COURS DE MÉCANIQUE STATISTIQUE MASTER PREMIÈRE ANNÉE UNIVERSITÉ LYON-1

Monique Combescure

3 janvier 1970

TABLE DES MATIÈRES

I] QUELQUES NOTIONS ÉLÉMENTAIRES EN STATISTIQUE

I-1 Variables aléatoires

I-2 Distributions de Probabilités à plusieurs Variables

I-3 Sommes de Variables Aléatoires

II] RAPPELS DE MÉCANIQUE CLASSIQUE

II-1 $\boldsymbol{N}$ Particules Classiques de masse $\boldsymbol{m}$

II-2 L'Espace de Phase

II-3] L'équation de Liouville

II-3-1 Le Rôle de l'Ensemble en Mécanique statistique

II-3-2 Le Flux dans l'Espace de Phase

II-3-3 Les Ensembles Stationnaires

III] LES ENSEMBLES D'ÉQUILIBRE

III-1 Introduction

III-2 L'Ensemble Microcanonique

III-3 L'Ensemble Canonique

III-4 L'Ensemble Grand-Canonique

IV] L'ÉQUIVALENCE DES ENSEMBLES D'ÉQUILIBRE

IV-1 La Limite Thermodynamique

IV-2 L'Extensivité des Propriétés Thermodynamiques

IV-3 La Dispersion (les "Fluctuations") de l'énergie dans l'Ensemble canonique

IV-4 Relation entre les Ensembles Microcanonique et Canonique

IV-5 La Méthode de la Phase Stationnaire (parenthèse mathématique)

IV-6 Relation entre les Ensembles Canonique et Grand-Canonique

V] LES PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE

V-1 L'Équilibre entre deux Systèmes en Contact

V-2 Le Deuxième Principe de la Thermodynamique

VI] APPLICATION AUX OSCILLATEURS HARMONIQUES

VI-1 La Fonction de Partition Canonique de l'Oscillateur Harmonique

VII] LES SYSTÈMES MAGNÉTIQUES

VII-1 Systèmes Magnétiques

VII-2 Mécanique Statistique du Modèle d'Ising

VII-3 Calcul de la Fonction de Partition Canonique d'un Système Magnétique Simple : spins sans interaction

VIII] LES TRANSITIONS DE PHASE

VIII-1 Observations Expérimentales

VIII-2 L'Approximation de Champ Moyen pour un Ferromagnétique

VIII-3 L'Approximation de Champ Moyen pour un gaz

IX] MÉCANIQUE STATISTIQUE DES SYSTÈMES QUANTIQUES

IX-1 Rappels en Mécanique Quantique

IX-2 La Matrice Densité

IX-3 Les Matrices-Densité Stationnaires

X] LES GAZ PARFAITS QUANTIQUES

X-1 L'Hamiltonien du Gaz Parfait et ses Fonctions Propres

X-2 Caractérisation à l'aide des Nombres d'Occupation

X-3 Calcul de la fonction de Partition d'un Système Quantique de Particules Indépendantes

XI] GAZ DE FERMIONS INDÉPENDANTS

XI-1 Caractérisation de l'État Fondamental

XI-2 Thermodynamique à Très Basse Température

XII] GAZ DE BOSONS INDÉPENDANTS

XIII] GAZ DE PHOTONS

XIII-1 Les Équations de Maxwell

XIII-2 Quantification des modes de Vibration du Champ Électromagnétique

XIII-3 Le Corps Noir : un Système de Photons à l'Équilibre

XIV] SYSTÈMES MOLÉCULAIRES

XIV-1 Gaz monoatomiques

XIV-2 Gaz de molécules diatomiques

XIV-3 Conclusions

Chapitre 1

Quelques Notions Élémentaires en Statistique

1.1 Variables Aléatoires

Exemple 1 :
On jette un dé. Le résultat sera 1 ou 2 ou... ou 6, mais ne peut être prédit : c'est une variable aléatoire (Dé se dit ALEA en latin).
Soit $\boldsymbol{P(n)}$ la probabilité que le résultat soit $\boldsymbol{n}$ ($\boldsymbol{n = 1, 2, ..., 6}$). Pour un dé "non-pipé", on a évidemment

$$\boldsymbol{P(n) = \frac{1}{6}, \forall n = 1, 2, ...6}$$

tandis que pour un "dé pipé" les $\boldsymbol{P(n)}$ peuvent être différents de $\boldsymbol{1/6}$. Mais dans tous les cas on aura

$$\boldsymbol{0 \leq P(n) \leq 1}$$

$$\boldsymbol{\sum_{1}^{6} P(n) \equiv P(1) + P(2) + ... + P(6) = 1}$$

Cette condition dite "de normalisation" exprime qu'on est sûr que $\boldsymbol{n}$ prendra l'une des valeurs $\boldsymbol{1, 2, ..., 6}$.

Plus généralement une **variable aléatoire (discrète)** $\boldsymbol{n}$ est spécifiée par :
(i) L'ensemble $\boldsymbol{X}$ des valeurs qu'elle peut prendre
(ii) Une fonction $\boldsymbol{P(n)}$ telle que

$$\boldsymbol{0 \leq P(n) \leq 1, \qquad \forall n \in X}$$

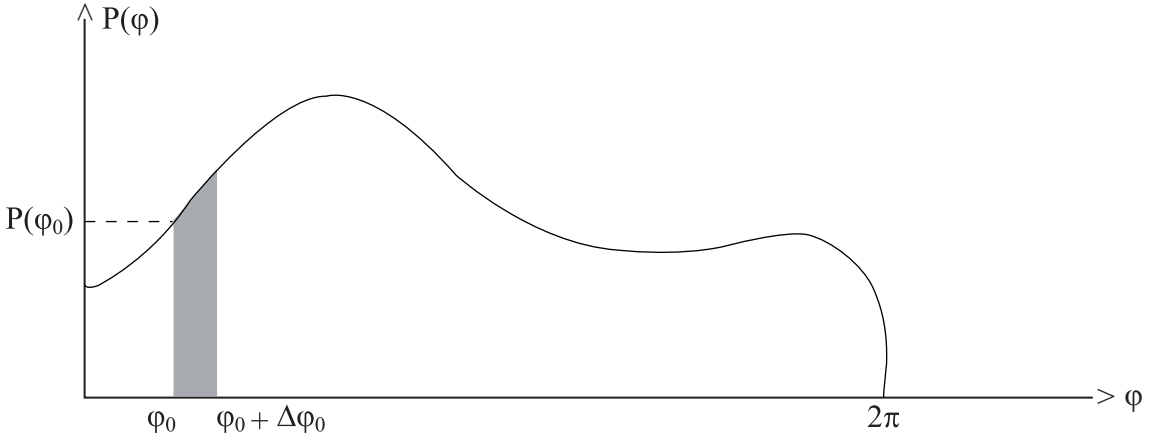
(iii) la condition

$$\sum_{n \in X} P(n) = 1$$

On appelle $P(n)$ la **loi de probabilité** de n.

Exemple 2 :
On mesure la direction du vent au sommet de la Tour Eiffel. Le résultat est un angle entre 0 et 2π (0 est le Nord par convention), mais ne peut être prédit : c'est une variable aléatoire. Soit $P(\varphi_0)\Delta\varphi_0$ le probabilité que la direction du vent se situe dans l'intervalle $[\varphi_0 - \Delta\varphi_0\ ,\ \varphi_0 + \Delta\varphi_0]$. Il est sous-entendu que $\Delta\varphi_0$ est suffisamment petit pour que la variation de $P(\varphi)$ dans cet intervalle soit négligeable.

La probabilité $P(\varphi_0)\Delta\varphi_0$ est égale à l'aire hâchurée sur la figure.



Elle a une valeur comprise entre 0 et 1. Afin d'obtenir la condition de normalisation, il faut diviser l'intervalle $[0, 2\pi]$ en petits sous-intervalles de longueur $\Delta\varphi_0$ et sommer sur les aires hâchurées correspondantes. À la limite $\Delta\varphi_0 \to 0$ ceci donne

$$\int_0^{2\pi} d\varphi P(\varphi) = 1$$

comme condition de normalisation (c'est l'aire sous la courbe).

Plus généralement, une variable aléatoire **continue** x est spécifiée par
(i) L'ensemble X des valeurs qu'elle peut prendre
(ii) Une fonction $P(x)$ non-négative telle que

$$\int_X dx P(x) = 1 \qquad \text{normalisation}$$

Remarquer qu'il n'y a pas de borne supérieure pour $P(x)$. La fonction $x \mapsto P(x)$ est appelée la **loi de probabilité** ou la **densité de probabilité**.

Souvent on ne fait pas la distinction entre les cas continu et discret et on dit que :
"$\boldsymbol{P(x)}$ est la probabilité d'obtenir la valeur $\boldsymbol{x}$"
quand on devrait dire :
"$\boldsymbol{P(x)\Delta x}$ est la probabilité d'ontenir une valeur dans l'intervalle $[\boldsymbol{x-\Delta x, x+\Delta x}]$".
Ce léger abus de langage est permis quand on a compris ce qu'est une *distribution de probabilté*.

Les variables aléatoires en physique :
Les variables aléatoires telles qu'on les a définies ci-dessus pourraient être considérées comme des objets purement mathématiques. On serait alors libre de choisir la fonction $\boldsymbol{P(x)}$ sans aucune contrainte. Cependant comme le suggèrent les exemples donnés plus haut, on considérera par la suite certaines grandeurs physiques comme des *variables aléatoires*, par exemple :
- Le nombre d'atomes dans un sous-volume délimité de 1 $\mathrm{cm}^{\mathbf{3}}$ à l'intérieur d'un récipient contenant un gaz
- Le nombre de désintégrations par seconde dans un échantillon donné d'un matériau radioactif
- La vitesse d'une particule spécifiée dans un gaz contenu dans un récipient

De façon générale il s'agit de grandeurs bien déterminées, mais dont la valeur $\boldsymbol{x}$ varie rapidement avec le temps, sans qu'on puisse (ou veuille) mesurer cette variation exactement. On introduit alors une *loi de probabilité* $\boldsymbol{P(x)}$, censée résumer nos connaissances sur la grandeur en question à chaque instant.
Il est évident que les lois $\boldsymbol{P(x)}$ décrivant des grandeurs physiques ne peuvent être arbitraires. Elles doivent être compatibles avec les lois fondamentales de la physique. Les *lois de probabilité* employées dans ce cours seront :
- ou bien déduites de quelques postulats de base plus les lois de la physique
- ou bien postulées sans aucune démonstration, parce qu'elles sont "plausibles".

Dans tous les cas on les considérera comme justifiées si les résultats de la théorie sont conformes aux résultats expérimentaux.
Finalement, si la grandeur physique en question est telle qu'on peut l'observer directement dans une expérience, on peut en déterminer la distribution de probabilité expérimentalement. $\boldsymbol{P(x)}$ sera connue avec une précision d'autant plus grande que le nombre d'observations est grand.

EXEMPLES DE LOIS DE PROBABILITÉS :

• **distributions continues :**

1) *distribution exponentielle :*

$$\boldsymbol{P(x) = ae^{-ax}, \qquad x \in X := [0,\ \infty), \qquad a > 0}$$

2) *Loi de Lorentz ou de Cauchy*

$$\boldsymbol{P(x) = \frac{1}{\pi}\frac{a}{x^2 + a^2} \qquad x \in \mathbb{R}, \qquad a \neq 0}$$

3) *distribution uniforme sur un intervalle :*

$$\boldsymbol{P(x) = \frac{1}{b-a}, \qquad a < b, \qquad x \in [a, b]}$$

4) *Loi Gaussienne (ou loi normale) :*

(Gauss 1809, Laplace 1790, De Moivre 1733)

$$\boldsymbol{P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi b^2}} \exp\left(-\frac{(x-a)^2}{2b^2}\right), \quad b \neq 0, \quad x \in \mathbb{R}}$$

Exercice 1 : Vérifier que dans tous les cas on a bien $\boldsymbol{\int_X\ dxP(x) = 1}$

• **Distributions discrètes :**

(la variable aléatoire est appelée $\boldsymbol{n}$ au lieu de $\boldsymbol{x}$)

5) *loi de Poisson :*

$$\boldsymbol{P(n) = e^{-a}\frac{a^n}{n!}, \qquad n \in \mathbb{N}}$$

6) *loi binomiale :*

$$\boldsymbol{P(n) = \left(\begin{array}{c} N \\ n \end{array}\right) p^n(1-p)^{N-n}, \qquad 0 < p < 1,\ n \in \{1, 2, ..., N\}}$$

Exercice 2 : Vérifier que dans ces derniers cas $\boldsymbol{\sum_n P(n) = 1}$

Définition 1.1.1 *À partir de la loi de probabilité* $\boldsymbol{P(x)}$*, on peut définir les quantités suivantes :*
moyenne de $\boldsymbol{x}$ **:** $\boldsymbol{\bar{x} \equiv \langle x \rangle = \int dx x P(x)}$
moyenne d'une fonction $\boldsymbol{x \mapsto g}$ **:** $\boldsymbol{\bar{g} = \int dx g(x) P(x)}$
$\boldsymbol{m}$**ième moment de** $\boldsymbol{x}$ **:** $\boldsymbol{\langle x^m \rangle = \int dx x^m P(x),\ m \in \mathbb{N}}$
l'écart à la valeur moyenne de $\boldsymbol{x}$ **:** $\boldsymbol{\Delta x = x - \bar{x}}$
l'écart quadratique moyen, ou variance :

$$\boldsymbol{\sigma_x^2 = \langle (x - \bar{x})^2 \rangle = \langle (\Delta x)^2 \rangle}$$

la déviation standard ou écart-type : $\boldsymbol{\sigma_x}$

Exercice 3 : Montrer que $\boldsymbol{\sigma_x^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$

Exercice 4 : Les définitions ci-dessus ont été données pour une distribution de probabilité *continue*. Écrire les définitions analogues pour une loi de probabilité *discrète*.

Exercice 5 : Calculer $\bar{\boldsymbol{x}}$ et $\boldsymbol{\sigma_x}$ pour les exemples 1) à 6) de lois de probabilités donnée plus haut. Quel nouveau phénomène apparaît dans le cas 2) ? Pour les exemples 5) et 6), adapter les définitions de $\bar{\boldsymbol{x}}$ et $\boldsymbol{\sigma_x}$.

Définition 1.1.2 *La transformée de Fourier de* $\boldsymbol{P(x)}$

$$\boldsymbol{G(k) := \int_{-\infty}^{+\infty} dx\ e^{ikx} P(x)}$$

s'appelle la **fonction caractéristique** *de la variable aléatoire . Si* $\boldsymbol{X}$ *est strictement contenu dans* $\mathbb{R}$*, par exemple un intervalle, il est clair qu'on prendra* $\boldsymbol{P(x) = 0,}$ *si* $\boldsymbol{x \notin X}$

Exercice 6 : Montrer les propriétés suivantes :

$$\boldsymbol{|G(k)| \leq 1, \qquad \forall k \in \mathbb{R}}$$

$$\boldsymbol{G(0) = 1}$$

$$\boldsymbol{G(k) = 1 + ik\bar{x} + \frac{(ik)^2}{2!}\bar{x^2} + \frac{(ik)^3}{3!}\bar{x^3} + ...}$$

à condition que tous les **moments** soient finis. On dit que $\boldsymbol{G(k)}$ est la **fonction génératrice** des moments.

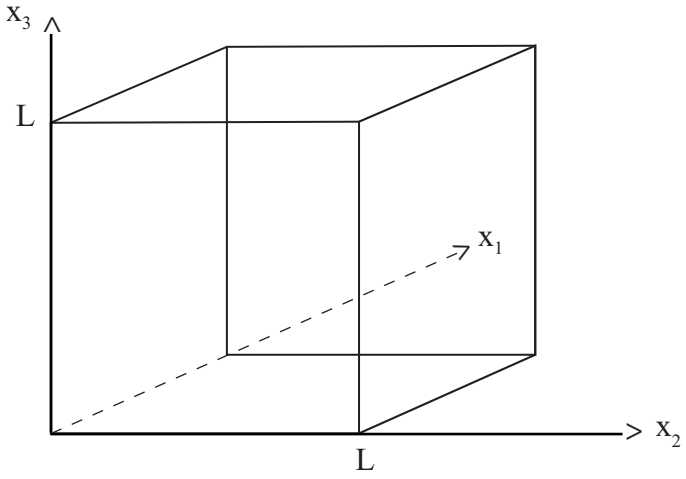
Exercice 7 Soit $\boldsymbol{x}$ une variable aléatoire continue décrite par une loi de probabilité continue $\boldsymbol{P(x)}$. Soit $\boldsymbol{\alpha}$ un paramètre réel. La quantité $\boldsymbol{y \equiv \alpha x}$ est aussi une variable aléatoire ; montrer que sa loi de probabilité $\boldsymbol{\tilde{P}(y)}$ est donnée par

$$\boldsymbol{\tilde{P}(y) = \frac{1}{\alpha} P\left(\frac{y}{\alpha}\right)}$$

1.1.1 Distributions de probabilités à plusieurs variables

$\boldsymbol{X}$ peut être un sous-ensemble d'un espace vectoriel. Si $\boldsymbol{x_1}$ et $\boldsymbol{x_2}$ sont deux variables aléatoires, alors le couple $\boldsymbol{(x_1, x_2)}$ est aussi une variable aléatoire. De même pour un triplet $\boldsymbol{(x_1, x_2, x_3)}$, etc...

Exemple 1 : Une particule dans une boite cubique d'arête $\boldsymbol{L}$. La variable aléatoire est la position $\boldsymbol{x := (x_1, x_2, x_3)}$ de la particule.



$$\boldsymbol{X := [0, L]^3 \subset \mathbb{R}^3, \qquad P(x) \equiv P(x_1, x_2, x_3)}$$

et la condition de normalisation s'écrit :

$$\boldsymbol{\int_0^L \int_0^L \int_0^L \underbrace{P(x_1, x_2, x_3) dx_1 dx_2 dx_3}} = 1$$

Probabilité que les trois coordonnées cartésiennes de la particule aient des valeurs entre $\boldsymbol{x_1}$ et $\boldsymbol{x_1 + dx_1}$, $\boldsymbol{x_2}$ et $\boldsymbol{x_2 + dx_2}$, $\boldsymbol{x_3}$ et $\boldsymbol{x_3 + dx_3}$.

Exercice 1 : Montrer que si $\boldsymbol{P(x_1, x_2, x_3)}$ est uniforme, alors $\boldsymbol{P(x_1, x_2, x_3) = L^{-3}}$

Exemple 2 : La variable aléatoire est la vitesse d'une particule : $\boldsymbol{X = \mathbb{R}^3}$, $\boldsymbol{x = (v_1, v_2, v_3) \equiv \vec{v}}$.

Une loi de probabilité particulière pour la vitesse d'une particule, qu'on rencontre fréquemment en physique est la **distribution des vitesses de Maxwell**, dénotée $\boldsymbol{P_M}$ **:**

$$\boldsymbol{P_M(\vec{v}) \equiv \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m\vec{v}^2}{2k_B T}\right)}$$

où $\boldsymbol{\vec{v}^2 \equiv v_1^2 + v_2^2 + v_3^2}$

$\boldsymbol{m}$ est la masse de la particule

$\boldsymbol{T}$ est la température

$\boldsymbol{k_B}$ est la constante de Boltzmann

Cette loi sera démontrée plus tard dans ce Cours.

Exercice 3 : Montrer que la distribution de Maxwell est normalisée.

Exemple 4 : La variable aléatoire est la paire (position, vitesse) d'une particule. Donc

$$\boldsymbol{x \equiv (\vec{r}, \vec{v}) = (x_1, x_2, x_3, v_1, v_2, v_3) \in \mathbb{R}^6}$$

Exercice 3 : Montrer que la distribution particulière dans $\boldsymbol{X \equiv [0, L]^3 \times \mathbb{R}^3}$

$$\boldsymbol{P(\vec{r}, \vec{v}) = L^{-3} P_M(\vec{v})}$$

est normalisée.

Définitions :

On considérera le cas d'une distribution $\boldsymbol{P(x, y)}$ à deux variables réelles. Les généralisations à plus que deux variables sont évidentes. Soit $\boldsymbol{g(x, y)}$ une fonction arbitraire de $\boldsymbol{x, y}$.

Moyenne de $\boldsymbol{g}$ *:*

$$\boldsymbol{\overline{g(x,y)} = \int dx \int dy\ g(x,y) P(x,y)}$$

Moments :

$$\boldsymbol{\overline{x^m y^n} = \int dx \int dy\ x^m y^n P(x,y)}$$

Lois marginales :

Il arrive souvent que l'on considère des fonctions $\boldsymbol{g(x, y)}$ qui ne dépendent que de l'une des variables, soit de $\boldsymbol{x}$ par exemple : $\boldsymbol{g(x, y) = h(x)}$. On a alors :

$$\boldsymbol{\overline{g(x,y)} = \overline{h(x)} = \int dx h(x) \underbrace{\int dy P(x,y)}_{\equiv P_1(x)}}$$

On peut donc considérer $\overline{\boldsymbol{h(x)}}$ comme la moyenne de $\boldsymbol{h(x)}$ par rapport à la loi de probabilité $\boldsymbol{P_1(x)}$ qui ne dépend que **d'une seule** variable. Interprétation : $\boldsymbol{P_1(x)}$ est la probabilité d'obtenir la valeur $\boldsymbol{x}$, quelle que soit la valeur $\boldsymbol{y}$ que l'on obtient. On appelle $\boldsymbol{P_1(x)}$ la *loi marginale pour* $\boldsymbol{x}$, déduite de la loi $\boldsymbol{P(x,y)}$.

