



HAL
open science

Remarques sur le calcul de la pression thermodynamique en statistique quantique

J. Horowitz

► **To cite this version:**

J. Horowitz. Remarques sur le calcul de la pression thermodynamique en statistique quantique. Journal de Physique et le Radium, 1950, 11 (5), pp.241-243. 10.1051/jphysrad:01950001105024100 . jpa-00234246

HAL Id: jpa-00234246

<https://hal.science/jpa-00234246>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

REMARQUES SUR LE CALCUL DE LA PRESSION THERMODYNAMIQUE EN STATISTIQUE QUANTIQUE

Par J. HOROWITZ.

Fort de Châtillon, Fontenay-aux-Roses.

Sommaire. — Différents calculs quantiques de la pression thermodynamique ont été présentés récemment pour démontrer que celle-ci est ou n'est pas égale à la pression cinétique. La question a été reprise ici. Nous concluons à l'égalité des deux pressions et analysons l'origine de certaines inexactitudes.

Considérons N particules identiques dans un volume V . Nous supposons que ces particules n'ont pas de degrés de liberté internes. Le potentiel d'interaction est $\varphi(r_{ij})$ et il n'est pas nécessaire pour la suite de préciser à quelle statistique ces particules obéissent. L'équilibre étant réalisé à la température T , la pression thermodynamique p est donnée par la relation

$$p = - \frac{\partial F}{\partial V} = \frac{kT}{Z} \frac{\partial Z}{\partial V}. \quad (1)$$

F est l'énergie libre, Z la somme d'état définie par

$$Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}, \quad (2)$$

la sommation étant étendue sur tous les états propres de l'énergie. Les dérivées partielles sont prises à température constante.

Si les particules étaient libres de se mouvoir dans tout l'espace nous pourrions, sans précisions supplémentaires, écrire l'hamiltonien \mathcal{H} sous la forme

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{jk} \varphi(r_{jk}). \quad (3)$$

Nous devons cependant décrire le rôle des parois limitant le volume V . Pour cela, nous pourrions introduire un mur de potentiel de grande hauteur mais qui aurait l'inconvénient de laisser déborder les fonctions d'onde en dehors du volume V et de donner pour de grandes énergies un spectre continu. Il vaut mieux limiter les fonctions d'onde au volume V : il devient alors indispensable d'introduire des conditions aux limites. Nous imposons aux fonctions d'onde d'être nulles sur la surface limitant le volume V , cette condition se déduisant assez naturellement de la considération d'un mur de potentiel dont la hauteur tend vers l'infini. D'autres conditions sont mathématiquement possibles. D'ailleurs le raisonnement qui va suivre et,

par suite, la formule finale, sont dans une large mesure indépendants de ce choix.

Les conditions aux limites assurent l'hermiticité de l'hamiltonien \mathcal{H} et précisent son domaine de définition, ses fonctions et valeurs propres. A deux systèmes de conditions aux limites différents correspondent, en général, des opérateurs totalement différents (1).

Modifions maintenant légèrement le volume V . Pour simplifier, nous allons lui faire subir une homothétie et nous ramener au volume primitif par le changement de variables

$$\bar{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{r}_i}{1 + \varepsilon}.$$

Nous avons ainsi à considérer dans le même volume V , avec les mêmes conditions aux limites (nullité sur la surface), les hamiltoniens dépendant du paramètre ε :

$$\mathcal{H}(\varepsilon) = \frac{1}{(1 + \varepsilon)^2} \sum_i \mathbf{p}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{jk} \varphi[r_{jk}(1 + \varepsilon)]. \quad (4)$$

et les sommes d'état

$$Z(\varepsilon) = \sum_n e^{-\frac{E_n(\varepsilon)}{kT}}. \quad (5)$$

Pour obtenir l'expression de la pression p nous devons calculer

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z(\varepsilon)}{\partial V} &= \frac{1}{3V} \frac{\partial Z(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \\ &= - \frac{1}{3VkT} \sum_n \frac{\partial E_n(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} e^{-\frac{E_n(\varepsilon)}{kT}} \quad (6) \end{aligned}$$

$\frac{\partial E_n(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}$ s'obtient par la méthode de perturbation

(1) Voir par exemple J. VON NEUMAN, *Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik*, p. 79.

