

**De la mécanique quantique à la mécanique statistique :**  
**Théorie des intégrales de chemin en physique statistique**

Par Vincent Pouthier

➤ Introduction

Parmi les différents domaines de la physique, l'étude des propriétés de la **matière condensée** apparaît comme l'une des sciences les plus **complexes** compte tenu du grand nombre d'atomes et de molécules interagissant entre eux. La première conséquence de cette complexité est l'émergence d'une multitude de **transitions de phase** prenant naissance dans les milieux condensés. Parmi les transitions les plus connues, on citera les problèmes du ferromagnétisme, de la ferroélectricité, des liquides superfluides, de la supraconductivité, des transitions ordre-désordre dans les alliages ou encore de la transition de localisation d'Anderson. L'existence de telles transitions est le fruit du **comportement collectif** de la matière engendré par les interactions entre l'ensemble des particules qui la constituent. D'un point de vue théorie, la prise en compte de ce caractère collectif n'a été possible que grâce à l'élaboration de **nouvelles méthodes d'analyses** qui constituent de nos jours l'essentiel de la **Physique Statistique moderne**. Parmi ces méthodes, la théorie des **intégrales de chemin de Feynman** permet d'établir un lien entre **la théorie statistique d'un système classique de dimension  $D$  et la mécanique quantique d'un système de dimension réduite  $D-1$** . En particulier, elle s'applique très bien à toute une classe de problèmes relevant de la thermodynamique classique des systèmes unidimensionnels contenant un nombre infini de degrés de liberté. Dans ce contexte, elle permet une analyse quasi-exacte de la thermodynamique en se ramenant à l'étude des propriétés quantiques d'un unique système ponctuel.

A travers ces quelques lignes, nous proposons d'introduire cette méthode moderne en considérant l'exemple de la physique statistique d'un réseau 1D.

➤ Fonction de partition d'un système classique à  $N$  degrés de liberté

Considérons un ensemble classique de  $N$  particules distribuées sur les sites d'un réseau de dimension euclidienne  $D=1$ . Chaque particule possède une masse  $M$  et son mouvement est

caractérisé par la coordonnée  $x_n$  et l'impulsion  $p_n$ . L'Hamiltonien classique de cet ensemble de particules est de la forme :

$$H_C = \sum_n \frac{p_n^2}{2M} + K \frac{(x_{n+1} - x_n)^2}{2} + V(x_n)$$

où le premier terme représente l'énergie cinétique de l'ensemble des particules et où le second terme caractérise l'énergie potentielle. Cette dernière fait intervenir une contribution locale,  $V(x)$ , qui traduit l'action d'un potentiel  $V$  sur chaque coordonnée, et une contribution latérale qui couplent les coordonnées voisines.

En supposant les particules en équilibre thermodynamique avec un réservoir d'énergie de température  $T_C$ , la fonction de partition canonique est définie par :

$$Z_C = \int \prod_n \frac{dx_n dp_n}{\hbar} \exp \left[ -\beta_C \sum_n \frac{p_n^2}{2M} + K \frac{(x_{n+1} - x_n)^2}{2} + V(x_n) \right]$$

où  $\beta_C = 1/kT_C$ . En intégrant sur les impulsions, on peut calculer facilement la partie cinétique de la fonction de partition. Ceci n'est pas le cas pour la partie potentielle et on obtient finalement :

$$Z_C = \left( \frac{2\pi M k T_C}{\hbar^2} \right)^{N/2} \int \prod_n dx_n \exp \left[ -\beta_C \sum_n K \frac{(x_{n+1} - x_n)^2}{2} + V(x_n) \right]$$

De manière générale, il est impossible de calculer exactement cette fonction de partition, sauf dans le cas où le potentiel  $V(x)$  présente une forme quadratique. Seule l'utilisation de méthodes d'approximations (théories des perturbations) ou de simulations numériques permet de mener les calculs à leur terme. Cependant, nous allons montrer que dans le cas du potentiel considéré ici, la fonction de partition peut être déterminée exactement en réalisant une dualité avec un problème de mécanique quantique.