Exercice 5 : Définir également la loi marginale pour $\boldsymbol{y}$. Vérifier que les distributions marginales sont positives et normalisées.

Exercice 6 : À partir de la distribution des vitesses de Maxwell, trouver la loi marginale pour la composante $\boldsymbol{v_1}$ de la vitesse d'une particule.

Exercice 7 : Prendre $\boldsymbol{g(x,y) = x + y}$; Montrer que

$$\overline{\boldsymbol{x+y}} = \bar{\boldsymbol{x}} + \bar{\boldsymbol{y}}$$

Définition 1.1.3 *Soit* $\boldsymbol{P(x,y) \geq 0}$ *une loi de probabilité ; alors*

$$\boldsymbol{P(x|y) := \frac{P(x,y)}{\int dx\ P(x,y)}}$$

est la loi de probabilité de $\boldsymbol{x}$ *quand la valeur de* $\boldsymbol{y}$ *est connue.*

$\boldsymbol{P_2(y) = \int dx\ P(x,y)}$ est la loi marginale pour $\boldsymbol{y}$. On a

$$\boldsymbol{P(x,y) = P_2(y)P(x|y)}$$

Ce concept d'une loi de probabilité (conditionnelle) pour une variable sachant la valeur de l'autre se généralise de façon évidente aux distributions à plusieurs variables.

Définition 1.1.4 *Soit* $\boldsymbol{P(x,y)}$ *une loi de probabilité à deux variables. On définit les variables aléatoires (de moyenne nulle) :*

$$\boldsymbol{\Delta x = x - \bar{x}}$$

$$\boldsymbol{\Delta y = y - \bar{y}}$$

On introduit la **matrice variance** $\boldsymbol{\mu_{ij}}$, $\boldsymbol{i,j \in \{1,2\}}$ *:*

$$\boldsymbol{\mu_{11} = \overline{\Delta x^2} = \sigma_x^2}$$

$$\boldsymbol{\mu_{22} = \overline{\Delta y^2} = \sigma_y^2}$$

$$\boldsymbol{\mu_{12} = \mu_{21} = \overline{\Delta x \Delta y}}$$

$\boldsymbol{\mu_{11},\ \mu_{22}}$ *sont les* **variances**, *et* $\boldsymbol{\mu_{12} = \mu_{21}}$ *les* **covariances**.
Si $\boldsymbol{\overline{\Delta x \Delta y} = 0}$, *on dit que* $\boldsymbol{x,\ y}$ *sont* **décorrélées**.

Variables aléatoires indépendantes

Définition 1.1.5 *(i) Deux variables aléatoires sont dites* **indépendantes** *si leur loi de probabilité* $\boldsymbol{P(x,y)}$ *s'écrit comme*

$$\boldsymbol{P(x,y) = Q(x)R(y)}$$

où $\boldsymbol{Q,\ R}$ *sont des lois de probabilité arbitraires.*
Si $\boldsymbol{Q = R}$, $\boldsymbol{x}$ *et* $\boldsymbol{y}$ *sont appelées variables aléatoires indépendantes et identiques.*
(ii) N variables aléatoires $\boldsymbol{x_1, x_2, ..., x_N}$ *sont* **indépendantes** *si*

$$\boldsymbol{P(x_1, x_2, ..., x_N) = Q_1(x_1)Q_2(x_2)...Q_N(x_N)}$$

Exercice 8 : Montrer que pour la distribution des vitesses de Maxwell les trois composantes de la vitesse d'une particule sont des variables aléatoires indépendantes (et identiques).

Exercice 9 : Montrer que si deux variables aléatoires sont indépendantes, elles sont non-corrélées, mais que la réciproque n'est pas vraie. Contre-exemple :

$$\boldsymbol{P(x,y) = \frac{1}{4}\delta(x-1)[\delta(y-1) + \delta(y+1)] + \frac{1}{2}\delta(x+1)\delta(y)}$$

1.1.2 Sommes de variables aléatoires

Soient $\boldsymbol{\{x_1, x_2, ..., x_N\}}$ $\boldsymbol{N}$ variables aléatoires ayant une loi de probabilité connue $\boldsymbol{P(x_1, x_2, ..., x_N)}$. Ceci implique en particulier que les valeurs $\boldsymbol{\overline{x_i}}$ et $\boldsymbol{\overline{\Delta x_i^2}}$ sont connues

pour tout $\boldsymbol{i = 1, 2, ...N}$.
La somme $\boldsymbol{X = x_1 + x_2 + ... + x_N}$ est aussi une variable aléatoire. Soit $\boldsymbol{\Pi(X)}$ sa loi de probabilité.

On se posera successivement les questions suivantes :
(1) Peut-on calculer la moyenne $\boldsymbol{\bar{X}}$?
(2) Peut-on calculer la variance $\boldsymbol{\overline{\Delta X^2}}$?
(3) Peut-on calculer la loi $\boldsymbol{\Pi(X)}$?

(1) La réponse est la suivante :

$$\boldsymbol{\bar{X} = \overline{x_1} + \overline{x_2} + ... + \overline{x_N}}$$

pour une distribution de probabilité $\boldsymbol{P}$ quelconque.

(2) On a :

$$\boldsymbol{\Delta X = \sum_{i=1}^{N} \Delta x_i}$$

$$\boldsymbol{\overline{\Delta X^2} = \sum_{i=1}^{N} \overline{\Delta x_i^2} + 2 \sum_{i<j} \overline{\Delta x_i \Delta x_j}}$$

Si les variables $\boldsymbol{x_i,\ i = 1, ...N}$ sont **non-corrélées**, le second terme s'annule et on a

Proposition 1.1.6 *Si les variables* $\boldsymbol{x_i\ i = 1, ...N}$ *sont* **non-corrélées**, *on a*

$$\boldsymbol{\overline{\Delta X^2} = \sum_{i=1}^{N} \overline{\Delta x_i^2}}$$

c'est à dire que la variance d'une somme de variables aléatoires **non-corrélées** *est la somme de leurs variances.*

Un cas particulier est celui où les $\boldsymbol{x_i}$ sont des variables aléatoires indépendantes et identiques, donc $\boldsymbol{P(x_1, x_2, ...x_N) = Q(x_1)Q(x_2)...Q(x_N)}$. On a alors :

$$\boldsymbol{\overline{X} = N\overline{x_1} \qquad \overline{\Delta X^2} = N\overline{\Delta x_1^2}}$$

Ces relations sont vraies **quelle que soit** la loi de probabilité $\boldsymbol{Q(x)}$.

Remarque Au lieu de considérer la somme $\boldsymbol{X}$, on peut aussi s'intéresser à la "moyenne arithmétique"

$$\boldsymbol{x = \frac{1}{N}(x_1 + x_2 + ... + x_N)}$$

Pour celle-ci, on a (pour des variables aléatoires indépendantes et identiques) :

$$\bar{x} = \overline{x_1}$$

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{1}{N}\overline{\Delta x_1^2}$$

ou bien

$$\sigma_x = \frac{1}{\sqrt{N}}\sigma_{x_1}$$

La moyenne arithmétique de N variables aléatoires indépendantes et identiques a une déviation standard qui est réduite d'un facteur $N^{-1/2}$ par rapport à la déviation-standard d'une seule variable.

(3) Pour N grand une réponse à la question (3) est donnée par le Théorème de la Limite Centrale :

Théorème 1.1.7 *Supposons que les* $x_i \quad i = 1, ...N$ *soient des variables aléatoires indépendantes et identiques avec la loi de probabilité* $Q(x)$ *quelconque. Supposons que l'on ait*

$$\overline{\Delta x_i^2} < \infty$$

Alors, $\overline{X}$ *et* $\overline{\Delta X^2}$ *étant données ci-dessus, on a pour* $N \to \infty$

$$\Pi(X) \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{\Delta X^2}}} \exp\left(-\frac{(X-\overline{X})^2}{2\overline{\Delta X^2}}\right)$$

Remarque

(i) Les réponses (1) et (2) sont vraies **quel que soit** N. Par contre le Théorème de la Limite Centrale n'est vrai qu'asymptotiquement quand N devient grand.

(ii) $\Pi(X)$ est une Gaussienne, lorsque N devient très grand, **quelle que soit** la distribution de probabilité $Q(x)$ qu'on avait au départ (Pourvu néanmoins que les variances soient finies). Pour cette raison on dit que la Gaussienne est la "loi limite universelle".

La loi de probabilité asymptotique $\tilde{\Pi}(x)$ pour la **moyenne arithmétique** des x_i se déduit facilement du Théorème de la Limite Centrale :

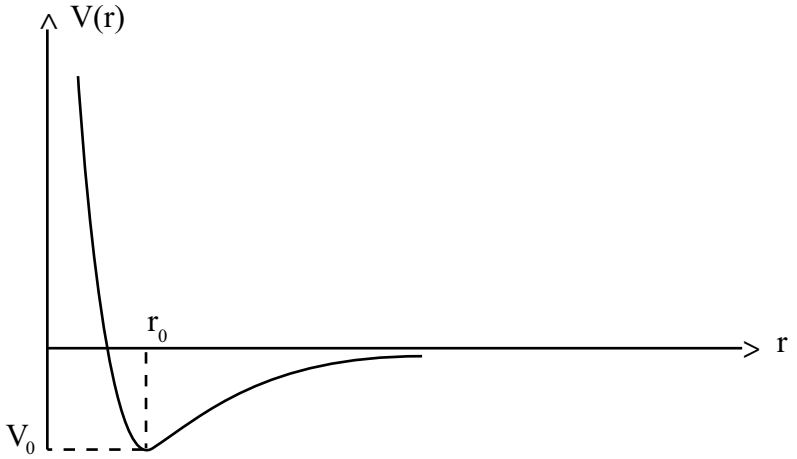
$$\tilde{\Pi}(x) \simeq \frac{\sqrt{N}}{\sqrt{2\pi\overline{\Delta x_1^2}}} \exp\left(-\frac{N(x-\bar{x})^2}{2\overline{\Delta x_1^2}}\right) \quad N \to \infty$$

Chapitre 2

RAPPELS DE MÉCANIQUE CLASSIQUE

2.1 N particules classiques de masse m

Soient $\boldsymbol{N}$ particules identiques de masse $\boldsymbol{m}$ et de positions $\boldsymbol{x_i(t)}, \quad \boldsymbol{i = 1, 2, ...N}$ dans un champ extérieur $\boldsymbol{U(x_1, x_2, ...x_N)}$ (par exemple le champ de la pesanteur), et interagissant deux à deux par un potentiel $\boldsymbol{V(x_i - x_j)}$. Un exemple de tel potentiel est le "potentiel empirique de Lenard-Jones" qui décrit une répulsion à courte portée, suivie d'une attraction à plus longue portée. Pour un gaz noble constitué par exemple d'atomes d'Argon, le potentiel est décrit par une courbe qui est la suivante :



où $\boldsymbol{r_0 \simeq 3.8}$Angström et $\boldsymbol{V_0 \simeq -0.01}$ eV.

Soient $\boldsymbol{p_i}$ $\boldsymbol{i = 1, ..., N}$ les impulsions des particules. On a $\boldsymbol{p_i = mv_i}$ où $\boldsymbol{v_i = \frac{dx_i}{dt}}$ est le vitesse instantanée de la particule $\boldsymbol{i}$. Écrivant que l'énergie totale est la somme de l'énergie

cinétique et de l'énergie potentielle pour le système à $\boldsymbol{N}$-corps ainsi formé, on a :

$$\boldsymbol{\mathcal{H}(x_1, ..., x_N, p_1, ..., p_N) = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} V(x_i - x_j) + U(x_1, ..., x_N)}$$

$\boldsymbol{\mathcal{H}}$ considéré comme une fonction des positions et des impulsions de toutes les particules est appelée "fonction Hamiltonienne". Elle permet en effet de "résoudre" les **équations du mouvement** via les équations dites d'Hamilton qui sont :

$$\boldsymbol{\dot{x}_i \equiv \frac{dx_i}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \equiv v_i \qquad \dot{p}_i \equiv \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_i}} \tag{2.1}$$

2.2 L'espace de Phase

La variable collective décrivant l'ensemble des positions et impulsions des $\boldsymbol{N}$ particules est appelée "micro-état" et sera notée $\boldsymbol{\Gamma}$. Elle "vit" dans un espace à $\boldsymbol{6N}$-dimensions appelé **espace de phase**. La dimension de l'espace de phase peut donc être gigantesque pour un ensemble macroscopique composé de $\boldsymbol{N = 10^{23}}$ particules.
Les équations (2.1) permettent d'associer à toute donnée $\boldsymbol{\Gamma_0}$ à l'instant 0 un point de l'espace de phase à l'instant $\boldsymbol{t}$ noté $\boldsymbol{\Gamma(t)}$. L'ensemble des points $\boldsymbol{\Gamma(t)}$ quand $\boldsymbol{t}$ varie est appelé "trajectoire dans l'espace de phase".

Théorème 2.2.1 *On a pour tout temps* $\boldsymbol{t}$ *conservation de l'énergie :*

$$\boldsymbol{\mathcal{H}(\Gamma(t)) = \mathcal{H}(\Gamma_0)} \tag{2.2}$$

Preuve : (2.2) résulte de (2.1). En effet

$$\boldsymbol{\frac{d\mathcal{H}(\Gamma(t))}{dt} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_i} \cdot \dot{x}_i + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \cdot \dot{p}_i = 0}$$

Exercice 1 : Montrer que deux trajectoires différentes dans l'espace de phase ne peuvent pas se couper.

Exercice 2 : Peut-il y avoir des trajectoires en boucle ?

En vertu du Théorème ci-dessus, les trajectoires $\boldsymbol{\Gamma(t)}$ dans l'espace de phase "vivent" sur la *surface d'énergie* $\boldsymbol{\mathcal{H}(\Gamma(t))}$ = Cste de dimension $\boldsymbol{6N - 1}$.
On doit se demander s'il existe d'autres invariants que l'énergie. Si c'était le cas, alors la

surface d'énergie se diviserait en "secteurs", c'est à dire des hypersurfaces de dimension plus basse que $\boldsymbol{6N-1}$ sur lesquels les trajectoires seraient confinées.
En général (sauf cas particulier), on admet que ce n'est pas le cas et que $\boldsymbol{\mathcal{H}}$ est le seul invariant du système. C'est **l'hypothèse ergodique**.

2.3 L'Équation de Liouville

2.3.1 Le rôle de l'Ensemble en Mécanique Statistique

En pratique, il est impossible de résoudre (2.1) dès que $\boldsymbol{N}$ devient grand, donc il est impossible de connaître le "micro-état" $\boldsymbol{\Gamma(t)}$. Pour combler ce manque de connaissance, on introduit une loi de probabilité $\boldsymbol{P(\Gamma)}$ telle que $\boldsymbol{P(\Gamma)d\Gamma}$ soit la probabilité de trouver ce système dans un élément de volume $\boldsymbol{d\Gamma \equiv dx_1...dx_N dp_1...dp_N}$ autour de point $\boldsymbol{\Gamma}$ de l'espace de phase. On doit bien évidemment avoir

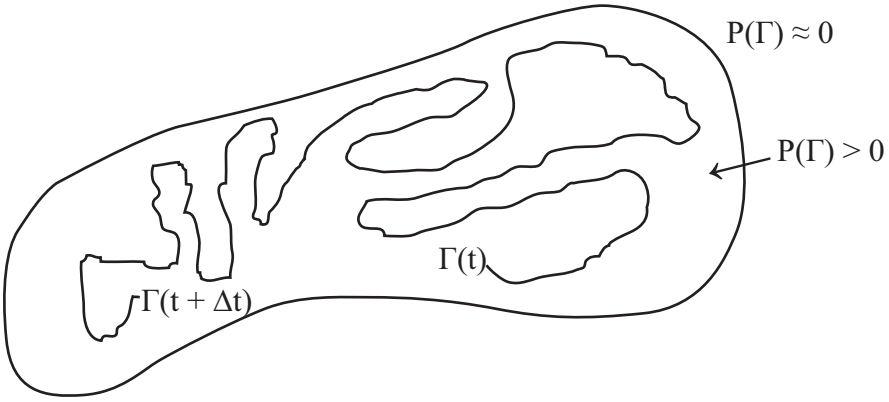
$$\int_{\mathbb{R}^{6N}} \boldsymbol{d\Gamma}\ \boldsymbol{P(\Gamma)} = \mathbf{1} \tag{2.3}$$

Le choix de $\boldsymbol{P(\Gamma)}$ est motivé par les conditions expérimentales du système. En général, une distribution $\boldsymbol{P(\Gamma)}$ évoluera dans le temps. Pour un système à l'équilibre, $\boldsymbol{P(\Gamma)}$ est stationnaire (indépendante du temps).

Observables :
Soit $\boldsymbol{A}$ une grandeur physique mesurable (qu'on appellera "observable"), qui a pour valeur $\boldsymbol{A(\Gamma)}$ quand le système se trouve dans le micro-état $\boldsymbol{\Gamma}$. On peut alors calculer sa moyenne :

$$\langle \boldsymbol{A} \rangle := \int \boldsymbol{d\Gamma}\ \boldsymbol{P(\Gamma)A(\Gamma)} \tag{2.4}$$

On considère cette moyenne comme la prédiction théorique pour le résultat d'une mesure expérimentale. Pour justifier cette identification, on note d'abord que l'intervalle de temps $\boldsymbol{\Delta t}$ nécessaire pour une mesure expérimentale macroscopique est très long à l'échelle microscopique. C'est dire que le micro-état $\boldsymbol{\Gamma(t)}$ varie beaucoup à l'échelle de temps $\boldsymbol{\Delta t}$. Soit donc $\boldsymbol{\mathcal{R}}$ la région de l'espace de phase où $\boldsymbol{P(\Gamma)}$ diffère sensiblement de zéro.



Le vrai résultat expérimental sera la valeur de $\boldsymbol{A(\Gamma)}$ moyennée le long de la trajectoire entre les instants $\boldsymbol{t}$ et $\boldsymbol{t + \Delta t}$:

$$\boldsymbol{A_{exp} = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} ds A(\Gamma(s))} \tag{2.5}$$

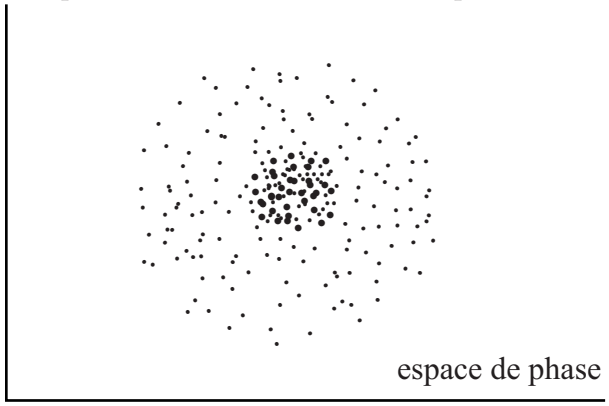
Mais comme $\boldsymbol{\Delta t}$ est long à l'échelle microscopique, ce segment de trajectoire sera nécessairement long et tortueux, et l'hypothèse essentielle est qu'il passe par une suite de points $\boldsymbol{\Gamma(s)}$ suffisamment représentative pour la distribution $\boldsymbol{P(\Gamma)}$ pour qu'on puisse identifier (2.5) et (2.4).

On considérera désormais l'identification de (2.4) avec la valeur expérimentale comme acquise.

On considère souvent une densité $\boldsymbol{\rho(\Gamma)}$ dans l'espace de phase, avec $\boldsymbol{\rho(\Gamma) \geq 0}$, mais $\boldsymbol{\rho}$ non normalisée. On peut toujours passer d'une **densité** $\boldsymbol{\rho}$ à une probabilité $\boldsymbol{P(\Gamma)}$ par la relation

$$\boldsymbol{P(\Gamma) = \frac{\rho(\Gamma)}{\int d\Gamma\ \rho(\Gamma)}} \tag{2.6}$$

On peut représenter une fonction $\boldsymbol{\rho(\Gamma) \geq 0}$ sur l'espace de phase par une collection de points qui sont localement d'autant plus denses que $\boldsymbol{\rho(\Gamma)}$ est grande.



Ensuite, abandonnant l'interprétation originale d'une loi de probabilité pour **un seul** système physique, on peut imaginer que chacun de ces points représente un système physique différent. D'où le nom **"ensemble"** pour $\boldsymbol{\rho(\Gamma)}$.