(2) Nous écrirons $\frac{\partial Z(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}$ pour $\frac{\partial Z(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon=0}$.

habituelle

$$\frac{\partial E_n(o)}{\partial \varepsilon} = \left\langle n \left| \frac{\partial \mathcal{H}(o)}{\partial \varepsilon} \right| n \right\rangle = -2 \left\langle n \left| \frac{1}{2m} \sum_i \mathbf{p}_i^2 - \frac{1}{4} \sum_{jk} r_{jk} \frac{\partial \varphi(r_{jk})}{\partial r_{jk}} \right| n \right\rangle, \quad (7)$$

où $|n\rangle$ représente le n^{me} état propre de l'hamiltonien $\mathcal{H}(o)$. De (1), (6) et (7) on déduit

$$pV = \frac{2}{3} \frac{1}{Z} \sum_n \left\langle n \left| \frac{1}{2m} \sum_i \mathbf{p}_i^2 - \frac{1}{4} \sum_{jk} r_{jk} \frac{\partial \varphi(r_{jk})}{\partial r_{jk}} \right| n \right\rangle e^{-\frac{E_n(o)}{kT}} = \frac{2}{3} \frac{1}{2m} \sum_i \overline{\mathbf{p}_i^2} - \frac{1}{6} \sum_{jk} \overline{r_{jk} \frac{\partial \varphi(r_{jk})}{\partial r_{jk}}}, \quad (8)$$

où la barre indique la moyenne sur l'ensemble canonique. La relation (8) exprime l'égalité des pressions thermodynamique et cinétique. Le mode de raisonnement ci-dessus a déjà été publié (3).

Born et Green conduisent les calculs autrement (4) et concluent à l'inégalité des pressions thermodynamique et cinétique, la différence devant surtout être sensible à basse température. De Boer (5) établit la relation (8), mais son calcul renferme des imprécisions analogues à celles qui conduisent au résultat inexact de Green. Examinons maintenant ce qui est à critiquer dans ces démonstrations.

Nous avons déjà insisté sur le point suivant : c'est seulement après introduction des conditions aux limites que les hamiltoniens $\mathcal{H}_V(\varepsilon)$ (relatifs au volume V) se trouvent définis à partir des opérateurs $\mathcal{H}_\infty(\varepsilon)$ (applicables à tout l'espace). La multiplicité des fonctions d'onde pour lesquelles les $\mathcal{H}_V(\varepsilon)$ sont définis est plus restreinte que le domaine de définition des $\mathcal{H}_\infty(\varepsilon)$. Il en résulte que certaines égalités entre opérateurs cessent d'être vraies et que certains opérateurs construits au moyen des $\mathcal{H}_\infty(\varepsilon)$ cessent d'avoir un sens quand $\mathcal{H}_\infty(\varepsilon)$ est remplacé par $\mathcal{H}_V(\varepsilon)$. De Boer et Green (6) écrivent

$$Z(\varepsilon) = \text{trace } e^{-\frac{\mathcal{H}(\varepsilon)}{kT}}, \quad \frac{\partial Z(o)}{\partial V} = \frac{1}{3V} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \text{trace } e^{-\frac{\mathcal{H}(o)}{kT}} = \frac{1}{3V} \text{trace } \frac{\partial}{\partial \varepsilon} e^{-\frac{\mathcal{H}(o)}{kT}}, \quad \frac{\partial}{\partial \varepsilon} e^{-\frac{\mathcal{H}(o)}{kT}} = \left\{ -\frac{1}{kT} \frac{\partial \mathcal{H}(o)}{\partial \varepsilon} + \frac{1}{(kT)^2} \left[\mathcal{H}(o), \frac{\partial \mathcal{H}(o)}{\partial \varepsilon} \right] - \frac{1}{2!} \frac{1}{(kT)^3} \times \left[\mathcal{H}(o), \left[\mathcal{H}(o), \frac{\partial \mathcal{H}(o)}{\partial \varepsilon} \right] \right] + \dots \right\} e^{-\frac{\mathcal{H}(o)}{kT}}$$

(3) J. YVON, *Colloque de Mécanique statistique de Florence*, mai 1949. L'auteur utilise les conditions cycliques de Born comme conditions aux limites.

(4) H. S. GREEN, *Physica*, 1949, p. 882.

sans se préoccuper de savoir si les opérations précédentes et ce développement ont un sens.

De Boer affirme que les commutateurs ne donnent pas de contributions dans le calcul de la trace. Green, par contre, calcule ces commutateurs en utilisant en fait les propriétés des opérateurs $\mathcal{H}_\infty(\varepsilon)$ et obtient ainsi un résultat différent.

Nous allons illustrer ces points à l'aide d'un exemple simple. Considérons une seule variable x dans l'intervalle $(o, 1)$. Pour rendre hermitique et définir réellement l'opérateur $A(\varepsilon) = i \frac{\partial}{\partial x} + \varepsilon x$ dans l'intervalle considéré, nous imposons aux fonctions d'onde la condition aux limites $f(1) = f(o)$.