➤ Fonction de partition d'un système quantique à 1 degré de liberté

L'opérateur Hamiltonien d'une particule quantique de masse  $m$  placée dans un potentiel  $W(x)$  est défini par :

$$H = \frac{\hat{p}^2}{2m} + W(\hat{x})$$

où  $\hat{p}$  et  $\hat{x}$  désignent respectivement l'opérateur impulsion et l'opérateur position.

En supposant cette particule en équilibre thermodynamique avec un réservoir d'énergie de température  $T_Q$ , sa fonction de partition canonique est définie par :

$$Z = \text{Tr} \left[ e^{-\beta H} \right]$$

où  $\beta = 1/kT_Q$  et où  $\text{Tr}$  désigne une trace habituellement exprimée dans la base des états propres de l'Hamiltonien  $H$ . Cependant, l'opération de Trace étant indépendante du choix de base, un choix judicieux consiste à utiliser la représentation coordonnée  $|x\rangle$  formée par les kets propres de l'opérateur position (Voir page 147 - Cohen Tannoudji - tome 1). Dans ces conditions, la fonction de partition devient :

$$Z = \int dx \langle x | e^{-\beta H} | x \rangle$$

Pour évaluer cette fonction de partition, nous allons découper le paramètre  $\beta$  en  $N$  intervalles identiques et infiniment petits :  $\beta = N\varepsilon$ . Puisque l'opérateur  $H$  commute avec lui-même, on peut réaliser la factorisation suivante :

$$e^{-\beta H} = e^{-\varepsilon H} e^{-\varepsilon H} \dots e^{-\varepsilon H}$$

Dès lors, en écrivant  $H$  sous la forme précédente dans l'expression de  $Z$  et en introduisant  $N-1$  fois la relation de fermeture en représentation coordonnée entre chaque opérateur  $\exp(-\varepsilon H)$ , on obtient l'expression suivante de la fonction de partition :

$$Z = \int dx_1 dx_2 \dots dx_N \langle x_1 | e^{-\varepsilon H} | x_2 \rangle \langle x_2 | e^{-\varepsilon H} | x_3 \rangle \dots \langle x_N | e^{-\varepsilon H} | x_1 \rangle$$

L'étape suivante consiste à développer les différents éléments de matrice en utilisant la limite  $\varepsilon \rightarrow 0$ , c'est à dire  $N \rightarrow \infty$ . Ainsi, en considérant un élément de matrice particulier, on a tout d'abord :

$$\langle x_n | e^{-\varepsilon H} | x_{n+1} \rangle = \int dp_n \langle x_n | p_n \rangle \langle p_n | e^{-\varepsilon H} | x_{n+1} \rangle$$

où nous avons utilisé la relation de fermeture dans la représentation en impulsion  $|p\rangle$ . On montre alors, dans la limite  $\varepsilon \rightarrow 0$ , que :

$$\langle p_n | e^{-\varepsilon H} | x_{n+1} \rangle \approx e^{-\varepsilon \frac{p_n^2}{2m} - \varepsilon W(x_{n+1})} \langle p_n | x_{n+1} \rangle$$

D'où, en utilisant l'expression du produit des représentations coordonnée et impulsion :

$$\langle x_n | e^{-\varepsilon H} | x_{n+1} \rangle = \frac{1}{2\pi\hbar} \int dp_n e^{\frac{i}{\hbar} p_n (x_n - x_{n+1})} e^{-\varepsilon \frac{p_n^2}{2m} - \varepsilon W(x_{n+1})}$$

On obtient une intégrale gaussienne sur  $p_n$  dont le résultat est :

$$\langle x_n | e^{-\varepsilon H} | x_{n+1} \rangle = \sqrt{\frac{m}{2\pi\varepsilon\hbar^2}} \exp\left[-\frac{m(x_{n+1} - x_n)^2}{2\varepsilon\hbar^2} - \varepsilon W(x_{n+1})\right]$$

Finalement, la fonction de partition  $Z$  de la particule quantique se met sous la forme :

$$Z = \left(\frac{m}{2\pi\varepsilon\hbar^2}\right)^{N/2} \int dx_1 dx_2 \dots dx_N \exp\left[\sum_{n=1}^N \left[-\frac{m(x_{n+1} - x_n)^2}{2\varepsilon\hbar^2} - \varepsilon W(x_n)\right]\right]$$

avec  $x_1 = x_N$ .