Remarque 2.3.1 *Le formalisme des ensembles que l'on va développer n'exclut pas d'étudier, le cas échéant,un micro-état précis.* **Si** *on sait que le système* **est** *dans le microétat* $\boldsymbol{\Gamma_0}$*, on peut exprimer cette connaissance en posant*

$$\boldsymbol{\rho(\Gamma) = \delta(\Gamma - \Gamma_0)}$$

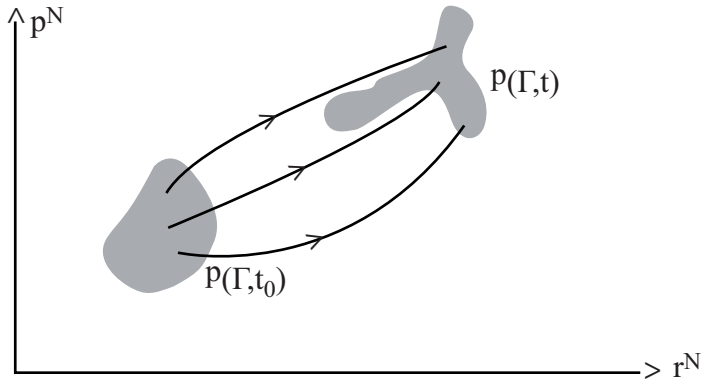
où $\boldsymbol{\delta}$ *est la distribution de Dirac.*

2.3.2 Le Flux dans l'Espace de Phase

Étant donné un ensemble de points de l'espace de phase à l'instant $\boldsymbol{t_0}$, on le décrit par une densité $\boldsymbol{\rho(\Gamma, t_0)}$ où l'on a rendu explicite le temps. Maintenant on "met le temps en marche", c'est à dire que chaque point dans le support de $\boldsymbol{\rho(\Gamma, t_0)}$ est considéré comme le point de départ d'une trajectoire dans l'espace de phase :

$$\boldsymbol{t \mapsto \Gamma(t)} \text{ avec } \boldsymbol{\Gamma(t_0) = \Gamma}$$

À tout temps $\boldsymbol{t > t_0}$ les bouts des trajectoires constituent un nouvel ensemble de points, décrit par une nouvelle densité $\boldsymbol{\rho(\Gamma, t)}$. Ce sont les équations du mouvement (2.1) qui déterminent les trajectoires, donc la relation entre $\boldsymbol{\rho(\Gamma, t_0)}$ et $\boldsymbol{\rho(\Gamma, t)}$.



Cependant avant même d'introduire ces équations du mouvement, on notera que puisqu'aucun point à l'instant $\boldsymbol{t_0}$ ne peut disparaître au cours du temps, de même qu'aucun nouveau point sans antécédent ne peut apparaître, la densité $\boldsymbol{\rho}$ est une quantité **conservée**. Elle satisfait à **l'équation de conservation :**

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho V) = 0 \text{ où } V(\Gamma) = \frac{d\Gamma}{dt}$$

Cette équation peut être explicitée de la manière suivante :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + V \cdot \nabla \rho + \rho \nabla \cdot V = 0$$

où $\nabla \rho$ est le vecteur $6N$-dimensionnel

$$\nabla \rho \equiv (\frac{\partial \rho}{\partial x_1}, ..., \frac{\partial \rho}{\partial p_N}) \quad \text{gradient de } \rho$$

et

$$\nabla \cdot V \equiv \sum_{i=1}^{N} \sum_{k=1}^{3} \left[\frac{\partial \dot{x}_{ik}}{\partial x_{ik}} + \frac{\partial \dot{p}_{ik}}{\partial p_{ik}} \right] \quad \text{divergence de } V \tag{2.7}$$

Employant maintenant l'équation du mouvement (2.1), on a :

$$V = \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_1}, ..., \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_N}, -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_1}, ..., -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_N} \right)$$

et par suite utilisant la définition (2.7) de $\nabla \cdot V$,on a

$$\nabla \cdot V = 0$$

c'est à dire que le "flux dans l'espace de phase est incompressible" (un terme employé par analogie avec l'écoulement d'un fluide réel en trois dimensions).
Il en résulte que

$$0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + V \cdot \nabla \rho = \frac{d\rho}{dt} \tag{2.8}$$

D'où le Théorème de Liouville :

Théorème 2.3.2 *La densité $\rho(\Gamma, t)$ est constante, ou en d'autres termes le volume dans l'espace de phase est conservé.*

L'équation (2.8) peut se réécrire comme :

Équation de Liouville :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial x_i} + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right)$$

Cette équation est linéaire en $\boldsymbol{\rho}$. L'équation de Liouville s'écrit donc aussi comme

$$\frac{\partial \boldsymbol{\rho}}{\partial \boldsymbol{t}} = \boldsymbol{\mathcal{L}\rho}$$

où $\boldsymbol{\mathcal{L}}$, appelé **opérateur de Liouville** est un opérateur compliqué, mais linéaire, sur l'espace de toutes les densités $\boldsymbol{\rho(\Gamma)}$. Cette linéarité permet d'écrire la solution $\boldsymbol{\rho(\Gamma, t)}$ comme

$$\boldsymbol{\rho(\Gamma, t) = e^{\mathcal{L}t}\rho(\Gamma, 0)} \tag{2.9}$$

Cette solution, cependant, n'est que formelle : l'opérateur $\boldsymbol{e^{\mathcal{L}t}}$, bien que complètement défini, reste assez insaisissable. Aucune conclusion pratique ne peut être déduite directement de (9.6).

Exercice 1 : Montrer que l'invariance de l'énergie, exprimée par (2.2) s'écrit aussi comme

$$\boldsymbol{V \cdot \nabla \mathcal{H} = 0}$$

Exercice 2 : Montrer que :

$$\boldsymbol{|V| = |\nabla \mathcal{H}|}$$

Interprétation : le flux de long d'une hypersurface $\boldsymbol{\mathcal{H} = cste}$ est d'autant plus rapide qur les hypersurfaces se trouvent proches les unes des autres (cf. l'effet analogue dans l'écoulement d'un fluide ordinaire).

2.3.3 Les ensembles stationnaires

En général un ensemble $\boldsymbol{\rho(\Gamma, t)}$ dépend du temps. Par conséquent toutes les moyennes $\langle \boldsymbol{A} \rangle$ calculées via (2.4) et qui correspondent à des observations expérimentales dépendent du temps.

Or on sait expérimentalement qu'un système physique isolé tend vers un état d'équilibre. Quand cet équilibre est atteint, les valeurs macroscopiques décrivant le système ne changent pas avec le temps.

C'est pourquoi on s'intéresse particulièrement à des ensembles $\boldsymbol{\rho(\Gamma)}$ qui sont stationnaires (indépendants du temps). Il n'est pas difficile d'en trouver : si $\boldsymbol{\rho}$ est une fonction de $\boldsymbol{\mathcal{H}}$ (l'Hamiltonien)

$$\boldsymbol{\rho(\Gamma) = \varphi(\mathcal{H}(\Gamma))}$$

on a bien évidemment que

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \qquad \forall \varphi$$

Si le système possède d'autres invariants que $\mathcal{H}$, φ peut évidemment aussi dépendre de ceux-ci. (En pratique ces autres invariants, s'il y en a, ne jouent pas de rôle dans la plupart des systèmes physiques).

Dans la Section 2.3.1, on a déjà considéré la quantité $\int d\Gamma\ \rho(\Gamma)$ qui a priori intervient comme facteur de normalisation (pour calculer les moyennes). Pour les ensembles stationnaires, on note cette quantité par le symbole spécifique Z :

$$Z = \int d\Gamma\ \rho(\Gamma)$$

Z est appelée **fonction de partition** de l'ensemble stationnaire. Elle joue un rôle déterminant dans la physique statistique de systèmes à l'équilibre.

Exercice : Quelle est la dimension physique de Z ?

Chapitre 3

LES ENSEMBLES D'ÉQUILIBRE

3.1 Introduction

Comme on l'a vu à la fin du Chapitre précédent, chaque ensemble qui peut s'écrire comme

$$\boldsymbol{\rho}(\boldsymbol{\Gamma}) = \boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{\mathcal{H}}(\boldsymbol{\Gamma})) \tag{3.1}$$

est un ensemble stationnaire. La fonction $\boldsymbol{\varphi}$ est arbitraire, mais en pratique le nombre de choix est limité. Dans ce Chapitre, on exposera les trois principaux Ensembles Statistiques à savoir :

- L'Ensemble Microcanonique
- L'Ensemble Canonique
- L'Ensemble Grand-Canonique

et on indiquera les conditions physiques auxquelles chacun d'entre eux correspond.

La physique statistique fournit une base microphysique à la thermodynamique. On verra en effet qu'on peut retrouver les propriétés thermodynamiques des systèmes à l'aide de chacun des ensembles ci-dessus. C'est pourquoi on dit que ces ensembles sont équivalents. Aussi surprenant que cela puisse paraître, n'importe quel choix de $\boldsymbol{\varphi}$ dans (3.1) donne un ensemble conduisant à la thermodynamique.

3.2 L'ensemble Microcanonique

L'ensemble microcanonique découle également du **postulat de Boltzmann :**

> Si un système macroscopique est à l'équilibre et possède une énergie entre $\boldsymbol{E}$ et $\boldsymbol{E}+\boldsymbol{\delta E}$ alors tous les micro-états de ce système ayant une énergie entre $\boldsymbol{E}$ et $\boldsymbol{E}+\boldsymbol{\delta E}$ sont a priori équiprobables

"A priori" signifie "en l'absence d'informations supplémentaires. Ce postulat nous conduit à définir l'ensemble microcanonique comme l'ensemble contenant tous les micro-états $\boldsymbol{\Gamma}$ ayant une énergie entre $\boldsymbol{E}$ et $\boldsymbol{E + \delta E}$ **avec le même poids :**

$$\boldsymbol{\rho_m}(\boldsymbol{\Gamma}) = \begin{cases} \boldsymbol{C} \text{ si } \boldsymbol{E < \mathcal{H}(\Gamma) < E + \delta E} \\ \boldsymbol{0} \text{ sinon} \end{cases} \tag{3.2}$$

Le cas le plus simple est celui où le système est composé de $\boldsymbol{N}$ particules identiques enfermées dans un volume $\boldsymbol{V}$. On appelle alors le triplet $\boldsymbol{(N, E, V)}$ les **paramètres fixes**, ou les **variables indépendantes** de l'ensemble microcanonique.

Remarque 3.2.1 *Les deux autres ensembles seront caractérisés par deux* **autres triplets** *de variables indépendantes.*

3.2.1 La constante C

Quelle est sa dimension ?
$\boldsymbol{\rho_m}(\boldsymbol{\Gamma})$ est une densité dans l'espace de phase, et $\int \boldsymbol{d\Gamma}\ \ \boldsymbol{\rho_m}(\boldsymbol{\Gamma})$ est un nombre sans dimension. Par conséquent :
$[\boldsymbol{d\Gamma}] = (\text{Js})^{\boldsymbol{3N}}$ donc

$$[\boldsymbol{C}] = (\text{Js})^{\boldsymbol{-3N}} = (\text{action})^{\boldsymbol{-3N}}$$

Quelle est son interprétation physique ?
C'est le nombre de micro-états par unité de volume dans l'espace de phase.
La valeur numérique de $\boldsymbol{C}$ peut paraître sans importance, puisque la probabilité statistique $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{\Gamma})$ qui en résulte via (2.6) n'en dépend pas !
Par convention on choisit $\boldsymbol{C}$ tel que $\boldsymbol{\rho_m}(\boldsymbol{\Gamma})\boldsymbol{d\Gamma}$ est égal au nombre de micro-états **quantiques** correspondant aux états classiques dans l'élement de volume $\boldsymbol{d\Gamma}$ considéré ; par conséquent, on a pour un système **classique**

$$\int_{\boldsymbol{E<\mathcal{H}(\Gamma)<E+\delta E}} \boldsymbol{d\Gamma}\ \boldsymbol{\rho_m}(\boldsymbol{\Gamma}) = \text{nombre de micro-états quantiques du même système ayant une énergie entre } \boldsymbol{E} \text{ et } \boldsymbol{E + \delta E}$$

Pour fixer $\boldsymbol{C}$, on fait donc appel à la mécanique quantique. On verra que, $\boldsymbol{h}$ étant la constante de Planck, ($\boldsymbol{h = 6.6 \times 10^{-34}}$Js) un état quantique à **une** particule "occupe un volume de l'espace de phase" $\mathbb{R}^{\boldsymbol{3}}$ égal à $\boldsymbol{h^3}$. Ici on est dans l'espace de phase à $\boldsymbol{6N}$ dimensions. Un micro-état quantique à $\boldsymbol{N}$ particules occupe donc un volume de l'espace

de phase égal à $\boldsymbol{N!h^{3N}}$.

L'apparition du facteur $\boldsymbol{N!}$ est une conséquence de la mécanique quantique, qui dit que l'échange des nombres quantiques (des "états") de deux particules dans un système à $\boldsymbol{N}$ particules ne donne pas un nouveau micro-état quantique, les particules étant **indiscernables**.

Par suite on pose :

$$\boxed{\boldsymbol{C = \frac{1}{N!h^{3N}}}}$$

Dans toute la suite de ce Cours, l'indice $\boldsymbol{m}$ fait référence à l'ensemble $\boldsymbol{m}$icrocanonique. Ainsi la **fonction de partition microcanonique** est définie par

$$\boldsymbol{Z_m = \int d\Gamma\ \rho_m(\Gamma) = \frac{1}{h^{3N}N!}\int_{E<\mathcal{H}(\Gamma)<E+\delta E} d\Gamma}$$

3.2.2 Exemples

1) **L'Oscillateur Harmonique Unidimensionnel**

$$\boldsymbol{\mathcal{H}(x,p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2}$$

$$\boldsymbol{Z_m = \frac{1}{h}\int_{E<\mathcal{H}(x,p)<E+\delta E} dx\ dp}$$

L'aire de la région du plan $\boldsymbol{(x,p)}$ contenue entre les deux ellipses $\boldsymbol{\mathcal{H}(x,p) = E}$ et $\boldsymbol{\mathcal{H}(x,p) = E+\delta E}$ est égale à $\boldsymbol{2\pi\delta E/\omega}$ d'où

$$\boldsymbol{Z_m = \frac{2\pi\delta E}{h\omega}}$$

2) **Le Gaz Parfait** (enfermé dans un volume $\boldsymbol{V}$)

$$\boldsymbol{\mathcal{H}(x_1,...,x_N,p_1,...,p_N) = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N} p_i^2}$$

(L'énergie de dépend pas des positions $\boldsymbol{x_i}$ des particules)

$$\boldsymbol{Z_m = \frac{1}{h^{3N}N!}V^N\int_{E<\mathcal{H}(p_1,..,p_N)<E+\delta E} dp_1...dp_N}$$

On a donc dans l'intégrale le volume contenu entre deux hypersphères de rayons $\boldsymbol{\sqrt{2mE}}$ et $\boldsymbol{\sqrt{2m(E+\delta E)}}$. Sachant que le volume d'une hypersphère de rayon $\boldsymbol{R}$ en dimension $\boldsymbol{d}$

est égal à

$$\frac{\pi^{d/2}}{(d/2)!}R^d$$

on trouve au premier ordre en δE (δE est petit devant E) :

$$Z_m(N,V,E) = \frac{V^N}{h^{3N}N!}\left(\frac{2\pi mE}{h^2}\right)^{3N/2}\frac{1}{(3N/2)!}\frac{3N}{2}\frac{\delta E}{E}$$

N étant grand, on utilise la formule de Stirling :

$$\log N! \simeq N\log N - N + \frac{1}{2}\log(2\pi N)$$

ce qui donne :

$$\log Z_m = N\log V - N\log N + N + \frac{3}{2}N\log\left(\frac{2\pi mE}{h^2}\right) - \frac{3N}{2}\log\left(\frac{3N}{2}\right)$$
$$+\frac{3N}{2} + \log\left(\frac{\delta E}{E}\right) + \mathcal{O}(\log N)$$

En regroupant les termes, et en négligeant les termes en $\mathcal{O}\left(\frac{\delta E}{E}\right)$ et en $\mathcal{O}\left(\frac{\log N}{N}\right)$, il vient :

$$\log Z_m = N\left[\log\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{3}{2}\log\left(\frac{4\pi mE}{3h^2N}\right) + \frac{5}{2}\right]$$

On définit les quantités **intensives** suivantes :

$$n = \frac{N}{V} \qquad \epsilon = \frac{E}{N}$$

et on obtient à la limite $N \to \infty$:

$$\log Z_m = N\left[\frac{5}{2} + \frac{3}{2}\log\left(\frac{4\pi m\epsilon}{3(nh^3)^{2/3}}\right)\right] \tag{3.3}$$

On voit que cette quantité augmente linéairement avec N : elle est dite **extensive**. Les quantités $V = n^{-1}N$ et $E = \epsilon N$ sont également extensives.

Remarque : Au cours du calcul ci-dessus sont apparus des termes "sur-extensifs" du type $N\log N$ ou $N\log V$... Ceux-ci ne peuvent figurer dans le résultat final qui représente une grandeur physique.

Remarque : Dans (3.3) on a trouvé que Z_m est exponentielle en N. Ce sera le cas pour tout système à N corps, et dans chaque ensemble :

$$Z \simeq e^{N\text{Constante}} \qquad N \to \infty$$

où la constante sera bien sûr fonction des paramètres intensifs.

3.2.3 Théorie Générale

À chaque fonction de partition, on associe un **potentiel thermodynamique**, ainsi appelé parce qu'il permet de décrire toutes les autres grandeurs thermodynamiques par de simples dérivations. La fonction de partition microcanonique a un potentiel thermodynamique appelé **l'entropie microcanonique** :

$$\boldsymbol{S_m(N,V,E) = k_B \log Z_m(N,V,E)} \tag{3.4}$$

où $\boldsymbol{k_B}$ est la constante de Boltzmann
($\boldsymbol{k_B = 1.38 \times 10^{-23} JK^{-1}}$)

$\boldsymbol{S_m}$ dépend des trois paramètres $\boldsymbol{N, V, E}$. Ses dérivées le long des trois axes principaux définissent

- La **température inverse** $\boldsymbol{\beta_m = 1/k_B T_m}$
- la **pression** $\boldsymbol{p_m}$
- le **potentiel chimique** $\boldsymbol{\mu_m}$

selon les formules suivantes :

$$\boldsymbol{\beta_m(N,V,E) \equiv \frac{1}{k_B}\frac{\partial S_m(N,V,E)}{\partial E}} \tag{3.5}$$

$$\boldsymbol{\beta_m p_m(N,V,E) \equiv \frac{1}{k_B}\frac{\partial S_m(N,V,E)}{\partial V}} \tag{3.6}$$

$$\boldsymbol{\beta_m \mu_m(N,V,E) \equiv -\frac{1}{k_B}\frac{\partial S_m(N,V,E)}{\partial N}} \tag{3.7}$$

Remarques :

1) L'indice $\boldsymbol{m}$ rappelle qu'il s'agit de grandeurs définies dans l'ensemble microcanonique. Il sera supprimé plus tard.

2) Il faudra démontrer que les grandeurs $\boldsymbol{T_m, p_m, \mu_m}$ définies ci-dessus coincident avec celles dont il est question en thermodynamique (et que l'on écrira **sans indice**).

3) On vérifie aisément que les quantités définies ci-dessus ont la bonne dimension.

4) On trouve les autres grandeurs thermodynamiques à l'aide des formules habituelles, soit

L'énergie libre	$\boldsymbol{F = E - TS}$
L'enthalpie	$\boldsymbol{H = E + pV}$
La Fonction de Gibbs	$\boldsymbol{G = N\mu}$

Les formules pour les dérivées partielles permettent d'obtenir la formule suivante pour la différentielle totale de $\boldsymbol{S_m}$:

$$dS_m = \frac{1}{T_m}dE + \frac{p_m}{T_m}dV - \frac{\mu_m}{T_m}dN \tag{3.8}$$

3.3 L'Ensemble Canonique

L'ensemble microcanonique s'applique, a priori, à des systèmes physiques dont l'énergie E est strictement constante, c'est à dire des systèmes qui sont parfaitement isolés de leur environnement.

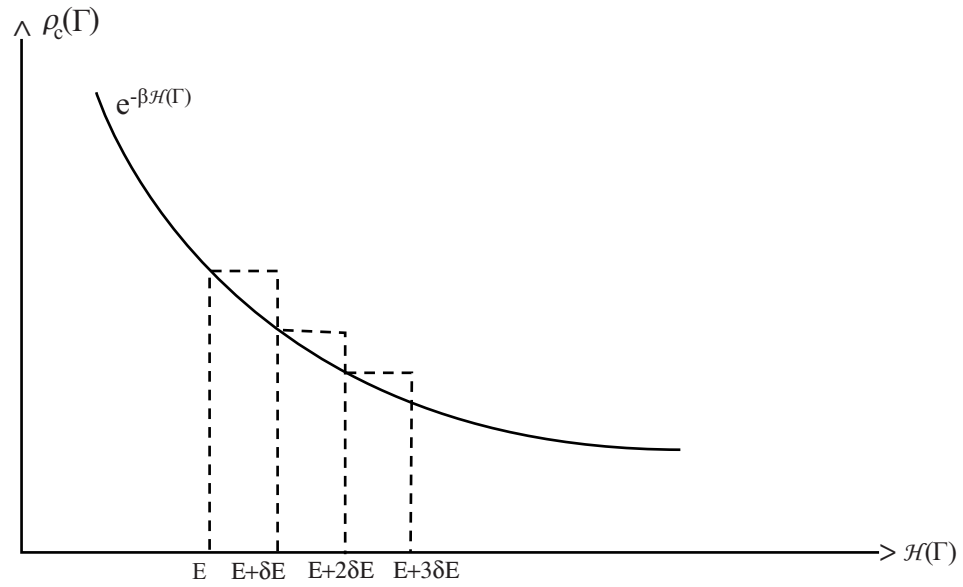
L'ensemble canonique s'applique, a priori, aux systèmes qui sont **en contact thermique** avec leur environnement : ils peuvent absorber ou dégager de l'énergie (de la chaleur). Le cas idéalisé que l'on considérera ici est celui où l'environnement a une capacité calorifique infinie, de telle sorte que sa température T est constante. Un tel environnement est appelé un **thermostat**.