Les valeurs propres sont

$$E_n(\varepsilon) = 2n\pi + \frac{\varepsilon}{2}, \quad \text{avec } n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots,$$

les fonctions propres

$$f_n(\varepsilon) = c e^{-i \left[E_n(\varepsilon) x - \varepsilon \frac{x^2}{2} \right]}.$$

En conséquence

$$\frac{\partial E_n(o)}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{2},$$

ce qui résulte aussi facilement du calcul de perturbation puisque

$$\int_0^1 f_n^*(o) x f_n(o) dx = \int_0^1 x dx = \frac{1}{2}, \quad \left[\frac{\partial A(o)}{\partial \varepsilon} = x \right].$$

D'autre part il vient

$$\frac{\partial E_n^2(o)}{\partial \varepsilon} = 2E_n(o) \frac{\partial E_n(o)}{\partial \varepsilon} = E_n(o).$$

Si pour calculer $\frac{\partial E_n^2(o)}{\partial \varepsilon}$ nous voulions suivre une méthode analogue à celle de De Boer ou à celle de Green, nous devrions considérer les opérateurs et écrire

$$\begin{aligned} \frac{\partial A^2(o)}{\partial \varepsilon} &= A(o) \frac{\partial A(o)}{\partial \varepsilon} + \frac{\partial A(o)}{\partial \varepsilon} A(o) \\ &= 2 \frac{\partial A(o)}{\partial \varepsilon} A(o) + \left[A(o), \frac{\partial A(o)}{\partial \varepsilon} \right], \\ \frac{\partial E_n^2(o)}{\partial \varepsilon} &= 2 \int_0^1 f_n^*(o) \frac{\partial A(o)}{\partial \varepsilon} A(o) f_n(o) dx \\ &\quad + \int_0^1 f_n^*(o) \left[A(o), \frac{\partial A(o)}{\partial \varepsilon} \right] f_n(o) dx \\ &= E_n(o) + \int_0^1 f_n^*(o) \left[A(o), \frac{\partial A(o)}{\partial \varepsilon} \right] f_n(o) dx. \end{aligned}$$

Dans un cas analogue de Boer affirme que le deuxième terme, qui implique le commutateur, est

(5) DE BOER, *Physica*, 1949, p. 843.

(6) Nous suivons ici le développement de de Boer. Celui de Green lui est pratiquement équivalent.

nul, ce qui conduit au résultat correct. Si, en suivant l'esprit du calcul de Green, nous écrivons

$$\left[A(o), \frac{\partial A(o)}{\partial \varepsilon} \right] = \left[i \frac{\partial}{\partial x}, x \right] = i,$$

nous obtenons pour $\frac{\partial E_n^2(o)}{\partial \varepsilon}$ la valeur inexacte $E_n(o) + i$

En réalité, l'expression $A(o) \frac{\partial A(o)}{\partial \varepsilon} f_n(o)$ écrite ci-dessus n'a pas de sens : la fonction

$$\frac{\partial A(o)}{\partial \varepsilon} f_n(o) = x e^{-2\pi i n x}$$

ne satisfait pas à la condition de périodicité et même par prolongement il n'est pas possible de définir l'opérateur $A(o) = i \frac{\partial}{\partial x}$ pour cette fonction. Pour s'en rendre compte, il suffit de considérer le développement

$$x e^{-2\pi i n x} = \sum_k \left[\frac{\delta_{nk}}{2} + \frac{1 - \delta_{nk}}{2\pi i(k-n)} \right] e^{-2\pi i k x},$$

$$\delta_{nk} = \begin{cases} 1 & \text{si } n = k, \\ 0 & \text{si } n \neq k. \end{cases}$$

L'opérateur $i \frac{\partial}{\partial x}$ appliqué au second membre donne

$$\sum_k \left[n\pi\delta_{nk} + \frac{1 - \delta_{nk}}{i} \frac{n}{k-n} \right] e^{-2\pi i k x}.$$

Cette série ne converge pas en moyenne ce qui montre l'impossibilité du prolongement.

Cet exemple montre quelles erreurs peuvent s'introduire dans les calculs s'il n'est pas tenu compte de l'existence de conditions aux limites imposées aux fonctions d'onde et des modifications que celles-ci apportent aux propriétés des opérateurs.

Je tiens à remercier le Professeur J. Yvon de m'avoir conseillé d'entreprendre ce travail.

Manuscrit reçu le 13 janvier 1950.