *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 2375.
- [21] Kazandjian, L. ; Soubiran, F. ; Pain, J.-C. On the Wigner-Kirkwood Expansion of the Free Energy and the Evaluation of the Quantum Correction. *Atoms* **2022**, *10*, 65.
<https://www.mdpi.com/2218-2004/10/2/65>
- [22] Spiegel, M. R. *Formules et Tables de Mathématiques* ; Série Schaum, McGraw-Hill, Paris, 1983.