Soit un système en contact avec un thermostat. Même à l'équilibre, son énergie peut fluctuer autour d'une moyenne $\langle E \rangle$. La valeur de cette moyenne dépend de la température du système T qui est la même que celle du thermostat. C'est pourquoi dans l'ensemble canonique, il y a un nouveau paramètre T (sans indice) qui remplace E.
On démontrera plus tard que pour des systèmes macroscopiques (N grand), T_m coincide avec T.

L'ensemble canonique est défini par le choix suivant de la densité dans l'espace de phase :

$$\rho_c(\Gamma) \equiv \frac{1}{h^{3N}N!}\underbrace{e^{-\beta\mathcal{H}(\Gamma)}}_{\textbf{Facteur de Boltzmann}} \tag{3.9}$$

On peut voir la distribution canonique comme une somme de distributions microcanoniques juxtaposées et pondérées avec le poids $e^{-\beta E}$.



On rappelle que

$$\boldsymbol{\beta = \frac{1}{k_B T}}$$

Fonction de partition canonique

$$\boldsymbol{Z_c(N,V,T) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\mathbb{R}^{6N}} d\Gamma \; e^{-\beta \mathcal{H}(\Gamma)}} \tag{3.10}$$

Énergie libre canonique

$$\boldsymbol{F_c(N,V,T) = -k_B T \log Z_c(N,V,T)} \tag{3.11}$$

Entropie canonique

$$\boldsymbol{S_c(N,V,T) = -\frac{\partial F_c(N,V,T)}{\partial T}} \tag{3.12}$$

Pression canonique

$$\boldsymbol{p_c(N,V,T) = -\frac{\partial F_c(N,V,T)}{\partial V}} \tag{3.13}$$

Potentiel chimique canonique

$$\boldsymbol{\mu_c(N,V,T) = \frac{\partial F_c(N,V,T)}{\partial N}} \tag{3.14}$$

Différentielle totale

$$\boldsymbol{dF_c(N,V,T) = -S_c(N,V,T)dT - p_c(N,V,T)dV + \mu_c(N,V,T)dN} \tag{3.15}$$

Exercice 1 : Montrer que l'énergie moyenne d'un système décrit par **l'ensemble canonique** est donnée par

$$\langle \boldsymbol{E} \rangle_{\boldsymbol{c}} = -\frac{\boldsymbol{\partial} \log \boldsymbol{Z_c}}{\boldsymbol{\partial \beta}} = \frac{\boldsymbol{\partial}}{\boldsymbol{\partial \beta}}(\boldsymbol{\beta F_c})$$

En partant de ce résultat, et de la formule pour $\boldsymbol{S_c}$, en déduire que

$$\boldsymbol{F_c} = \langle \boldsymbol{E} \rangle_{\boldsymbol{c}} - \boldsymbol{T S_c}$$

3.4 L'Ensemble Grand-Canonique

L'ensemble grand-canonique s'applique, a priori, à des systèmes pouvant échanger de l'énergie (de la chaleur) **et** des particules avec leur environnement. Quand le système est à l'équilibre, l'énergie totale et le nombre total de particules peuvent fluctuer autour de leurs valeurs moyennes qui sont respectivement $\langle \boldsymbol{E} \rangle$ et $\langle \boldsymbol{N} \rangle$. Les paramètres du système sont $\boldsymbol{T}$, $\boldsymbol{\mu}$ (le potentiel chimique) et $\boldsymbol{V}$ (le volume occupé par le système).

Afin de définir l'ensemble grand-canonique, il convient d'élargir le cadre conceptuel de l'espace de phase qui nous a suffi jusqu'ici. On considère maintenant **en même temps** les espaces de phase pour des systèmes à ... $\boldsymbol{N-1}$, $\boldsymbol{N}$, $\boldsymbol{N+1}$,... particules. L'espace de phase à $\boldsymbol{p}$ particules est noté $\boldsymbol{\Gamma_p}$. Sur cette suite $\boldsymbol{\Gamma_1, \Gamma_2, ...\Gamma_N, ...}$ d'espaces de phase, on considère une densité

$$\boldsymbol{\rho(p, \Gamma_p)} = \frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{h^{3p} p!}} \boldsymbol{e^{\beta \mu p} e^{-\beta \mathcal{H}(p, \Gamma_p)}}$$

où $\boldsymbol{\mathcal{H}(p, \Gamma_p)}$ est l'Hamiltonien à $\boldsymbol{p}$ particules défini sur l'espace de phase $\boldsymbol{\Gamma_p}$.
À cette "densité généralisée" correspondra une définition généralisée des moyennes statistiques :

$$\langle A\rangle_g \equiv \langle A(p,\Gamma_p)\rangle = \frac{\sum_{p=0}^{\infty}\int d\Gamma_p A(p,\Gamma_p)\rho(p,\Gamma_p)}{\sum_{p=0}^{\infty}\int d\Gamma_p\ \rho(p,\Gamma_p)} \tag{3.16}$$

Fonction de partition grand-canonique

$$Z_g(\mu,V,T) = \sum_{N=0}^{\infty}\frac{1}{h^{3N}N!}e^{\beta\mu N}\int_{\mathbb{R}^{6N}} d\Gamma_N\ e^{-\beta\mathcal{H}(N,\Gamma_N)} \tag{3.17}$$

Potentiel grand-canonique

$$\Omega_g(\mu,V,T) = -k_B T\log Z_g(\mu,V,T) \tag{3.18}$$

Nombre moyen de particules dans l'ensemble grand-canonique

$$N_g(\mu,V,T) = -\frac{\partial\Omega_g(\mu,V,T)}{\partial\mu} \tag{3.19}$$

On définit également la pression et l'entropie grand-canoniques par

$$p_g(\mu,V,T) = -\frac{\partial\Omega_g(\mu,V,T)}{\partial V} \tag{3.20}$$

$$S_g(\mu,V,T) = -\frac{\partial\Omega_g(\mu,V,T)}{\partial T} \tag{3.21}$$

Différentielle totale

$$d\Omega_g(\mu,V,T) = -S_g(\mu,V,T)dT - p_g(\mu,V,T)dV - N_g(\mu,V,T)d\mu \tag{3.22}$$

Exercice 2 : À l'aide des définitions précédentes, montrer que

$$N_g = \langle N\rangle_g$$

où la moyenne dans l'ensemble grand canonique d'une observable (ici N) est donnée par la formule (3.16). Ceci justifie alors que N_g représente bien le nombre moyen de particules autour duquel fluctue le système dans l'ensemble grand-canonique.

Chapitre 4

L'ÉQUIVALENCE DES ENSEMBLES D'ÉQUILIBRE

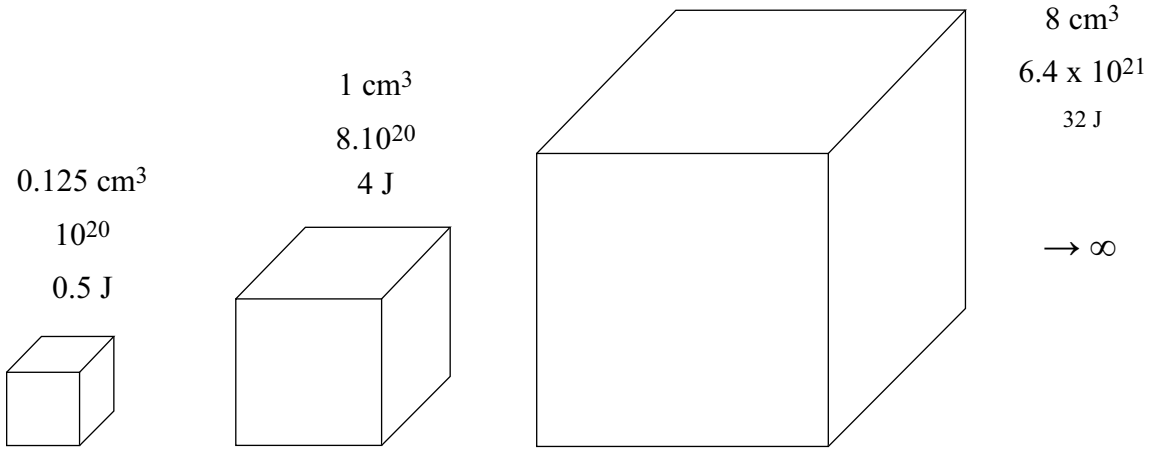
4.1 La Limite Thermodynamique

En physique statistique, on étudie des systèmes à très grand nombre $\boldsymbol{N}$ de particules. On pourrait penser que plus $\boldsymbol{N}$ est grand, plus cette étude doit être difficile. Paradoxalement, le cas limite $\boldsymbol{N \to \infty}$ redevient un cas relativement simple, et cela grâce aux méthodes statistiques (cela rappelle le calcul des probabilités où la "loi des grands nombres" donne une limite universelle aux distributions de probabilité : la loi Gaussienne) .
Aussi se sert-on en physique statistique du concept de la **limite thermodynamique**, qui n'est rien d'autre que la limite d'un système infini, les grandeurs intensives (voir plus bas) restant fixes. Plus précisément c'est la limite

$$\boldsymbol{V \to \infty} \begin{cases} \frac{\boldsymbol{N}}{\boldsymbol{V}}, \ \frac{\boldsymbol{E}}{\boldsymbol{V}} \text{ fixes} & \text{(microcanonique)} \\ \frac{\boldsymbol{N}}{\boldsymbol{V}}, \ \boldsymbol{T} \text{ fixes} & \text{(canonique)} \\ \boldsymbol{\mu}, \quad \boldsymbol{T} \text{ fixes} & \text{(grand-canonique)} \end{cases}$$

Bien sûr les systèmes physiques que l'on étudie (hormis l'univers !) ne sont pas infinis ; néanmoins le nombre de particules d'un système macroscopique ($\boldsymbol{N \approx 10^{23}}$) est suffisamment grand pour que ses propriétés soient très proches de celles déduites théoriquement, de la limite thermodynamique. Même un échantillon de gaz d'un volume de $\mathbf{1}$ mm$^{\mathbf{3}}$ est un système macroscopique !

Présentation schématique de la limite thermodynamique (dans un ensemble microcanonique) :



4.2 L'extensivité des potentiels thermodynamiques

Une grandeur physique est appelée **extensive** si elle est proportionnelle à la taille (au nombre de particules, ou le volume) du système, tout au moins dans la limite où le système est très grand.
Plus précisément $\boldsymbol{A}$ est appelé extensif s'il existe une constante $\boldsymbol{a}$ non-nulle telle que

$$\boldsymbol{A} = \boldsymbol{aN} + [\text{des termes qui croissent moins vite que } \boldsymbol{N}]$$

ou encore (ce qui est équivalent)

$$\frac{\boldsymbol{A}}{\boldsymbol{N}} = \boldsymbol{a} + [\text{des termes qui tendent vers 0 pour } \boldsymbol{N} \to \boldsymbol{\infty}]$$

ou encore (équivalent)

$$\lim_{N\to\infty} \frac{\boldsymbol{A}}{\boldsymbol{N}} = \boldsymbol{a}$$

Un résultat qui est indispensable en thermodynamique est le suivant :

Les potentiels thermodynamiques sont extensifs .

Au chapitre précédent, ce résultat a été démontré pour un cas particulier : l'entropie du gaz parfait.
Une grandeur physique est dite **intensive** si dans la limite thermodynamique elle tend vers une constante.
Il s'ensuit que :

- Le rapport entre deux grandeurs extensives est intensif
- Le rapport entre une grandeur extensive et une grandeur intensive est extensif.

Les mêmes règles s'appliquent à la dérivée d'une grandeur par rapport à une autre ; avec ces règles, on peut véfifier que :

- $\boldsymbol{S},\ \langle \boldsymbol{E} \rangle,\ \boldsymbol{F...}$ sont extensifs
- $\boldsymbol{p}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{T...}$ sont intensifs.

Remarque 4.2.1 *Si $\boldsymbol{A}$ dépend de plus qu'une grandeur extensive, alors à la limite thermodynamique $\boldsymbol{a}$ ne peut dépendre que du rapport entre ces grandeurs. Par exemple pour l'entropie $\boldsymbol{S_m(N,V,E)}$ on a*

$$\boldsymbol{S_m(N,V,E) \simeq N s(n,\epsilon)}$$

avec $\boldsymbol{n = N/V}$ (densité de particules) $\boldsymbol{\epsilon = E/N}$ (énergie par particule) $\boldsymbol{s}$ étant alors l'entropie par particule.

Autre exemple :

$$\boldsymbol{F_c(N,V,T) \simeq N f(n,T)}$$

où $\boldsymbol{f}$ est l'énergie libre par particule.

On s'attend donc à ce que la thermodynamique soit complètement déterminée dès qu'on connaît le potentiel thermodynamique (dans l'un des ensembles) en fonction de **deux** *grandeurs intensives.*

4.3 La dispersion (les "fluctuations") de l'énergie dans l'ensemble canonique

Dans l'Exercice 1 du Chapitre précédent, on a vu que

$$\boldsymbol{\langle \mathcal{H} \rangle_c = \frac{\partial}{\partial \beta}(\beta F_c)}$$

On considère maintenant la dérivée seconde :

$$\boldsymbol{-\frac{\partial^2}{\partial \beta^2}(\beta F_c) = -\frac{\partial \langle \mathcal{H} \rangle_c}{\partial \beta} = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \log Z_c}$$

$$\boldsymbol{= \frac{\int d\Gamma\ \mathcal{H}^2\ e^{-\beta \mathcal{H}}}{\int d\Gamma\ e^{-\beta \mathcal{H}}} - \left(\frac{\int d\Gamma\ \mathcal{H}\ e^{-\beta \mathcal{H}}}{\int d\Gamma\ e^{-\beta \mathcal{H}}} \right)^2 = \langle \mathcal{H}^2 \rangle_c - \langle \mathcal{H} \rangle_c^2}$$

Le membre de droite est l'écart quadratique moyen (tel que nous l'avons défini au Chapitre 1) dans l'ensemble canonique. La racine carrée de cette expression est "l'écart-type" entre l'énergie et sa valeur moyenne (aussi défini au Chapitre 1).
Il est instructif de considérer l'écart-type relatif :

$$\frac{\sqrt{\langle \mathcal{H}^2 \rangle_c - \langle \mathcal{H} \rangle_c^2}}{\langle \mathcal{H} \rangle_c} = \frac{\sqrt{\frac{\partial}{\partial \beta} \langle \mathcal{H} \rangle_c}}{\langle \mathcal{H} \rangle_c} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Cette propriété résulte du fait que β est intensif, et que $\langle \mathcal{H} \rangle_c$ est extensif.

Donc pour $N \to \infty$ les systèmes de l'ensemble canonique ont presque sûrement tous une énergie égale à l'énergie moyenne $\langle \mathcal{H} \rangle_c$.

Définissons la **capacité calorifique** du système (à Volume et Nombre de particules fixés) comme

$$C_V \equiv \frac{\partial}{\partial T} \langle \mathcal{H} \rangle_c = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \langle \mathcal{H} \rangle_c > 0$$

On a donc une relation reliant la capacité calorifique aux fluctuations de l'énergie dans l'ensemble canonique :

$$\langle \mathcal{H}^2 \rangle_c - \langle \mathcal{H} \rangle_c^2 = k_B T^2 C_V \tag{4.1}$$

Remarque : Pour $N \to \infty$, les quantités $\langle \mathcal{H}^2 \rangle_c$ et $\langle \mathcal{H} \rangle_c^2$ sont $\propto N^2$. Cependant leur différence est seulement $\propto N$.

4.4 Relation entre les ensembles microcanonique et canonique

La fonction de partition canonique peut se réécrire comme une somme (plus exactement une intégrale) de fonction de partition microcanonique :

$$Z_c(N,V,T) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma \, e^{-\beta \mathcal{H}(\Gamma)} = \sum_{E=\delta E, 2\delta E \ldots} e^{-\beta E} \underbrace{\frac{1}{h^{3N} N!} \int_{(E,\delta E)} d\Gamma}_{Z_m(N,V,E)}$$

$$= \frac{1}{\delta E} \int dE \, e^{-\beta E} Z_m(N,V,E)$$

$$= \frac{1}{\delta E} \int dE \, e^{-\beta E + \frac{1}{k_B} S_m(N,V,E)} \tag{4.2}$$

Comme on l'a vu précédemment, on peut s'attendre à ce que $\boldsymbol{S_m(N,VE)}$ soit une fonction croissante de $\boldsymbol{E}$. Cependant l'intégrale ci-dessus diverge si $\boldsymbol{S_m}$ augmente plus vite que $\boldsymbol{k_B\beta E}$. On admettra que tel n'est pas le cas, et que l'argument de l'exponentielle a un maximum $\boldsymbol{E = E^*}$. La valeur de $\boldsymbol{E^*}$ est solution de l'équation

$$\frac{\boldsymbol{d}}{\boldsymbol{dE}}\left(-\boldsymbol{\beta E} + \frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{k_B}}\boldsymbol{S_m(N,V,E)}\right) = \boldsymbol{0}$$

c'est à dire :

$$\boldsymbol{\beta} = \frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{k_B}}\frac{\boldsymbol{\partial S_m(N,V,E)}}{\boldsymbol{\partial E}} \equiv \boldsymbol{\beta_m(N,V,E)}$$

d'après (3.5). On a donc

> Le maximum de l'intégrand dans (4.2) est atteint pour une valeur $\boldsymbol{E = E^*}$ telle que
>
> $$\boldsymbol{T_m(N,V,E^*) = T}$$
>
> où $\boldsymbol{T}$ est la température fixe dans l'ensemble canonique considéré.