➤ Du quantique au classique

D'après les calculs précédents, on voit apparaître une correspondance entre la fonction de partition classique d'un ensemble unidimensionnel de particules,

$$Z_c = \left(\frac{2\pi M k T_c}{\hbar^2}\right)^{N/2} \int dx_1 dx_2 \dots dx_N \exp\left[-\beta_c \sum_n K \frac{(x_{n+1} - x_n)^2}{2} + V(x_n)\right]$$

et la fonction de partition quantique d'une unique particule,

$$Z = \left(\frac{m}{2\pi\varepsilon\hbar^2}\right)^{N/2} \int dx_1 dx_2 \dots dx_N \exp\left[-\sum_{n=1}^N \frac{m(x_{n+1} - x_n)^2}{2\varepsilon\hbar^2} + \varepsilon W(x_n)\right]$$

En comparant ces deux expressions, on peut trouver une équivalence entre les deux problèmes. En effet, considérons les correspondances suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{m}{\varepsilon\hbar^2} &\leftrightarrow \beta_c K \\ \varepsilon W &\leftrightarrow \beta_c V \end{aligned}$$

On voit très bien que les deux expressions deviennent identiques à une constante près. En d'autres termes, si on choisit la masse de la particule quantique  $m$  et son potentiel  $W$  de manière judicieuse, alors on obtiendra une équivalence entre les deux fonctions de partition.

Pour cela, posons :

$$\begin{aligned} m &= \beta_c K \hbar^2 \varepsilon \\ W &= \beta_c V / \varepsilon \end{aligned}$$

Avec ce choix des paramètres  $m$  et  $W$ , la fonction de partition quantique devient quasiment égale à la fonction de partition classique et on a :

$$Z_c = \left( \frac{2\pi k T_c}{\hbar} \sqrt{\frac{M}{K}} \right)^N Z = \left( \frac{2\pi k T_c}{\hbar \omega_0} \right)^N Z$$

où  $\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{M}}$ .

Compte tenu du choix des paramètres  $m$  et  $W$ , l'Hamiltonien quantique  $H$  devient :

$$H = \frac{p^2}{2m} + W = \frac{1}{\varepsilon} \left( \frac{p^2}{2\beta_c K \hbar^2} + \beta_c V \right)$$

On peut alors réécrire la fonction de partition quantique en se souvenant que  $\beta = N\varepsilon$  et en développant l'opérateur impulsion sous la forme  $p = -i\hbar\nabla$ . On obtient finalement :

$$Z = \text{Tr} e^{-N\varepsilon H} = \text{Tr} \exp \left[ -N \left( -\frac{1}{2\beta_c K} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \beta_c V \right) \right]$$

En introduisant l'Hamiltonien quantique  $\tilde{H}$  défini par

$$\tilde{H} = -\frac{1}{2\beta_c K} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \beta_c V$$

on obtient la relation finale pour la fonction de partition classique :

$$Z_c = \left( \frac{2\pi k T_c}{\hbar \omega_0} \right)^N \text{Tr} e^{-N\tilde{H}}$$

Ainsi, le formalisme précédent nous permet d'exprimer la fonction de partition d'un ensemble de  $N$  particules classiques distribuées sur les sites d'un réseau unidimensionnel en fonction de la fonction de partition quantique d'une unique particule d'Hamiltonien  $\tilde{H}$ . Cette particule n'a pas réellement de signification physique et les paramètres qui la caractérisent (masse, potentiel, température) sont des fonctions des paramètres réels associés à la thermodynamique de l'ensemble classique de particules. De plus, la température équivalente de cette particule quantique est proportionnelle à l'inverse du nombre  $N$  de particules classiques. Sachant que  $N$  est très grand, cette température équivalente tend vers zéro. En d'autres termes, la particule quantique fictive se trouvant à température nulle, elle occupe seulement son niveau fondamental.