L'intégrand dans (4.2) est très "piqué" autour de $\boldsymbol{E = E^* = \langle E\rangle_c}$ (comme le suggère le calcul des fluctuations, quand $\boldsymbol{N}$ devient grand).
On va donc évaluer l'intégrale dans (4.2) en utilisant le méthode de la phase stationnaire (ou "méthode du col"). Elle est basée sur l'idée que la valeur de l'intégrale sera déterminée, en bonne approximation quand $\boldsymbol{N}$ devient grand, par un voisinage de l'énergie qui est d'autant plus petit que l'intégrand est "piqué".
On utilisera un développement de Taylor autour de $\boldsymbol{E = E^*}$, donc on aura besoin de la dérivée seconde en ce point :

$$\frac{\boldsymbol{d^2}}{\boldsymbol{dE^2}}\left(-\boldsymbol{\beta E} + \frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{k_B}}\boldsymbol{S_m(N,V,E)}\right)\Bigg|_{\boldsymbol{E=E^*}} = \frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{k_B}}\frac{\boldsymbol{\partial^2 S_m}}{\boldsymbol{\partial E^2}}\boldsymbol{(N,V,E^*)}$$

L'argument de l'exponentielle dans (4.2) est (à un facteur $\boldsymbol{\beta}$ près)

$$\begin{aligned}\boldsymbol{-E+TS_m(N,V,E)} &= \underbrace{\boldsymbol{-E^* + TS_m(N,V,E^*)}} + \frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{2}}\boldsymbol{(E-E^*)^2 T}\frac{\boldsymbol{\partial^2 S_m}}{\boldsymbol{\partial E^2}}\boldsymbol{(N,V,E^*)} + \boldsymbol{...} \\ &\equiv \boldsymbol{-F_m(N,V,E^*)}\end{aligned}$$

Il s'ensuit que

$$\boldsymbol{Z_c(N,V,T)} = \frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{\delta E}}\boldsymbol{e^{-\beta F_m^*}}\int \boldsymbol{dE}\ \exp\left(\frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{2k_B}}\left.\frac{\boldsymbol{\partial^2 S_m}}{\boldsymbol{\partial E^2}}\right|^*\boldsymbol{(E-E^*)^2} + \boldsymbol{...}\right) \qquad (4.3)$$

On démontrera les faits suivants :
(i) Les termes indiqués en **...** sont négligeables
(ii) $\boldsymbol{E^* = \langle E \rangle_c}$
(iii) La fonction est très piquée
(iv) $\frac{\partial^2 S_m}{\partial E^2} = -\frac{1}{T^2 C_V} < 0$
(v) $\boldsymbol{F_c = F_m^*}$

On va passer aux variables intensives pour rendre la dépendance dans le **grand paramètre** $\boldsymbol{N}$ plus explicite :
$\boldsymbol{S_m}$ est extensive, donc, en posant $\boldsymbol{n = N/V,\ \epsilon = E/N}$ on a

$$\boldsymbol{S_m(N,V,E) = N s_m(n,\epsilon)}$$

$$\boldsymbol{\frac{\partial S_m}{\partial E} = \frac{\partial s_m}{\partial \epsilon}}$$

$$\boldsymbol{\frac{\partial^2 S_m}{\partial E^2} = \frac{1}{N}\frac{\partial^2 s_m}{\partial \epsilon^2}}$$

En posant $\boldsymbol{E^* \equiv N\epsilon^*}$, (4.3) est alors équivalente à

$$\boldsymbol{Z_c(N,V,T) = \frac{N}{\delta E} e^{-\beta F_m^*} \int d\epsilon\ \exp\left(\frac{N}{2k_B}\left.\frac{\partial^2 s_m}{\partial \epsilon^2}\right|^*(\epsilon-\epsilon^*)^2\right)(1+\mathcal{O}(1/N))} \quad (4.4)$$

L'intégrale dans (4.4) est donc celle d'une Gaussienne, centrée autour de $\boldsymbol{\epsilon^* = \langle \epsilon \rangle_c}$, ce qui montre les points (ii) et (iii) ci-dessus. L'apparition du facteur $\boldsymbol{N}$ dans la Gaussienne fait que l'intégrand est très "piqué" autour de $\boldsymbol{\epsilon^*}$ et qu'on est dans les conditions d'application de la méthode de la phase stationnaire (voir Section suivante pour un rappel de ce résultat mathématique). Les propriétés de la distribution Gaussienne (4.4) font que la dispersion de l'énergie est donnée par la formule

$$\boldsymbol{\langle \epsilon^2 \rangle_c - \langle \epsilon \rangle_c^2 = \frac{k_B}{-N\left.\frac{\partial^2 s_m}{\partial \epsilon^2}\right|^*}}$$

Par conséquent on a

$$\boldsymbol{\langle E^2 \rangle_c - \langle E \rangle_c^2 = \frac{N k_B}{-\left.\frac{\partial^2 s_m}{\partial \epsilon^2}\right|^*}}$$

En comparant avec la formule (4.1) on déduit le point (iv) ci-dessus, c'est à dire

$$\boldsymbol{C_V = -\frac{N}{T^2}\left(\left.\frac{\partial^2 s_m}{\partial \epsilon^2}\right|^*\right)^{-1} > 0}$$

et donc le coefficient de $(\epsilon - \epsilon^*)^2$ dans l'exponentielle est bien négatif.
On trouve finalement

$$Z_c(N,V,T) = \frac{N}{\delta E} e^{-\beta F_m^*} \sqrt{-\frac{2\pi k_B}{N\frac{\partial^2 s_m}{\partial \epsilon^2}}} = \frac{1}{\delta E} e^{-\beta F_m^*} \sqrt{2\pi k_B T^2 C_V} \tag{4.5}$$

Par définition, l'énergie libre canonique F_c est donnée par $-k_B T \log Z_c(N,V,T)$, et on a vu (Section 3.2, Exercice 1) que

$$F_c = \langle E \rangle_c - TS_c$$

D'autre part F_m^* n'a été introduite que comme abréviation de $E^* - TS_m(N,V,E^*)$
Prenant donc les logarithmes de (4.5) et divisant par β, on trouve :

$$\langle E \rangle_c - TS_c = \langle E \rangle_c - TS_m(N,V,\langle E \rangle_c) - \frac{1}{2} k_B T \log\left(\frac{2\pi k_B T^2 C_V}{(\delta E)^2}\right) \tag{4.6}$$

On va maintenant faire tendre N vers l'infini, c'est à dire passer à la **limite thermodynamique**. Tous les termes figurant dans (4.6) sont extensifs, sauf le dernier qui est en $\log N$ (puisque la capacité calorifique C_V est extensive). Il sera négligeable devant les autres quand $N \to \infty$.

Remarque 4.4.1 *Dans la discussion précédente, on n'a pas tenu compte d'une éventuelle dépendance de δE en N. δE est arbitraire et a seulement été choisie $\ll E$ (cf. définition de l'ensemble microcanonique). La valeur de δE est donc sans importance pourvu qu'elle soit "sous-extensive".*

Le résultat final est donc le suivant :

À la limite thermodynamique on a :

$$S_c(N,V,T) = S_m(N,V,\langle E \rangle_c) \tag{4.7}$$

où $\langle E \rangle_c$ est l'énergie moyenne calculée dans l'ensemble canonique.

À partir de là, on trouve facilement d'autres paires de grandeurs thermodynamiques qui sont égales dans les ensembles microcanonique et canonique par des formules analogues à (4.7) (toujours à la limite thermodynamique).

4.5 La Méthode de la Phase Stationnaire (parenthèse mathématique)

Problème : Soient deux fonctions $\boldsymbol{g(x)}$ et $\boldsymbol{h(x)}$. Trouver la valeur de l'intégrale

$$\boldsymbol{I = \int_a^b dx\ h(x)\ e^{Ng(x)}}$$

sous forme d'un développement asymptotique pour $\boldsymbol{N \to \infty}$.

Il y a deux cas :
(1) $\boldsymbol{g(x)}$ possède un maximum dans $\boldsymbol{(a, b)}$
(2) $\boldsymbol{g(x)}$ est maximale pour $\boldsymbol{x = a}$ ou $\boldsymbol{b}$

On ne traitera que le cas (1). Soit $\boldsymbol{x^* \in (a, b)}$ le point $\boldsymbol{x}$ où $\boldsymbol{g(x)}$ est maximale. On a donc en utilisant le développement de Taylor de $\boldsymbol{g(x)}$ en $\boldsymbol{x = x^*}$:

$$\boldsymbol{I = \int_a^b dx\ h(x)\ \exp\left(N g(x^*) + \frac{1}{2} N (x-x^*)^2 g''(x^*) + \frac{1}{6} N g'''(x^*)(x-x^*)^3 + ... \right)}$$

avec $\boldsymbol{g''(x^*) < 0}$ (car $\boldsymbol{x^*}$ est un maximum).
On fait le changement de variables $\boldsymbol{y = \sqrt{N}(x - x^*)}$. Il vient :

$$\boldsymbol{I = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{N g(x^*)} \int_{\sqrt{N}(a-x^*)}^{\sqrt{N}(b-x^*)} dy\ h(x^* + \frac{y}{\sqrt{N}}) \exp\left(\frac{1}{2} g''(x^*) y^2 + \frac{1}{6\sqrt{N}} g'''(x^*) y^3 \right)}$$

où on a négligé les ordres supérieurs à 4 dans le développement de Taylor dans l'exponentielle car ils sont d'ordre $\boldsymbol{1/N}$ ou plus.

Par suite :

$$\boldsymbol{I = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{N g(x^*)} \int_{\sqrt{N}(a-x^*)}^{\sqrt{N}(b-x^*)} dy\ \exp\left(\frac{1}{2} g''(x^*) y^2 \right) \left[1 + \frac{1}{6\sqrt{N}} g'''(x^*) y^3 \right] \times \left[h(x^*) + \frac{y}{\sqrt{N}} h'(x^*) + ... \right]} \quad (4.8)$$

Noter que $\boldsymbol{\sqrt{N}(a - x^*) \to -\infty}$ et $\boldsymbol{\sqrt{N}(b - x^*) \to +\infty}$ quand $\boldsymbol{N \to \infty}$.
Si on remplace les bornes d'intégration dans (4.8) par $\boldsymbol{\pm\infty}$, on commet une erreur qui est de l'ordre de $\boldsymbol{\exp\left(-\frac{1}{2} N (a - x^*)^2 |g''(x^*)|\right)}$ ou
$\boldsymbol{\exp\left(-\frac{1}{2} N (b - x^*)^2 |g''(x^*)|\right)}$.
(4.8) devient alors :

$$\boldsymbol{I = \frac{e^{N g(x^*)}}{\sqrt{N}} \int_{-\infty}^{+\infty} dy\ \exp\left(-\frac{1}{2} |g''(x^*)| y^2 \right) \left[h(x^*) + \frac{1}{N} f_1(y) + \frac{1}{N^2} f_2(y) + ... \right]}$$

+ termes exponentiellement petits en $\boldsymbol{N}$
où $\boldsymbol{f_i}$ sont de polynômes en $\boldsymbol{y^2}$ que l'on peut déduire facilement, et où les termes en $\boldsymbol{N^{-1/2}, N^{-3/2}, ...}$ disparaissent car ils ne contiennent que des termes impairs en $\boldsymbol{y}$.
Le résultat final est donc :

$$\boxed{\boldsymbol{I = \sqrt{\frac{2\pi}{N|g''(x^*)|}} e^{N g(x^*)} h(x^*) \left[1 + \mathcal{O}(\frac{1}{N}) \right]} \quad (4.9)}$$

4.6 Relation entre les ensembles canonique et grand-canonique

Le raisonnement est en grande partie analogue. On trouve en remplaçant la **somme sur N** par une intégrale

$$Z_g(\mu, V, T) \simeq \int_0^\infty dN\, e^{\beta\mu N} e^{-\beta F_C(N)} \simeq e^{\beta\mu N^* - \beta F_c(N^*)} \int_0^\infty dN \exp\left(\frac{(N-N^*)^2}{2}\frac{\partial^2 F_c}{\partial N^2}(N^*)\right)$$

où N^* est solution de

$$\mu = \frac{\partial F_c}{\partial N}(N^*)$$

D'une manière analogue à précédemment on a que

$$N^* = \langle N\rangle_g$$

À la limite thermodynamique, on a :

$$\Omega_g(\mu, V, T) = F_c(\langle N\rangle_g, V, T) - \mu\langle N\rangle_g \tag{4.10}$$

où $\langle N\rangle_g$ est le nombre moyen de particules calculé dans l'ensemble grand-canonique. La correspondance mathématique

$$\Omega_g(T, \mu, V) = F_c(N, V, T) - \mu N \qquad \text{avec } N = -\frac{\partial \Omega_g}{\partial \mu}$$

est appelée "transformation de Legendre".

On a

$$\frac{\partial \log Z_g}{\partial \beta} = \frac{1}{Z_g}\left(\sum_{N=0}^\infty \frac{N\mu}{N!h^{3N}} e^{\beta\mu N}\int d\Gamma(N) e^{-\beta\mathcal{H}(N,\Gamma(N))}\right.$$

$$\left. - \sum_{N=0}^\infty e^{\beta\mu N}\frac{1}{N!h^{3N}}\int d\Gamma(N)\mathcal{H}(N,\Gamma_N)e^{-\beta\mathcal{H}(N,\gamma(N))}\right) = -\langle E\rangle_g + \mu\langle N\rangle_g$$

d'où on tire

$$\langle E\rangle_g = \mu\langle N\rangle_g - \frac{\partial \log Z_g}{\partial\beta} = \mu\langle N\rangle_g + \frac{\partial(\beta\Omega_g)}{\partial\beta}$$

en remplaçant $\log Z_g$ par $-\beta\Omega_g$.

$$\langle E\rangle_g = \mu\langle N\rangle_g + \Omega_g + \beta\frac{\partial\Omega_g}{\partial\beta}$$

Or $S_g = -\frac{\partial\Omega_g}{\partial T}$ et

$$\beta\frac{\partial\Omega_g}{\partial\beta} = -T\frac{\partial\Omega_g}{\partial T}$$

donc

$$\boldsymbol{F_g = \langle E\rangle_g - TS_g = \Omega_g - T\frac{\partial \Omega_g}{\partial T} + \mu\langle N\rangle_g + T\frac{\partial \Omega_g}{\partial T} = \Omega_g + \mu\langle N\rangle_g = F_c(\langle N\rangle_g, V, T)} \tag{4.11}$$

à la limite thermodynamique. Des relations analogues à (4.11) s'obtiennent pour les autres grandeurs équivalentes à la limite thermodynamique.

Remarque 4.6.1 *Les Fonctions de partition* $\boldsymbol{Z_m,\ Z_c,\ Z_g}$ *restent* **différentes** *à la limite thermodynamique.*

Dans la Section 4.3, on a calculé la fluctuation de l'énergie dans l'ensemble canonique. On peut de la même manière étudier les **fluctuations du nombre de particules dans l'ensemble grand-canonique.**
Le résultat est la relation

$$\boldsymbol{\langle N^2\rangle_g - \langle N\rangle_g^2 = \langle N\rangle_g T k_B n \kappa_T} \tag{4.12}$$

où $\boldsymbol{n = \langle N\rangle_g / V}$ est la densité et où

$$\boldsymbol{\kappa_T \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} \tag{4.13}$$

est la **compressibilité isothermique**.

On montre aisément que

$$\boldsymbol{\langle N^2\rangle_g - \langle N\rangle_g^2 = k_B T \frac{\partial \langle N\rangle_g}{\partial \mu} = (k_B T)^2 \frac{\partial^2 \log Z_g}{\partial \mu^2}}$$

On utilise la relation dite de "Gibbs-Duheim" exprimant que les variables intensives $\boldsymbol{\mu, p, T}$ d'un système ne sont pas indépendantes :

$$\boldsymbol{N d\mu - V dp + S dT = 0}$$

À température fixe, il reste simplement $\boldsymbol{N d\mu - V dp = 0}$, ce qui implique que

$$\boldsymbol{\left.\frac{\partial}{\partial \mu}\right|_T = \frac{N}{V}\left.\frac{\partial}{\partial p}\right|_T}$$

Il en résulte (identifiant $\boldsymbol{N}$ de l'ensemble canonique avec $\boldsymbol{\langle N\rangle_g}$ à la limite thermodynamique) que

$$\boldsymbol{\left.\frac{\partial \langle N\rangle}{\partial \mu}\right|_T = \frac{\langle N\rangle}{V}\left.\frac{\partial \langle N\rangle}{\partial p}\right|_T}$$

Par suite

$$\langle \boldsymbol{N^2} \rangle - \langle \boldsymbol{N} \rangle^{\boldsymbol{2}} = \boldsymbol{k_B T} \frac{\langle \boldsymbol{N} \rangle}{\boldsymbol{V}} \frac{\boldsymbol{\partial} \langle \boldsymbol{N} \rangle}{\boldsymbol{\partial p}} \Big|_{\boldsymbol{T}} = \langle \boldsymbol{N} \rangle \boldsymbol{k_B T} \frac{\boldsymbol{\partial n}}{\boldsymbol{\partial p}} \Big|_{\boldsymbol{T}} \tag{4.14}$$

Or

$$\boldsymbol{\kappa_T} = - \frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{V}} \frac{\boldsymbol{\partial V}}{\boldsymbol{\partial p}} \Big|_{\boldsymbol{T}} = \frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{n}} \frac{\boldsymbol{\partial n}}{\boldsymbol{\partial p}} \Big|_{\boldsymbol{T}}$$

d'où en reportant dans (4.14), il vient (4.12).

4.7 La Loi Fondamentale de la thermodynamique et la formule de Gibbs-Duheim

On verra dans le Chapitre suivant le rôle particulier que joue l'**entropie** d'un système dans ses propriétés d'évolution vers l'équilibre. Cela se traduit par une Loi qui exprime les variations de l'entropie en fonction des **paramètres extensifs** que sont l'énergie $\boldsymbol{E}$, le volume $\boldsymbol{V}$ et le nombre de particules $\boldsymbol{N}$. Soient $\boldsymbol{T}$ la température, $\boldsymbol{p}$ la pression et $\boldsymbol{\mu}$ le potentiel chimique qui sont les **variables intensives**. On a :

Pour une transformation thermodynamique **réversible**

$$\boldsymbol{T dS(N, V, E) = dE + p dV - \mu dN} \tag{4.15}$$

Or l'extensivité de $\boldsymbol{S}$ implique que

$$\boldsymbol{S(\lambda N, \lambda V, \lambda E) = \lambda S(N, V, E)}$$

C'est dire que $\boldsymbol{S}$ est une **fonction homogène de degré 1** des trois paramètres extensifs. Plus généralement :

Définition 4.7.1 $\boldsymbol{f(x, y, z)}$ *est dite* **homogène de degré** $\boldsymbol{n}$ *si on a*

$$\boldsymbol{f(\lambda x, \lambda y, \lambda z) = \lambda^n f(x, y, z)} \tag{4.16}$$

Dérivant (4.16) par rapport à $\boldsymbol{\lambda}$, il vient

$$\boldsymbol{x \frac{\partial f}{\partial \lambda x} + y \frac{\partial f}{\partial \lambda y} + z \frac{\partial f}{\partial \lambda z} = n \lambda^{n-1} f(x, y, z)} \tag{4.17}$$

Par suite en faisant $\boldsymbol{n = \lambda = 1}$ dans (4.17), il vient :

$$\boldsymbol{x \frac{\partial f}{\partial x} + y \frac{\partial f}{\partial y} + z \frac{\partial f}{\partial z} = f(x, y, z)} \tag{4.18}$$

Appliquant (4.18) à $\boldsymbol{S(N,V,E)}$ il vient :

$$\boldsymbol{S(N,V,E) = N\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} + V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,E} + E\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V}}$$

et comme (voir formules pour l'ensemble microcanonique) :

$$\boldsymbol{\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,E} = -\frac{\mu}{T} \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,E} = \frac{p}{T} \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} = \frac{1}{T}}$$

il vient :

$$\boldsymbol{TS(N,V,E) = E + pV - \mu N} \qquad (4.19)$$

Différenciant (4.19) on trouve :

$$\boldsymbol{TdS + SdT = dE + pdV + Vdp - \mu dN - Nd\mu} \qquad (4.20)$$

Comparant avec (4.15) il vient :

Formule de Gibbs Duheim :

$$\boldsymbol{SdT - Vdp + Nd\mu = 0}$$

Cette formule exprime que les **trois variables intensives** que sont $\boldsymbol{T}$, $\boldsymbol{p}$, $\boldsymbol{\mu}$ **ne sont pas indépendantes.**

Chapitre 5

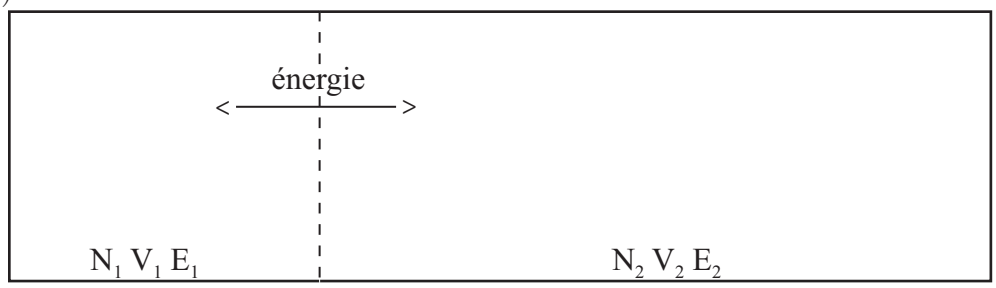
LES PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE

Dans ce Chapitre, on cherchera à déduire les principes de la thermodynamique de la mécanique statistique.

5.1 Équilibre entre deux systèmes en contact

5.1.1 Contact thermique

Un récipient de volume $\boldsymbol{V}$ est divisé en deux compartiments de volume $\boldsymbol{V_1}$ et $\boldsymbol{V_2}$ respectivement, par une paroi *diatherme* c'est à dire qui laisse passer de l'énergie. Les nombres de particules (resp. les énergies) dans les deux compartiments sont $\boldsymbol{N_1}$ et $\boldsymbol{N_2}$ (resp. $\boldsymbol{E_1}$ et $\boldsymbol{E_2}$).



L'énergie totale $\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E_1} + \boldsymbol{E_2}$ est fixée. On s'attend à ce qu'un équilibre s'établisse entre les deux compartiments, avec un flux d'énergie nul, où $\boldsymbol{E_1}$ et $\boldsymbol{E_2}$ fluctuent dans des voisinages étroits de leurs valeurs moyennes $\langle \boldsymbol{E_1} \rangle$ et $\langle \boldsymbol{E_2} \rangle$. On cherche à trouver une équation pour ces valeurs moyennes. On écrit la fonction de partition microcanonique du

système entier à l'aide de celles des deux compartiments :

$$\boldsymbol{Z_m(N,V,E)} = \sum_{\boldsymbol{E_1=\delta E,2\delta E...}} \boldsymbol{Z_m(N_1,V_1,E_1)Z_m(N_2,V_2,E-E_1)}$$

$$= \frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{\delta E}} \int \boldsymbol{dE_1}\ \boldsymbol{\exp}\left(\frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{k_B}}[\boldsymbol{S_m(N_1,V_1,E_1)} + \boldsymbol{S_m(N_2,V_2,E-E_1)}]\right) \tag{5.1}$$

Si les deux compartiments sont très grands, la contribution principale à cette intégrale provient d'une région étroite autour d'une valeur $\boldsymbol{E_1^*}$ qui sera la moyenne recherchée. Pour trouver $\boldsymbol{E_1^*}$, on écrit que la "phase est stationnaire" :

$$\frac{\boldsymbol{d}}{\boldsymbol{dE_1}}[\boldsymbol{S_m(N_1,V_1,E_1)} + \boldsymbol{S_m(N_2,V_2E-E_1)}] = \boldsymbol{0}$$

d'où

$$\frac{\boldsymbol{\partial S_m(N_1,V_1,E_1)}}{\boldsymbol{\partial E_1}} = \frac{\boldsymbol{\partial S_m(N_2,V_2,E_2)}}{\boldsymbol{\partial E_2}}$$

c'est à dire que les tempétatures $\boldsymbol{T_1}$ et $\boldsymbol{T_2}$ sont égales.

Donc il n'y a plus de flux d'énergie entre les deux compartiments (équilibre thermique) lorsque leurs températures sont égales, un fait bien connu expérimentalement.

5.1.2 Échange d'énergie et de particules

Le raisonnement est analogue. Ici $\boldsymbol{N = N_1 + N_2}$ est fixé, mais $\boldsymbol{N_1}$ et $\boldsymbol{N_2}$ séparément peuvent fluctuer (de même que les énergies $\boldsymbol{E_1}$ et $\boldsymbol{E_2}$). On a

$$\boldsymbol{Z_m(N,V,E)} = \sum_{\boldsymbol{N_1=0}}^{\boldsymbol{N}} \sum_{\boldsymbol{E_1=0,\delta E...}} \boldsymbol{Z_m(N_1,V_1,E_1)Z_m(N-N_1,V_2,E-E_1)}$$

Il y a une **double sommation** dans le plan $\boldsymbol{(E_1,N_1)}$. La contribution principale au résultat, quand $\boldsymbol{N}$ et $\boldsymbol{E}$ sont grands proviendra d'une région étroite autour d'un point $\boldsymbol{(E_1^*,N_1^*)}$. On trouve $\boldsymbol{E_1^*}$ comme dans la section précédente, donc on doit avoir

$$\boldsymbol{T_1 = T_2}$$

et $\boldsymbol{N_1^*}$ est solution de l'équation

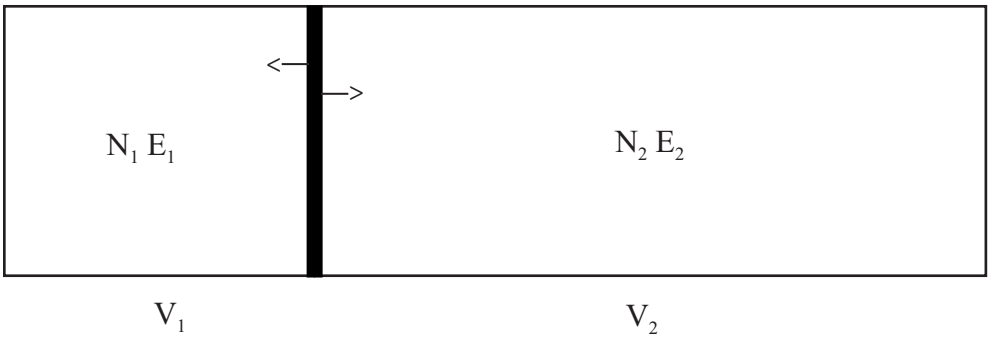
$$\frac{\boldsymbol{\partial S_m(N_1,V_1,E_1)}}{\boldsymbol{\partial N_1}} = \frac{\boldsymbol{\partial S_m(N_2,V_2,E_2)}}{\boldsymbol{\partial N_2}}$$

c'est à dire

$$\boldsymbol{\mu_1 = \mu_2}$$

Donc il n'y a plus de flux d'énergie ni de particules entre les deux compartiments lorsque leurs températures et leurs potentiels chimiques sont égaux. C'est comme si la paroi était absente. En particulier les pressions à droite et à gauche à l'équilibre sont égales selon notre intuition. Donc $\boldsymbol{p}$ est déterminée par $\boldsymbol{T}$ et $\boldsymbol{\mu}$. (On démontrera cela plus tard)

5.1.3 Paroi mobile mais adiabatique



"Adiabatique" signifie qu'il n'y a pas d'échange de particules ni de chaleur entre les compartiments. Donc $\boldsymbol{N}$ et $\boldsymbol{E}$ sont fixés pour chacun d'eux. Par un raisonnement analogue à ceux ci-dessus, on démontre que la paroi ne bouge plus ($\boldsymbol{V_1}$ est fixé à des fluctuations près) quand les pressions des deux compartiments sont égales.

Exercice : Discuter le cas d'une paroi mobile, diatherme mais imperméable.

5.2 Le second principe de la thermodynamique

Considérons le cas de la sous-section 5.1.1 où la paroi est fixe. L'entropie $\boldsymbol{S_m^{tot}}$ du système total est donc, lorsque $\boldsymbol{N_1, V_1, E_1}$ sont imposés :

$$\boldsymbol{S_m^{tot}(N, V, E|N_1, V_1, E_1) = S_m(N_1, V_1, E_1) + S_m(N_2, V_2, E - E_1)}$$

Imaginons maintenant l'expérience suivante : on rend tout d'un coup la paroi diathermique. Le système se trouve alors hors d'équilibre, et part à la recherche d'un nouvel équilibre, qu'il trouvera quand $\boldsymbol{E_1}$ aura atteint la valeur $\boldsymbol{E_1^*}$. Le calcul de l'intégrale (5.1) montre que dans ce nouvel état d'équilibre, l'entropie du système est plus grande que dans l'ancien (puisque $\boldsymbol{E_1^*}$ maximise l'intégrand).

Si ensuite on rend la paroi perméable aux particules, le système se trouve à nouveau hors d'équilibre. Quand le nouvel équilibre (avec $\boldsymbol{N_1 = N_1^*}$) est atteint, l'entropie a encore

augmenté.

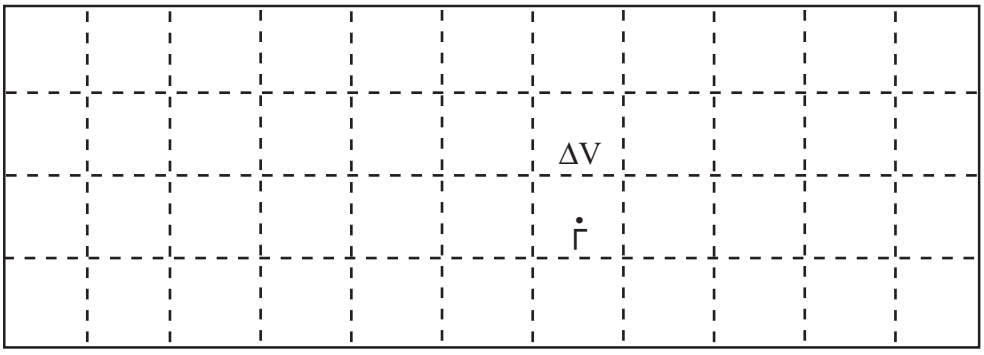
On peut généraliser cette expérience et considérer (ou au moins imaginer) que le grand système est subdivisé en de nombreux sous-volumes (petits mais macroscopiques) numérotés par $\boldsymbol{i = 1, 2, ...p}$, chacun caractérisé par des valeurs $\boldsymbol{N_i, V_i, E_i}$. Si on rend les parois successivement (ou simultanément) diathermiques (et/ou perméables) il y aura des flux d'énergie (et/ou de particules) qui feront augmenter l'entropie jusqu'à ce que le nouvel équilibre soit atteint.

La même chose se passe pour un système initialement soumis à des contraintes de type arbitraire (mais au niveau macroscopique) quand on les relaxe.

Avant de formuler le deuxième principe de la thermodynamique, il est utile d'introduire une nouvelle définition :

> On appellera **macro-état** l'état d'un système macroscopique spécifié seulement par des grandeurs macroscopiques, sans distinguer les détails microscopiques.

Exemples :
(1) L'état d'un système spécifié par les trois paramètres indépendants de l'un des ensembles stationnaires : $\boldsymbol{(N, V, E)}$ ou $\boldsymbol{(N, V, T)}$ ou $\boldsymbol{(\mu, V, T)}$. Ces macro-états sont appelés des **états thermodynamiques**.
(2) Les états considérés ci-dessus, où il y avait une contrainte sous forme de paroi. Dans ce cas les deux parties se trouvent chacune à l'équilibre, mais dans des états thermodynamiques différents.
(3) L'état d'un système qui se trouve hors d'équilibre (même loin) à condition qu'on puisse le subdiviser (imaginairement) en petits éléments de volume à l'intérieur desquels il y a équilibre thermodynamique.



Volume $\boldsymbol{\Delta V}$

Température $\boldsymbol{T(\vec{r})}$
Nombre de particules $\boldsymbol{\Delta N(\vec{r})}$
Densité $\boldsymbol{n(\vec{r}) = \frac{\Delta N(\vec{r})}{\Delta V}}$

S'il s'agit d'un gaz parfait, alors on a localement

$$\boldsymbol{p(\vec{r})\Delta V = \Delta N(\vec{r}) k_B T(\vec{r})}$$

Dans toutes les applications $\boldsymbol{n(\vec{r})}$ et $\boldsymbol{T(\vec{r})}$ sont des fonctions qui varient lentement avec $\boldsymbol{\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, ...\vec{r}_N)}$. On parle d'état thermodynamique local.

Dans tous les cas un macro-état correspond à un nombre très grand de micro-états.

Deuxième principe de la thermodynamique
Si un système thermiquement isolé tend vers son état d'équilibre (à travers une suite de macro-états) , son entropie augmente jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

Remarque 5.2.1 *Pour arriver à cette formulation du deuxième principe de la thermodynamique, il a suffi de comparer des états d'équilibre seulement (bien que contraints). Rien n'est dit sur la* **vitesse** *de la convergence (relaxation) vers l'équilibre.*

Remarque 5.2.2 *Le terme entropie a été forgé en 1865 par le physicien allemand Clausius à partir de la racine grecque tropi qui évoque l'idée de transformation ou de retour en arrière.*
(Roger Balian, Les états de la matière, p205, Université de tous les savoirs, Odile Jacob, 2002)

Chapitre 6

APPLICATION AUX OSCILLATEURS HARMONIQUES

6.1 La fonction de partition canonique de l'oscillateur harmonique

6.1.1 Un oscillateur unidimensionnel

$$\mathcal{H}(x,p) = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

Calculons la fonction de partition canonique :

$$Z_c(T) = \frac{1}{h}\int dx \int dp\, e^{-\beta\mathcal{H}(x,p)} = \frac{1}{h}\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}\sqrt{\frac{2\pi}{\beta m\omega^2}} \tag{6.1}$$

$$= \frac{2\pi k_B T}{h\omega}$$

On en déduit successivement **l'énergie libre**, **l'énergie moyenne** et **l'entropie** :

$$F_c(T) = -k_B T \log Z_c(T) = -k_B T \log \frac{2\pi k_B T}{h\omega} \tag{6.2}$$

$$\langle E\rangle_c = -\frac{\partial \log Z_c(T)}{\partial\beta} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\log\left(\frac{2\pi}{\beta h\omega}\right) = \frac{1}{\beta} = k_B T \tag{6.3}$$

$$S_c(T) = -\frac{F_c - \langle E\rangle_c}{T} = k_B\left(1 + \log\frac{2\pi k_B T}{h\omega}\right)$$

$$C_V = \frac{\partial\langle E\rangle_c}{\partial T} = k_B$$

On peut calculer également **l'énergie cinétique moyenne** et **l'énergie potentielle moyenne** :

$$\langle \frac{p^2}{2m} \rangle_c = \frac{1}{2} k_B T$$

$$\langle \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \rangle_c = \frac{1}{2} k_B T$$

$$\langle E \rangle_c = \langle \frac{p^2}{2m} \rangle_c + \langle \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \rangle_c$$

Remarque 6.1.1 *On a ici un exemple de ce qu'on appelle* **l'équipartition de l'énergie** *(sous-entendu : entre les degrés de liberté du système).*
Plus précisément **le théorème de l'équipartition de l'énergie** *dit qu'une énergie* $\frac{1}{2} k_B T$ *est stockée dans tout degré de liberté (classique) d'un hamiltonien quadratique. D'où la relation bien connue*

$$\langle \frac{1}{2} m\vec{v}^2 \rangle_c = \frac{3}{2} k_B T$$

pour l'énergie cinétique d'une particule tri-dimensionnelle.

6.1.2 L'oscillateur tridimensionnel

$$\mathcal{H}(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \vec{r}^2$$

Se traite comme **3** oscillateurs hamoniques unidimensionnels indépendants :
- La fonction de partition est le cube de (6.1)
- L'énergie libre et ses dérivées acquièrent un facteur **3** par rapport à (6.2) et (6.3)

6.1.3 N oscillateurs harmoniques (tridimensionnels) identiques et indépendants

$$\vec{r} \equiv (\vec{r}_1, \vec{r}_2, ...\vec{r}_N) \quad \vec{p} \equiv (\vec{p}_1, \vec{p}_2, ...\vec{p}_N)$$

$$\mathcal{H}(\vec{r}, \vec{p}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2m} \vec{p}_i^2 + \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} m\omega^2 \vec{r}_i^2$$

Se traite comme $3N$ oscillateurs harmoniques indépendants :

$$Z_c(N, T) = \left(\frac{2\pi k_B T}{h\omega} \right)^{3N} \tag{6.4}$$

$$F_c(N,T) = -3Nk_BT \log \frac{2\pi k_B T}{h\omega} \tag{6.5}$$

$$\langle E \rangle_c = 3Nk_BT \tag{6.6}$$

$$C_V = 3Nk_B$$

Exercice : Vérifier l'équipartition de l'énergie.

6.1.4 N oscillateurs couplés

Cet exemple est d'une très grande importance pratique.

On considère un cristal unidimensionnel de N atomes couplés identiques. Soit u_i la coordonnée et p_i l'impulsion de d'atome i ($i = 1, 2, ...N$). On notera $\vec{u} \equiv (u_1, u_2, ...u_N)$ $\vec{p} \equiv (p_1, p_2...p_N)$. Si le cristal se trouve dans l'état d'énergie la plus basse, deux atomes voisins se trouveront à une distance a l'un de l'autre. Si les atomes s'écartent de cette position, le coût en énergie par rapport à l'énergie la plus basse ne dépend que des écarts relatifs $u_{i+1} - u_i$ et est donné par

$$\mathcal{H}(\vec{u}, \vec{p}) = \frac{1}{2}K \sum_{i=1}^{N} (u_{i+1} - u_i)^2 + \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{N} p_i^2 \tag{6.7}$$

Quelques remarques sur cette expression :
(i) On a défini $u_{N+1} \equiv u_1$, c'est à dire que le cristal est une chaîne cyclique d'atomes. On dit aussi qu'on a choisi **des conditions aux limites périodiques**.
(ii) K est une constante qui dépend de la nature du cristal.
(iii) La force F_i sur le $i$ème atome est due à ses voisins et est donnée par

$$F_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial u_i} = -K(2u_i - u_{i-1} - u_{i+1})$$

F_i s'annule donc si et seulement si

$$u_i = \frac{u_{i-1} + u_{i+1}}{2}$$

c'est à dire si le $i$ème atome se trouve exactement au milieu de ses voisins. La force de rappel est linéaire en u_i : on a bien affaire à un **cristal harmonique**.

Remarque 6.1.2 *En fait le fait de choisir des* **conditions au bord périodiques** *ne correspond en général à aucune réalité physique, mais a des raisons de commodité mathématique.*

En particulier elles évitent qu'on ait à s'ocuper des effets de bord. On admet alors implicitement que, quelles que soient les conditions aux limites, les propriétés volumiques du système sont les mêmes pour $\boldsymbol{N}$ *grand.*

Soit à calculer la fonction de partition canonique pour ce système. Dans ce but, on fait d'abord un changement de variables (que l'on n'explicitera pas ici) :

$$(\vec{u}, \vec{p}) \mapsto (\vec{\xi}, \vec{\pi}) \tag{6.8}$$

qui diagonalise $\mathcal{H}$:

$$\mathcal{H} = \sum_{k=1}^{N} \frac{\pi_k^2}{2m} + \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{2} m \omega_k^2 \xi_k^2$$

où les ω_k^2 sont différents, et sont les *valeurs propres* de la transformation.

Exercice : Montrer que pour $N = 3$, on a $\omega_1 = \omega_2 = 1 \quad \omega_3 = 0$.

Le problème est donc celui d'oscillateurs harmoniques indépendants (mais non identiques). La fonction de partition est :

$$Z_c(N,T) = h^{-N} \prod_{k=1}^{N} \left(\int d\xi_k \int d\pi_k \, \exp\left(-\frac{\beta \pi_k^2}{2m} - \frac{\beta}{2} m \omega_k^2 \xi_k^2 \right) \right)$$

$$= \prod_{k=1}^{N} \left(\frac{2\pi k_B T}{h \omega_k} \right)$$

Donc

$$F_c(N,T) = -k_B T \sum_{k=1}^{N} \log \frac{2\pi k_B T}{h \omega_k}$$

$$\langle E \rangle_c = N k_B T \quad \text{indépendant des } \omega_k$$

$$C_V = N k_B \quad \text{toujours indépendant de } T$$

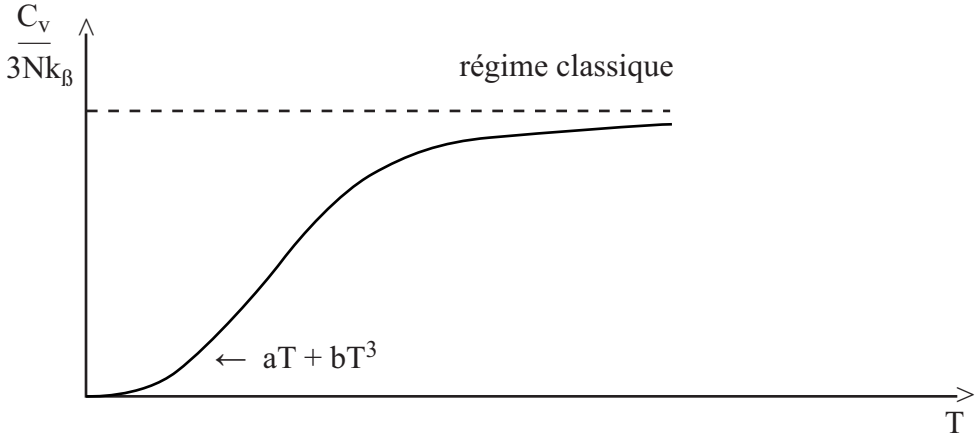
Il est évident (ou presque) que pour un cristal tridimensionnel on aurait trouvé

$$C_V = 3N k_B = 3 n_m \mathcal{N} k_B = 3 n_m R$$

où n_m est le nombre de moles dans le système, $\mathcal{N}$ est le nombre d'Avogadro, $R = \mathcal{N} k_B$ la constante des gaz parfaits.

Donc la capacité calorifique d'un corps cristallin est indépendante de la température et du corps considéré. C'est la **loi de Dulong et Petit** (1818).

Que disent les expériences ?



Pour $\boldsymbol{T \simeq 0}$, on a $\boldsymbol{C_V \simeq AT + BT^3}$.

La loi de Dulong est Petit est bien satisfaite au dessus d'une centaine (plusieurs centaines selon les matériaux) de degrés Kelvin. Les déviations aux basses températures peuvent être expliquées, comme on le verra, par la mécanique quantique.

À des températures très élevées, il peut y avoir des déviations dues à l'anharmonicité des forces entre les atomes : il faur alors tenir compte de termes en $\boldsymbol{(u_{i+1} - u_i)^4}$ négligées dans (6.7).

6.2 L'oscillateur harmonique quantique unidimensionnel

En mécanique quantique, un système physique ne possède que des états discrèts (les états propres du hamiltonien), d'énergie $\boldsymbol{E_i}$.

Règle générale :
Pour le calcul de la fonction de partition quantique on doit remplacer

$$\frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{h^{3N}N!}} \int \boldsymbol{d\Gamma}\ \boldsymbol{\rho(\mathcal{H}(\Gamma))} \text{ par } \sum_{\boldsymbol{i}} \boldsymbol{\rho(E_i)}$$

L'hamiltonien est

$$\boldsymbol{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{\boldsymbol{2m}}\frac{\boldsymbol{\partial^2}}{\boldsymbol{\partial x^2}} + \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}}\boldsymbol{m\omega^2 x^2} = \hbar\boldsymbol{\omega}\left(\boldsymbol{a^\dagger a} + \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}}\right)$$

où $\boldsymbol{a},\ \boldsymbol{a^\dagger}$ sont les opérateurs d'annihilation et de création habituels, et $\hbar \equiv \boldsymbol{h/2\pi}$.