➤ Calcul des observables thermodynamiques

Le formalisme des intégrales de chemin permet de déterminer simplement les différentes observables thermodynamiques associées au système classique à N corps. Dans la limite des grandes longueurs d'ondes, la procédure pour étudier la thermodynamique du système est la suivante.

L'Hamiltonien classique de l'ensemble de particules est de la forme :

$$H_c = \sum_n \frac{p_n^2}{2M} + K \frac{(x_{n+1} - x_n)^2}{2} + V(x_n)$$

- i) Cet ensemble de particule étant à l'équilibre thermodynamique à la température T ( $\beta_c = 1/kT$ ), on introduit l'Hamiltonien quantique suivant :

$$\tilde{H} = -\frac{1}{2\beta_c K} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \beta_c V$$

Soit  $\tilde{E}_0$  son niveau d'énergie fondamental et  $\Phi_0(x)$  la fonction d'onde associée. De même, on définit  $\tilde{E}_1$  son premier niveau excité et  $\Phi_1(x)$  la fonction d'onde correspondante. Compte tenu de la forme de l'Hamiltonien quantique, on comprend aisément que les énergies et les fonctions d'ondes dépendent des paramètres  $\beta_c = 1/kT$ , K et V.

- ii) La fonction de partition classique est donnée par la relation :

$$Z_c = \left( \frac{2\pi kT}{\hbar\omega_0} \right)^N e^{-N\tilde{E}_0(\beta_c)}$$

- iii) L'énergie libre du système classique est définie par :

$$F_c = -kT \ln(Z_c) = NkT\tilde{E}_0(\beta_c) - NkT \ln \left( \frac{2\pi kT}{\hbar\omega_0} \right)$$

- iv) L'énergie interne du système classique est définie par :

$$U_c = NkT + N \frac{\partial \tilde{E}_0(\beta_c)}{\partial \beta_c}$$

- v) La capacité calorifique du système classique est définie par :

$$C_c = Nk - Nk\beta_c^2 \frac{\partial^2 \tilde{E}_0(\beta_c)}{\partial \beta_c^2}$$

vi) La valeur moyenne d'une coordonnée s'écrit

$$\langle x_n \rangle = \langle \Phi_0 | x | \Phi_0 \rangle$$

vii) Les fonctions de corrélations deviennent :

$$\langle x_n x_m \rangle = |\langle \Phi_0 | x | \Phi_1 \rangle|^2 e^{-|n-m|(\tilde{E}_1 - \tilde{E}_0)}$$

viii) La longueur de corrélation s'écrit :

$$\xi = \frac{a}{\tilde{E}_1 - \tilde{E}_0}$$

➤ Application simple: l'ensemble d'oscillateurs harmoniques

Considérons un ensemble classique de N oscillateurs harmoniques distribués sur les sites d'un réseau de dimension euclidienne D=1. L'Hamiltonien classique de cet ensemble de particules est de la forme :

$$H_c = \sum_n \frac{p_n^2}{2M} + K \frac{(x_{n+1} - x_n)^2}{2} + \frac{1}{2} \alpha x_n^2$$

En utilisant le formalisme précédent, on introduit l'Hamiltonien quantique d'une particule fictive :

$$\tilde{H} = -\frac{1}{2\beta_c K} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} \beta_c \alpha x^2$$

Cet Hamiltonien correspond à celui de l'oscillateur harmonique quantique. On connaît alors ces états propres et ces énergies propres notées  $E_v$ . En effet, par analogie avec les études de l'oscillateur en mécanique quantique, on peut mettre  $\tilde{H}$  sous la forme :

$$\tilde{H} = \frac{1}{\beta_c K} \left( -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} \beta_c^2 K \alpha x^2 \right) \equiv \frac{1}{\beta_c K} \left( -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} \omega^2 x^2 \right)$$

où  $\omega^2 = \beta_c^2 K \alpha$ . A une constante près, on reconnaît l'Hamiltonien de l'oscillateur harmonique dont les énergies propres sont :

$$E_v = \frac{1}{\beta_c K} \left[ \omega \left( v + \frac{1}{2} \right) \right]$$