Niveaux d'énergie :

$$\boldsymbol{E_i = \left(i + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \qquad i = 0, 1, 2, ...}$$

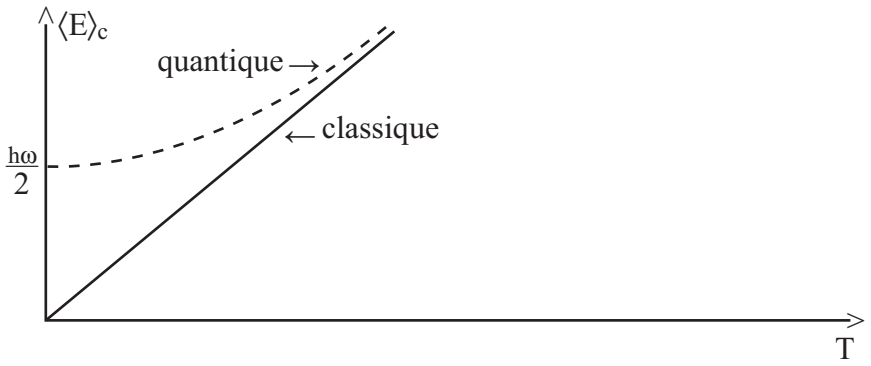
donc

$$\boldsymbol{Z_c(T) = \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\beta E_i} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}}$$

$$\boldsymbol{= \frac{1}{2\sinh(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega)}}$$

Énergie moyenne :

$$\boldsymbol{\langle E\rangle_c = -\frac{\partial \log Z_c(T)}{\partial\beta} = \frac{1}{2}\hbar\omega\frac{1 + e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}}$$



À haute température, la courbe quantique s'approche asymptotiquement de la courbe classique. À basse température $\boldsymbol{\langle E\rangle_c}$ s'approche de l'énergie de l'état fondamental $\boldsymbol{\frac{1}{2}\hbar\omega}$.

Chaleur spécifique :

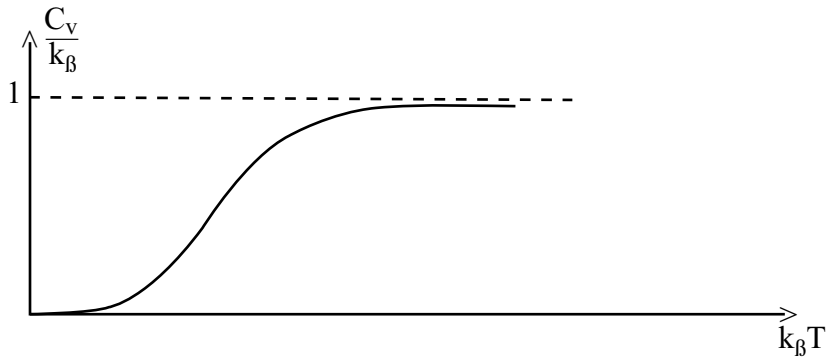
$$\boldsymbol{C_V = \frac{\partial\langle E\rangle_c}{\partial T} = k_B(\beta\hbar\omega)^2\frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}}$$

Comportement asymptotique :

$$\boldsymbol{T \to \infty} \text{ ou } \boldsymbol{\beta \to 0 :} \qquad \boldsymbol{C_V \simeq k_B}$$

$$\boldsymbol{T \to 0} \text{ ou } \boldsymbol{\beta \to \infty :} \qquad \boldsymbol{C_V \simeq k_B\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}$$

On dit que les degrés de liberté de l'oscillateur harmonique sont "gelés". C'est un effet quantique.



6.3 Cristal harmonique quantique

L'hamiltonien a la même forme que (6.7) mais $\boldsymbol{u_i}$, $\boldsymbol{p_i}$ sont des opérateurs

$$\boldsymbol{p_i} = -\boldsymbol{i}\hbar\frac{\boldsymbol{\partial}}{\boldsymbol{\partial u_i}}$$

Par la même transformation que (6.8) on peut mettre le hamiltonien sous la forme

$$\boldsymbol{\mathcal{H}} = \sum_{\boldsymbol{k=1}}^{\boldsymbol{N}} \hbar\boldsymbol{\omega_k}(\boldsymbol{a_k^\dagger a_k} + \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}})$$

C'est donc un hamiltonien pour $\boldsymbol{N}$ oscillateurs harmoniques quantiques indépendants.

Niveaux d'énergie :

$$\boldsymbol{E_i} = \sum_{\boldsymbol{k=1}}^{\boldsymbol{N}}(\boldsymbol{n_k} + \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}})\hbar\boldsymbol{\omega_k}$$

où $\boldsymbol{n_k} \in \mathbb{N}, \quad \forall \boldsymbol{k}$.
On dit que dans le système il y a $\boldsymbol{n_k}$ **phonons** du type $\boldsymbol{k}$. Le phonon est un **quantum de vibration** dans le cristal quantique. $\boldsymbol{k}$ est le **nombre d'onde**.

Fonction de partition canonique :

$$\boldsymbol{Z_c(N,T)} = \prod_{\boldsymbol{k=1}}^{\boldsymbol{N}} \frac{\boldsymbol{e^{-\beta\hbar\omega_k/2}}}{\mathbf{1} - \boldsymbol{e^{-\beta\hbar\omega_k}}} = \prod_{\boldsymbol{k=1}}^{\boldsymbol{N}} \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}\sinh(\boldsymbol{\beta\hbar\omega_k}/\mathbf{2})}$$

Énergie moyenne :

$$\boldsymbol{\langle E\rangle_c} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}}\sum_{\boldsymbol{k=1}}^{\boldsymbol{N}} \hbar\boldsymbol{\omega_k}\frac{\mathbf{1} + \boldsymbol{e^{-\beta\hbar\omega_k}}}{\mathbf{1} - \boldsymbol{e^{-\beta\hbar\omega_k}}}$$

Chaleur spécifique :

$$C_V = \frac{\partial \langle E \rangle_c}{\partial T} = k_B \sum_{k=1}^{N} (\beta\hbar\omega_k)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega_k}}{(e^{\beta\hbar\omega_k} - 1)^2}$$

Exercice : Prouver que pour $T \to \infty$, $C_V(N,T)$ tend vers la valeur classique qui est Nk_B.

Pour $T \to 0$, les choses sont plus compliquées. On s'attend à ce que pour N grand, les valeurs des pulsations ω_k forment quasiment un *continuum*. On appelle $\mathcal{N}(\omega)d\omega$ le nombre de pulsations entre ω et $\omega + d\omega$, et on écrit

$$C_V(N,T) = k_B \int_0^\infty d\omega\, \mathcal{N}(\omega)(\beta\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \tag{6.9}$$

$$N = \int_0^\infty d\omega \mathcal{N}(\omega)$$

Considérons maintenant un cristal réel de N atomes, donc N oscillateurs tridimensionnels couplés. Le nombre de modes de vibration est alors $3N$. La formule (6.9) reste valable, mais on a maintenant

$$\int_0^\infty d\omega\, \mathcal{N}(\omega) = 3N$$

Pour $T \to 0$ ce sont les basses fréquences qui seules déterminent C_V. On utilise que

$$\mathcal{N}(\omega) \simeq C_1\omega^2 \quad \omega \to 0 \tag{6.10}$$

En remplaçant cette formule asymptotique dans (6.9) (approximation dite "de Debye") il vient

$$C_V \simeq k_B \int_0^\infty d\omega\, C_1\omega^2(\beta\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}$$

Posant $x = \beta\hbar\omega$ il vient

$$C_V \simeq k_B \frac{C_1}{(\beta\hbar)^3} \int_0^\infty dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} = \text{cste} T^3$$

ce qui explique le terme BT^3 trouvé expérimentalement quand $T \to 0$. On montrera (Chapitre 11) que le terme AT s'explique non pas par les phonons, mais par le mouvement des électrons.

Remarque 6.3.1 *En réalité, la forme (6.10) de* $\mathcal{N}(\omega)$ *est une bonne approximation pour* $\omega < \omega_D$*, appelée "pulsation de Debye", et* $\mathcal{N}(\omega) \simeq 0$ *pour* $\omega > \omega_D$*. Il est habituel d'introduire la "température de Debye" :*

$$k_B T_D = \hbar \omega_D$$

Les formules ci-dessus sont alors transformées en

$$C_V = 9 N k_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

Chapitre 7

SYSTÈMES MAGNÉTIQUES

7.1 Introduction aux systèmes magnétiques

Des moments magnétiques sont associés au cortège électronique des atomes sur un réseau (le moment orbital+ le spin seront appelés "spin").
(Il existe aussi un magnétisme nucléaire mais qui est beaucoup plus faible)
L'interaction Coulombienne entre les électrons plus le principe de Pauli prédit donc une interaction d'échange entre spins **voisins**, caractérisée par une constante de couplage $\boldsymbol{J}$.
Deux cas sont possibles :
- $\boldsymbol{J > 0}$: l'état aligné de deux spins possède l'énergie la plus basse
- $\boldsymbol{J < 0}$: l'état opposé (antiparallèle) de deux spins possède l'énergie la plus basse.

Soient $\boldsymbol{i = 1, 2, ...N}$ une numérotation des "spins", et $\boldsymbol{\vec{\sigma}_i}$ la valeur du $\boldsymbol{i}$ème spin. Pour des "spins 1/2", $\boldsymbol{\vec{\sigma} = (\sigma^x, \sigma^y, \sigma^z)}$ où

$$\boldsymbol{\sigma^x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma^y = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma^z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}}$$

sont appelées **matrices de Pauli.**
En ne retenant que les degrés de liberté de "spin" du système (c'est à dire en négligeant ceux associés aux vibrations des atomes autour de leurs position d'équilibre), on obtient un hamiltonien dit **Hamiltonien de Heisenberg** :

$$\boldsymbol{\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j - g\mu_B \vec{H} \cdot \sum_{i=1}^{N} \vec{\sigma}_i} \tag{7.1}$$

où $\boldsymbol{\langle i, j \rangle}$ indique les paires de "spins voisins"
$\boldsymbol{\vec{H}}$ est le champ magnétique extérieur

$\mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2m}$ est le "magnéton de Bohr".
Noter que

$$\vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j = \sigma_i^x \sigma_j^x + \sigma_i^y \sigma_j^y + \sigma_i^z \sigma_j^z$$

Beaucoup de cristaux sont anisotropes (les axes cristallins brisent l'isotropie de l'espace). Cette anisotropie peut se répercuter sur l'hamiltonien des spins, de telle sorte que les trois termes $\sigma_i^\alpha \sigma_j^\alpha \quad \alpha = x, y, z$ acquièrent des coefficients différents.
Dans un cas d'extrême anisotropie, deux de ces coefficients peuvent s'annuler ($\alpha = x, y$) et l'hamiltonien des spins devient

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i^z \sigma_j^z - g\mu_B H_z \sum_{i=1}^{N} \sigma_i^z \tag{7.2}$$

C'est **l'hamiltonien d'Ising** écrit pour la première fois par Lenz (1920), et étudié par Ising (1925). Historiquement l'hamiltonien de Heisenberg vient un peu plus tard.

L'espace de phase des spins
On ne considérera que des spins $\frac{1}{2}$. L'état du spin est alors complètement spécifié par la valeur propre de σ_i^z que l'on appellera s_i et qui vaut ± 1. Ses états sont donc $|s_i\rangle$ et on a :

$$\sigma_i^z |s_i\rangle = s_i |s_i\rangle \quad \sigma_i^x |s_i\rangle = |-s_i\rangle \quad \sigma_i^y |s_i\rangle = -i s_i |-s_i\rangle$$

Un système de N spins possède 2^N états linéairement indépendants

$$|s_1 s_2 ... s_N\rangle = |s_1\rangle \otimes |s_2\rangle \otimes ... \otimes |s_N\rangle$$

On a

$$\sigma_i^z |s_1 s_2 ... s_N\rangle = s_i |s_1 s_2 ... s_N\rangle$$

Les niveaux d'énergie :
Il sont au nombre de 2^N. Il faut résoudre

$$\mathcal{H}\psi = \epsilon\psi$$

où ψ est une combinaison linéaire des $|s_1 s_2 ... s_N\rangle$. Pour l'hamiltonien de Heisenberg, c'est un problème difficile. Pour l'hamiltonien d'Ising on a simplement

$$\mathcal{H}|s_1 s_2 ... s_N\rangle = E(s_1, ... s_N)|s_1 s_2 ... s_N\rangle \tag{7.3}$$

où

$$E(s_1, ... s_N) = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - g\mu_B H \sum_{i=1}^{N} s_i \tag{7.4}$$

7.2 Mécanique statistique du modèle d'Ising

La fonction de partition canonique est

$$Z_c(N,H,T) = \sum_{\text{états propres}} e^{-\beta E(s_1,...s_N)} \tag{7.5}$$

$$= \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} ... \sum_{s_N=\pm 1} \exp\left(\beta J \sum_{\langle i,j\rangle} s_i s_j + \beta g \mu_B H \sum_{i=1}^{N} s_i\right)$$

Énergie libre canonique du modèle d'Ising :

$$F_c(N,H,T) = -k_B T \log Z_c(N,H,T) \tag{7.6}$$

Aimantation totale :

$$\mathcal{M}(N,H,T) = -\frac{\partial F_c(N,H,T)}{\partial H} \tag{7.7}$$

Susceptibilité magnétique :

$$\chi(N,H,T) = \frac{1}{N}\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial H} = -\frac{1}{N}\frac{\partial^2 F_c}{\partial H^2} \tag{7.8}$$

Soit $(s_1, s_2, ..., s_N)$ une configuration de spins d'énergie $E(s_1, ..., s_N)$. Son aimantation est

$$M = -\frac{\partial E(s_1,...,s_N)}{\partial H} = g\mu_B \sum_{i=1}^{N} s_i$$

On a donc :

$$g\mu_B \langle \sum_{i=1}^{N} s_i \rangle_c = \langle M \rangle_c$$

Or

$$\mathcal{M} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial H} \log Z_c(N,H,T) == \frac{1}{\beta Z_c}\frac{\partial Z_c(N,H,T)}{\partial H}$$

$$= \frac{g\mu_B}{Z_c} \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} ... \sum_{s_N=\pm 1} \left(\sum_{i=1}^{N} s_i\right) \exp\left(\beta J \sum_{\langle i,j\rangle} s_i s_j + \beta g \mu_B H \sum_{i=1}^{N} s_i\right) = g\mu_B \langle \sum_{i=1}^{N} s_i \rangle_c$$

Ceci montre donc que l'on a :

$$\mathcal{M} = \langle M \rangle_c = g\mu_B \langle \sum_{i=1}^{N} s_i \rangle_c$$

De même on a :

$$\boldsymbol{M^2 = (g\mu_B)^2 \left(\sum_{i=1}^{N} s_i \right)^2}$$

de telle sorte que

$$\boldsymbol{\langle M^2 \rangle_c - \langle M \rangle_c^2 = (g\mu_B)^2 \left\{ \langle \left(\sum_{i=1}^{N} s_i \right)^2 \rangle_c - \langle \sum_{i=1}^{N} s_i \rangle_c^2 \right\}}$$

Or

$$\boldsymbol{\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial H} = \frac{\partial}{\partial H} \frac{g\mu_B}{Z_c} \sum_{s_i = \pm 1} \left(\sum_{i=1}^{N} s_i \right) \exp \left(\beta J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j + \beta g \mu_B H \sum_{i=1}^{N} s_i \right)}$$

$$\boldsymbol{= \beta (g\mu_B)^2 \frac{1}{Z_c} \sum_{s_i = \pm 1} \left(\sum_{i=1}^{N} s_i \right)^2 \exp \left(\beta J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j + \beta g \mu_B H \sum_{i=1}^{N} s_i \right)}$$

$$\boldsymbol{-\beta (g\mu_B)^2 \left\{ \frac{\sum_{s_i = \pm 1} \left(\sum_{i=1}^{N} s_i \right) \exp \left(\beta J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j + \beta g \mu_B H \sum_{i=1}^{N} s_i \right)}{Z_c} \right\}^2}$$

$$\boldsymbol{= \beta (g\mu_B)^2 \left\{ \langle \left(\sum_{i=1}^{N} s_i \right)^2 \rangle_c - \langle \sum_{i=1}^{N} s_i \rangle_c^2 \right\} = \beta \left(\langle M^2 \rangle_c - \langle M \rangle_c^2 \right)}$$

Il en résulte que la susceptibilité magnétique satisfait :

$$\boxed{\boldsymbol{N k_B T \chi = \langle M^2 \rangle_c - \langle M \rangle_c^2}}$$

c'est à dire que la susceptibilité magnétique mesure l'écart quadratique moyen de l'aimantation dans l'ensemble canonique. On remarquera l'analogie avec la capacité calorifique $\boldsymbol{C_V}$ qui mesure les fluctuations de l'énergie d'un système.

Remarque 7.2.1 $\boldsymbol{s_i}$ *et* $\boldsymbol{g}$ *sont sans dimension.* $\boldsymbol{\mu_B}$ *a la dimension d'un moment magnétique.*

7.3 Calcul de la fonction de partition canonique d'un système magnétique simple : N spins sans interaction

On prend $\boldsymbol{J = 0}$. On désignera par h la quantité $\boldsymbol{g\mu_B H}$ (à ne pas confondre avec la constante de Planck $\boldsymbol{h}$! ! !). On a alors :

$$\boldsymbol{Z_c(N,H,T) = \sum_{s_1=\pm 1} \ldots \sum_{s_N=\pm 1} e^{\beta \mathrm{h}(s_1+\ldots s_N)} = \left[\sum_{s=\pm 1} e^{\beta s \mathrm{h}}\right]^N}$$

D'où

$$\boldsymbol{Z_c(N,H,T) = (2\cosh \beta \mathrm{h})^N}$$

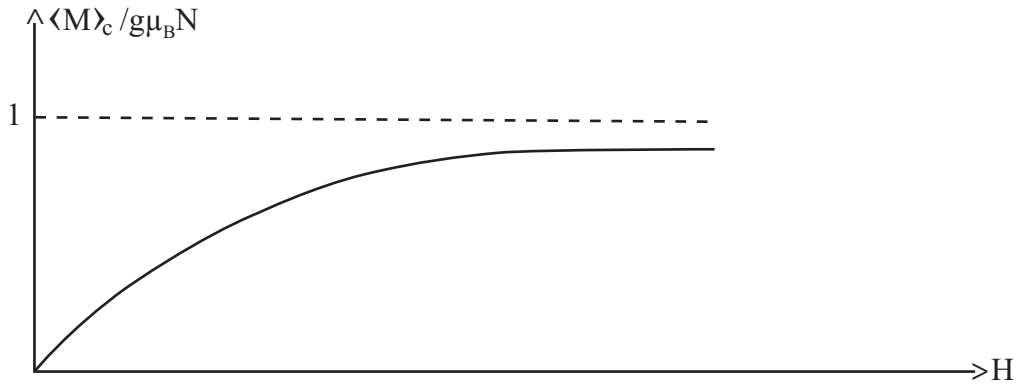
$$\boldsymbol{F_c(N,H,T) = -Nk_BT \log(2\cosh \beta \mathrm{h})}$$

$$\boldsymbol{\mathcal{M} = g\mu_B N \tanh \frac{g\mu_B H}{k_B T}}$$

$$\boldsymbol{\chi(H,T) = \frac{(g\mu_B)^2}{k_B T}\left(1 - \tanh^2 \frac{g\mu_B H}{k_B T}\right)}$$

Remarques :

- La susceptibilité magnétique $\boldsymbol{\chi}$ est **indépendante** de $\boldsymbol{N}$
- L'aimantation $\boldsymbol{\mathcal{M}}$ est **extensive**
- Dans les expressions ci-dessus apparaît le **rapport entre deux énergies** $\boldsymbol{g\mu_B H}$ et $\boldsymbol{k_B T}$. Il est donc sans dimension. Noter que l'indice $\boldsymbol{B}$ de $\boldsymbol{k_B}$ réfère à Boltzmann, tandis que celui de $\boldsymbol{\mu_B}$ réfère à Bohr !



Dans cette figure, on voit que quand le champ magnétique est très grand, l'aimantation atteint sa valeur de saturation $\boldsymbol{g\mu_B N}$ qui exprime qu'alors tous les spins sont parallèles

au champ. La pente à l'origine est proportionnelle à la susceptibilité magnétique en champ nul. Celle-ci est donnée par

$$\boldsymbol{\chi(0,T) = \frac{g^2\mu_B^2}{k_B T}}$$

C'est la **loi de Curie**. Plus $\boldsymbol{T}$ est basse plus il est facile pour le champ d'aligner les spins.