Les fonctions d'ondes des deux premiers niveaux sont alors définies par :

$$\Phi_0(x) = \left( \frac{\beta \sqrt{\alpha K}}{\pi} \right)^{1/4} e^{-\beta \sqrt{\alpha K} x^2 / 2}$$

et

$$\Phi_1(x) = \left( \frac{4}{\pi} \right)^{1/4} (\beta \sqrt{\alpha K})^{3/4} e^{-\beta \sqrt{\alpha K} x^2 / 2}$$

La fonction de partition classique s'obtient alors directement et s'écrit :

$$Z_c = \left( \frac{2\pi k T_c}{\hbar \omega_0} \right)^N \sum_{v=0} e^{-N \sqrt{\frac{\alpha}{K}} (v+1/2)} = \left( \frac{2\pi k T_c}{\hbar \omega_0} \right)^N \frac{1}{2 \sinh \left( N \sqrt{\frac{\alpha}{4K}} \right)}$$

soit, dans la limite des grandes longueurs d'ondes,

$$Z_c = \left( \frac{2\pi k T_c}{\hbar \omega_0} \right)^N e^{-N \sqrt{\frac{\alpha}{4K}}}$$

Il est instructif de déterminer cette fonction de partition sans faire appel au formalisme précédent. Ceci permet de voir que le formalisme introduit simplifie énormément les calculs. Ainsi, la fonction de partition classique de l'ensemble d'oscillateurs s'écrit :

$$Z_c = \left( \frac{2\pi M k T_c}{\hbar^2} \right)^{N/2} \int dx_1 dx_2 \dots dx_N \exp \left[ -\beta_c \sum_n K \frac{(x_{n+1} - x_n)^2}{2} + \frac{1}{2} \alpha x_n^2 \right]$$

L'intégration sur les N coordonnées  $x_1, x_2, \dots$  représente une intégrale gaussienne généralisée. En effet, on peut s'amuser à démontrer les résultats fondamentaux suivant :

$$I = \int dx_1 dx_2 \dots dx_N \exp \left[ -\frac{1}{2} \sum_n x_n D_{nn'} x_n \right] = \frac{(2\pi)^{N/2}}{\text{Det}(D)^{1/2}}$$

qui n'est qu'une généralisation de la formule bien connue

$$I = \int dx \exp \left[ -\frac{1}{2} D x^2 \right] = \sqrt{\frac{2\pi}{D}}$$

A partir de l'expression de la fonction de partition, on peut introduire la matrice D définie par:

$$D_{nn'} = \beta_c \left[ (2K + \alpha) \delta_{nn'} - K \delta_{n',n+1} - K \delta_{n',n-1} \right]$$



Le calcul du déterminant de la matrice D est ici relativement simple. En effet, on a :

$$\text{Det}(D) = \beta_c^N \begin{vmatrix} 2K + \alpha & -K & 0 & \dots \\ -K & 2K + \alpha & -K & 0 \\ 0 & -K & 2K + \alpha & -K \\ 0 & 0 & -K & \dots \end{vmatrix}$$

Dans cette expression, on reconnaît la matrice dynamique des phonons d'une chaîne linéaire caractérisée par la constante de force K et une self  $2K + \alpha$ . Les valeurs propres  $\lambda_q$  de cette matrice dynamique sont bien connues et sont définies par :

$$\lambda_q = \alpha + 2K(1 - \cos(q))$$

où q désigne un vecteur d'onde réduit variant dans la première zone de Brillouin de la chaîne :  $q = 2\pi s / N$  avec  $s = -N/2 + 1, N/2$ .

Le déterminant de la matrice D devient alors :

$$\text{Det}(D) = \beta_c^N \prod_q \lambda_q = \beta_c^N \prod_s \alpha + 2K - 2K \cos(2\pi s / N)$$

Le déterminant peut être calculé explicitement en utilisant la relation :

$$\prod_{s=-N/2+1}^{N/2} \cos(z) - \cos(2\pi s / N) = -2^{1-N} (1 - \cos(Nz)) = -2^{2-N} \sin^2(Nz/2)$$

Dans ce cas, en posant  $\cos(z) = 1 + \alpha/2K$  (z est donc complexe car  $\cos(z) > 1$ ) on obtient :

$$\text{Det}(D) = (K\beta_c)^N 4 \sinh^2 \left( N \sqrt{\frac{\alpha}{4K}} \right)$$

D'où la fonction de partition,

$$Z_c = \left( \frac{2\pi k T_c}{\hbar \omega_0} \right)^N \sum_{v=0}^{\infty} e^{-N \sqrt{\frac{\alpha}{K}} (v+1/2)} = \left( \frac{2\pi k T_c}{\hbar \omega_0} \right)^N \frac{1}{2 \sinh \left( N \sqrt{\frac{\alpha}{4K}} \right)}$$

Remarque : Dans la limite des grandes longueurs d'ondes, on a

$$\begin{aligned} \ln(\text{Det}(D)) &= \ln \beta_c^N + \frac{N}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dq \ln(\alpha + Kq^2) \\ &= N \ln K\beta_c + \frac{N}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dq \ln \left( \frac{\alpha}{K} + q^2 \right) \end{aligned}$$

Sachant que

$$\int dx \ln(a + x^2) = 2\pi\sqrt{a}$$

on en déduit:

$$\ln(\text{Det}(D)) = N \ln K\beta_c + N\sqrt{\frac{\alpha}{K}} \Rightarrow \text{Det}(D) = (K\beta_c)^N e^{N\sqrt{\alpha/K}}$$

D'où l'expression de la fonction de partition:

$$\begin{aligned} Z_c &= \left( \frac{2\pi M k T_c}{\hbar^2} \right)^{N/2} (2\pi)^{N/2} (K\beta_c)^{-N/2} e^{-N\sqrt{\alpha/4K}} \\ &= \left( \frac{2\pi\sqrt{M} k T_c}{\hbar\sqrt{K}} \right)^N e^{-N\sqrt{\alpha/4K}} \\ &= \left( \frac{2\pi k T_c}{\hbar\omega_0} \right)^N e^{-N\sqrt{\alpha/4K}} \end{aligned}$$

On retrouve bien l'expression déterminée en utilisant le formalisme des intégrales de chemin, à savoir, dans la limite continue :

$$Z_c = \left( \frac{2\pi k T}{\hbar\omega_0} \right)^N e^{-N\tilde{E}_0(\beta_c)}$$

De même, on peut vérifier facilement l'expression de la fonction de corrélation:

$$\langle x_n x_m \rangle = \frac{kT}{2\sqrt{\alpha K}} e^{-(n-m)\sqrt{\alpha/K}}$$

### ➤ Solutions de l'Equation de Schrodinger

Pour terminer, soulignons les quelques problèmes ayant une solutions analytiques :

i) Puits de potentiel carré :

$$V(x) = 0 \quad \text{si } 0 < x < L$$

$$V(x) = +\infty \quad \text{si } x < 0 \quad \text{et } x > L$$

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2}$$

ii) Oscillateur harmonique :

$$V(x) = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$$

$$E_n = \hbar \omega (n + 1/2)$$

iii) Potentiel de Morse :

$$V(x) = -V_0 \left( e^{-2\alpha(x-x_0)} - 2e^{-\alpha(x-x_0)} \right)$$

$$E_n = -V_0 \left( 1 - \frac{\hbar \alpha}{\sqrt{2mV_0}} \left( n + \frac{1}{2} \right) \right)^2$$

iv) Puits hyperbolique :

$$V(x) = -\frac{V_0}{\cosh^2(\alpha x)}$$

$$E_n = -\frac{(\hbar \alpha)^2}{8m} \left( -(1+2n) + \sqrt{1 + \frac{8mV_0}{(\hbar \alpha)^2}} \right)^2$$