Remarque 7.3.1 *On appelle* **paramagnétique** *un système dont l'aimantation augmente avec le champ magnétique, et vaut zéro en champ nul. Un ensemble de* **spins libres** *constitue le paramagnétisme le plus simple. Il est à la théorie du magnétisme ce que le gaz parfait est à la théorie des gaz.*

Chapitre 8

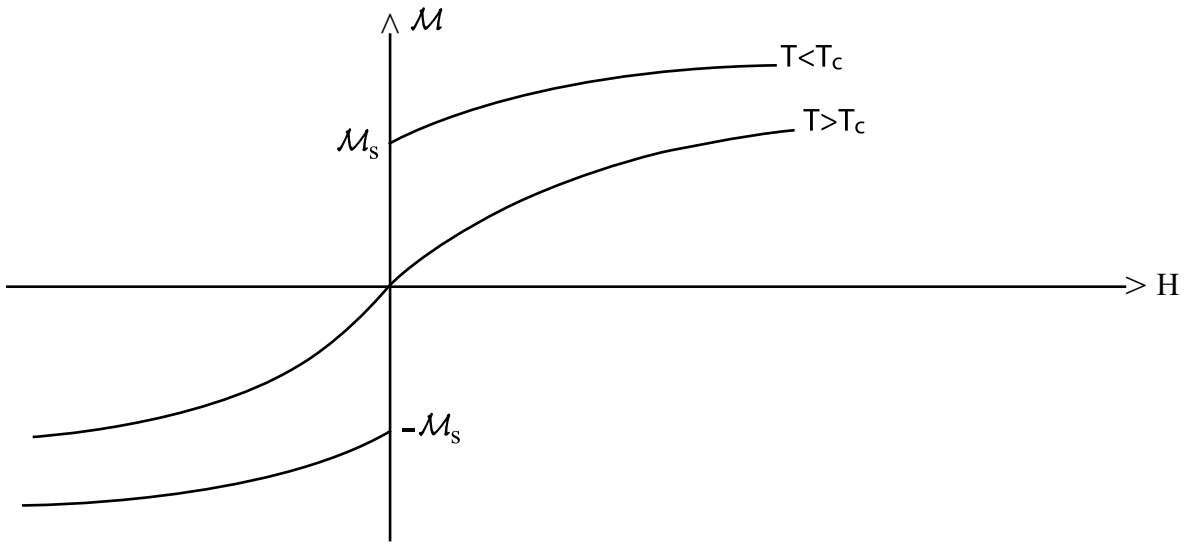
TRANSITIONS DE PHASE

8.1 Observation expérimentale

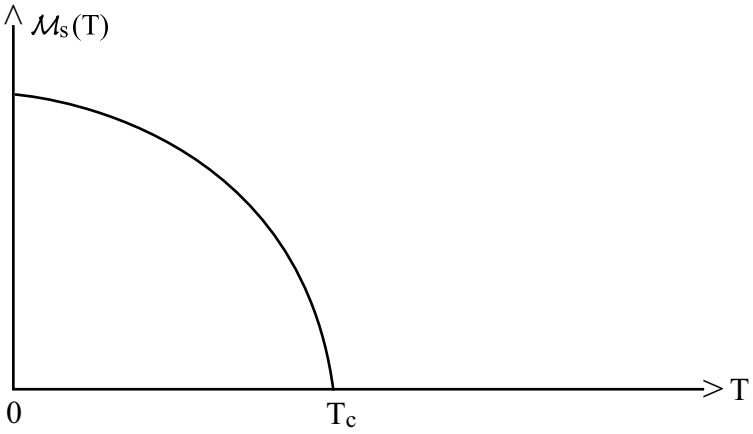
8.1.1 Ferromagnétisme

Il existe des matériaux magnétiques qui ont une aimantation non nulle même en champ nul ; on l'appelle **l'aimantation spontanée** notée $\boldsymbol{\mathcal{M}_s(T)}$. Le signe de cette aimantation dépend alors du signe du dernier champ appliqué. $\boldsymbol{\mathcal{M}_s(T)}$ est non nul à des températures **en dessous d'une température critique $\boldsymbol{T < T_c}$. $\boldsymbol{T_c}$** est appelée **température de Curie.**

Exemples :
Fer (Fe) $\boldsymbol{T_c = 1043°}$ K
Nickel (Ni) $\boldsymbol{T_c = 627°}$ K
Gadolynium (Gd) $\boldsymbol{T_c = 293°}$ K = 20° C



En dessous de $\boldsymbol{T_c}$ la valeur de $\boldsymbol{\mathcal{M}(T)}$ augmente quand $\boldsymbol{T}$ baisse. Une courbe type est la suivante :



On dit qu'à $\boldsymbol{T = T_c}$ le système magnétique subit une **transition de phase**. Un système pouvant subir une telle transition de phase est appelé **ferromagnétique**.
Pour $\boldsymbol{T > T_c}$: phase paramagnétique
Pour $\boldsymbol{T < T_c}$: phase ferromagnétique

8.1.2 Transition liquide-gaz

Losqu'on diminue la température d'un gaz, on voit apparaître la coexistence de liquide et de gaz. Il existe une température critique (différente pour chaque gaz !) $\boldsymbol{T_c}$ au dessus de laquelle il n'existe que la phase gaz ; en dessous de $\boldsymbol{T_c}$ les deux phases vapeur et liquide sont possibles. À $\boldsymbol{T = T_c}$ le système subit une **transition de phase.**

Le but des sections suivantes est de répondre à la question :

La théorie peut-elle expliquer les transitions de phase ?

8.2 L'approximation de champ moyen pour un ferromagnétique

(**Théorie de Weiss, 1907**)

On ne peut calculer $\boldsymbol{Z_c}$ et $\boldsymbol{F_c}$ pour un réseau général. On est donc conduit à introduire des approximations. L'une des approximations possibles est celle dite **du champ moyen**. Celle-ci, bien que non rigoureusement justifiée suffit à expliquer le ferromagnétisme.
On remarque que le spin est soumis à un champ magnétique total qui est la somme du champ extérieur $\boldsymbol{H}$ et des forces d'échange dues à ses spins voisins. On est donc amené à remplacer l'hamiltonien

$$\boldsymbol{\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - g\mu_B H \sum_{i=1}^{N} s_i}$$

par un hamiltonien de spins indépendants

$$\boldsymbol{\mathcal{H}_m = -\sum_{i=1}^{N} h_i s_i}$$

Ici $\boldsymbol{h_i}$ est un **champ effectif** agissant sur le spin $\boldsymbol{s_i}$, que l'on ne sait pas choisir a priori. Sachant que le champ réel agissant sur $\boldsymbol{s_i}$ est donné par

$$\sum_{j \text{ proches voisins de } i} \boldsymbol{J s_j + g\mu_B H}$$

on prend, en approximation de champ moyen pour $\boldsymbol{h_i}$ la moyenne canonique de cette expression. Or tous les $\boldsymbol{\langle s_j \rangle_c}$ sont égaux :

$$\boldsymbol{\langle s_i \rangle_c = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \langle s_i \rangle = \frac{\mathcal{M}}{N g \mu_B}}$$

et donc

$$\boldsymbol{h_i \equiv h^{cm} = \mathrm{h} + cJ \frac{\mathcal{M}}{N g \mu_B}}$$

où on désigne par $\boldsymbol{c}$ le nombre de voisins d'un spin quelconque (dépend de la forme du cristal).

On calcule la fonction de partition de l'hamiltonien ainsi approximé :

$$\boldsymbol{Z_c^{cm} = \sum_{s_1=\pm 1} \ldots \sum_{s_N=\pm 1} e^{\beta h^{cm}(s_1+\ldots+s_N)}}$$

$$\boldsymbol{F_c^{cm} = -Nk_BT \log\left(2\cosh \beta h^{cm}\right) = -Nk_BT \log\left(2\cosh \beta(\mathrm{h} + cJ\frac{\mathcal{M}}{Ng\mu_B})\right)}$$

$$\boldsymbol{\mathcal{M} = -\frac{\partial F_c}{\partial H} = g\mu_B N \tanh\beta\left(\mathrm{h} + cJ\frac{\mathcal{M}}{Ng\mu_B}\right)} \tag{8.1}$$

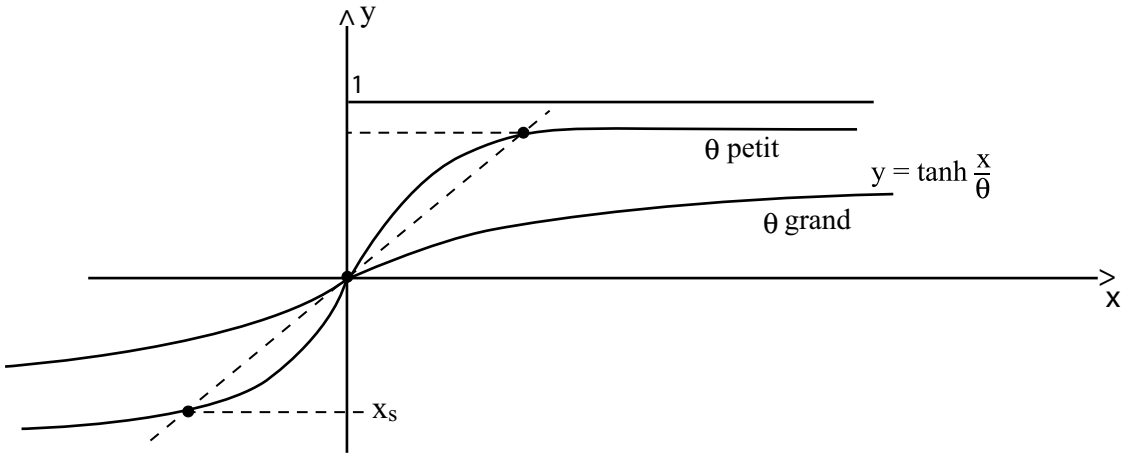
(8.1) est une équation d'auto-consistance, puisque $\boldsymbol{\mathcal{M}}$ apparaît dans les deux membres. On pose $\boldsymbol{x = \langle s_i\rangle_c = \frac{\mathcal{M}}{g\mu_B N}}$. $\boldsymbol{x}$ est compris entre $\boldsymbol{-1}$ et $\boldsymbol{1}$. Il satisfait

$$\boldsymbol{x = \tanh(\beta \mathrm{h} + \beta cJx)} \tag{8.2}$$

et la solution de (8.1) sera $\boldsymbol{\mathcal{M} = g\mu_B Nx}$ En champ nul l'équation (8.2) devient, en posant

$$\boldsymbol{\theta \equiv \frac{k_BT}{cJ}}$$

$$\boldsymbol{x = \tanh\frac{x}{\theta}}$$



On fait une résolution graphique en traçant sur la même figure la droite $\boldsymbol{y = x}$ et la courbe $\boldsymbol{y = \tanh(x/\theta)}$. La pente à l'origine de cette dernière est $\boldsymbol{1/\theta}$. Clairement pour $\boldsymbol{\theta}$ grand il n'existe qu'une solution $\boldsymbol{x = 0}$ (d'où $\boldsymbol{\mathcal{M} = 0}$). Pour $\boldsymbol{\theta}$ petit, il y en a trois : $\boldsymbol{x = \pm x_s,\ x = 0}$ (il n'y a pas d'expression analytique de $\boldsymbol{x_s}$). Alors on a $\boldsymbol{\mathcal{M}_s = g\mu_B N x_s}$

Il n'est pas difficile de démontrer que si on prend la solution générale $\boldsymbol{\mathcal{M}(H,T)}$, alors

$$\boldsymbol{\lim_{H\downarrow 0} \mathcal{M}(H,T) = \mathcal{M}_s} \text{ et } \boldsymbol{\lim_{H\uparrow\ 0} \mathcal{M}(H,T) = -\mathcal{M}_s}$$

La transition a lieu pour $\boldsymbol{\theta = 1}$ c'est à dire à la température

$$\boldsymbol{T_c = \frac{cJ}{k_B}}$$

On voit que $\boldsymbol{T_c}$ augmente si l'énergie d'échange et/ou le nombre de proches voisins augmente, et dépend donc du type de matériau considéré.

Voisinage de la température critique : Bien qu'il n'existe pas d'expression analytique pour la solution $\boldsymbol{x_s}$, on peut toutefois montrer comment l'aimantation spontanée se comporte au voisinage de la température critique. Soit $\boldsymbol{T = T_c + \Delta T}$ avec $\boldsymbol{\Delta T \ll 1}$ On a :

$$\boldsymbol{\frac{cJ}{k_B T} = \frac{cJ}{k_B T_c(1 + \frac{\Delta T}{T_c})} \simeq 1 - \frac{\Delta T}{T_c}}$$

Pour $\boldsymbol{\Delta T = 0}$, il n'y a que la solution nulle. Pour $\boldsymbol{\Delta T}$ petit, $\boldsymbol{x_s}$ est nécessairement petit. On doit résoudre :

$$\boldsymbol{x \simeq \tanh x(1 - \frac{\Delta T}{T_c}) \simeq x(1 - \frac{\Delta T}{T_c}) - \frac{1}{3}x^3(1 - \frac{\Delta T}{T_c})^3 + ...}$$

c'est à dire

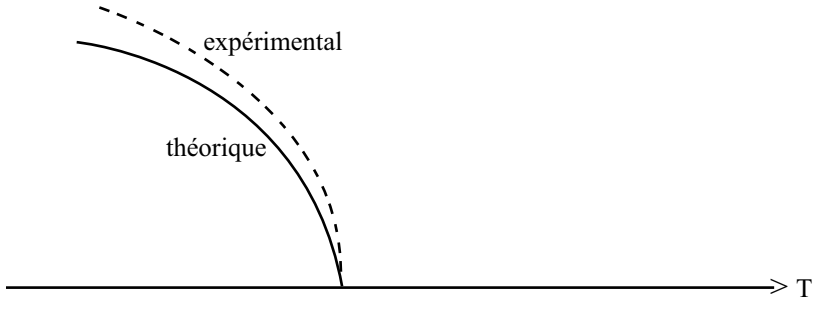
$$\boldsymbol{x \simeq x - x\frac{\Delta T}{T_c} - \frac{1}{3}x^3} + \text{termes plus petits}$$

La solution est

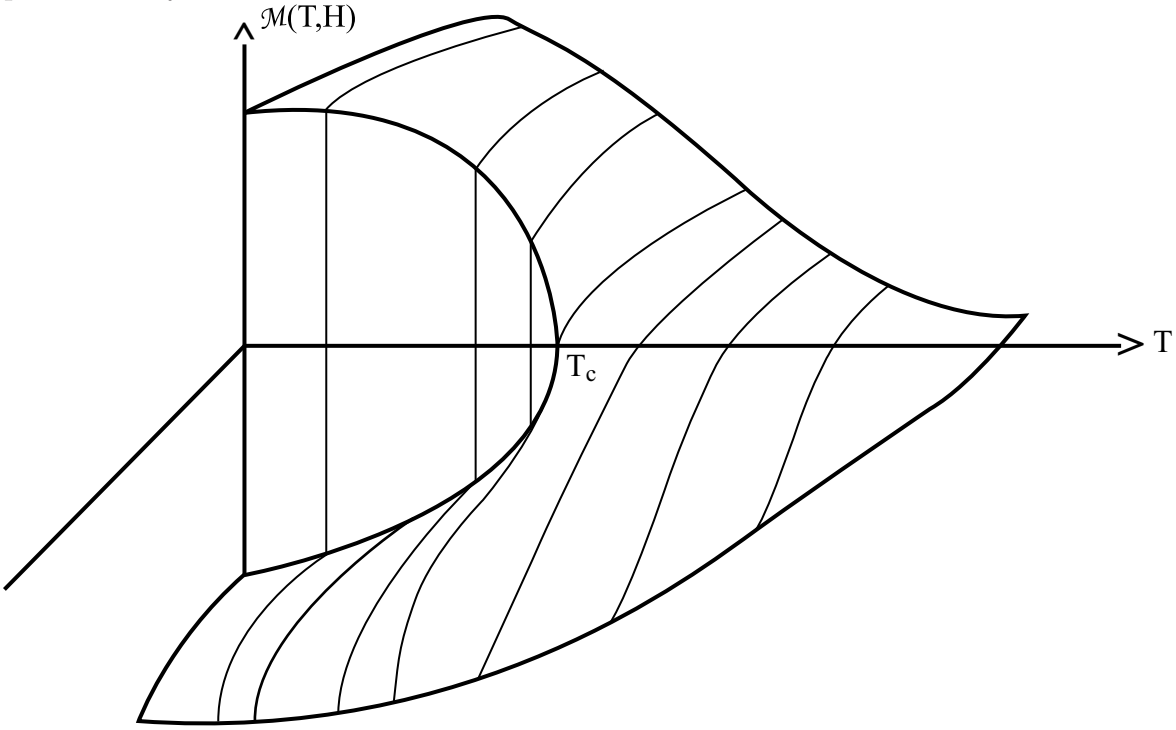
$$\boldsymbol{x^2 = -\frac{3\Delta T}{T_c}}$$

Il n'y a pas de solution pour $\boldsymbol{\Delta T > 0}$, comme prévu. Pour $\boldsymbol{\Delta T < 0}$ (c'est à dire un peu en dessous de la température critique) on a donc

$$\boldsymbol{\mathcal{M}_s(T) \simeq g\mu_B N\sqrt{3\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)} \quad 0 \leq 1 - \frac{T}{T_c} \ll 1}$$



On appelle **équation d'état** l'expression de $\boldsymbol{\mathcal{M}}$ en fonction de $\boldsymbol{T, H}$. Cette équation est représentée par la surface ci-dessous ; chaque point de cette surface représente un état d'équilibre du système.



La théorie du champ moyen est-elle correcte ? Elle l'est dans les grandes lignes, mais pas dans les détails. En particulier dans les expériences $\boldsymbol{\mathcal{M}_c(T)}$ au voisinage de $\boldsymbol{T = T_c}$ s'annule bien avec une pente infinie, mais le comportement est plutôt en

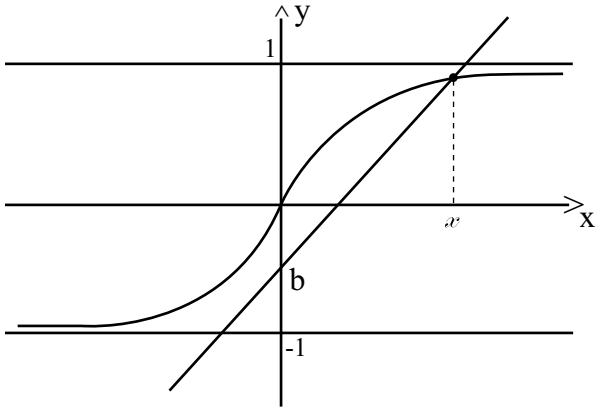
$$\boldsymbol{\mathcal{M}_s(T) \propto \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\gamma} \qquad \gamma \approx 0.35}$$

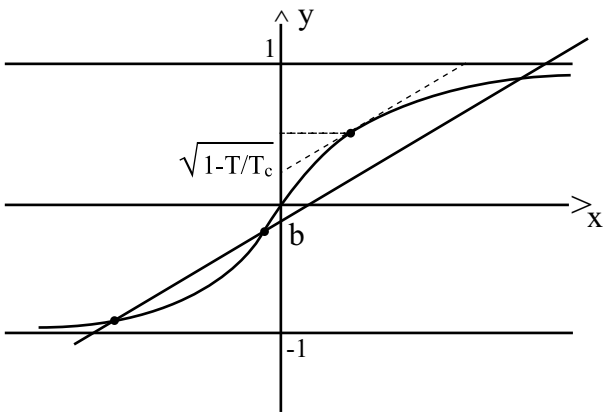
quel que soit le matériau.

Comportement en champ non nul :
On résoud encore graphiquement l'équation (8.2), en posant $\boldsymbol{M_\infty = g\mu_B N}$. Il vient :

$$\boldsymbol{\frac{\mathcal{M}}{M_\infty} = \tanh x = \frac{T}{T_c} x - \frac{g\mu_B}{k_B T_c} H}$$

$\boldsymbol{T/T_c}$ est donc la pente de la droite $\boldsymbol{y = \frac{T}{T_c} x - b}$, tandis que son ordonnée à l'origine est $\boldsymbol{b = -g\mu_B H / k_B T_c}$. On a donc les deux cas de figure ci-dessous, suivant que $\boldsymbol{T < T_c}$ ou $\boldsymbol{T > T_c}$:





Comportement au dessus de T_c :

$\mathcal{M}(N,T,H)$ est une fonction continue de H, croissant de façon monotone de 0 à M_∞. Quand $H \to 0$ le point d'intersection de la courbe se rapproche de l'origine. Un développement limité de $\tanh x$ est alors possible : $\tanh x \sim_{x\to 0} x$ et on trouve :

$$x \sim \frac{g\mu_B H}{k_B(T-T_c)} \qquad \text{pour } T > T_c,\ H \ll k_B T_c/\mu_B$$

On en déduit la susceptibilité magnétique au dessus de la température critique :

$$\chi(N,T,H=0) \sim_{H\to 0} \frac{\mathcal{M}}{H} = N(g\mu_B)^2 \frac{1}{k_B(T-T_c)}$$

On retrouve donc la Loi de Curie pour un modèle d'Ising sans interaction avec le remplacement de T par $T - T_c$ au dénominateur. C'est la Loi de Curie-Weiss.

Comportement au-dessous de T_c :

Deux cas apparaissent suivant que H est grand ou petit. Pour H grand il n'y a qu'un point d'intersection qui correspond à l'aimantation du système à l'équilibre. Pour H petit il apparaît 3 points d'intersection, mais seul celui où l'aimantation a le même signe que H correspond à un équilibre stable. Là encore on peut calculer la susceptibilité magnétique quand $H \to 0$ (ici au dessous de T_c). On trouve :

$$\chi \sim \frac{N}{2}(g\mu_B)^2 \frac{1}{k_B(T_c-T)} \qquad \text{pour } 0 < \frac{T_c - T}{T_c} \ll 1$$

Les exposants critiques :

• Pour l'aimantation :

$$\mathcal{M} \sim_{T\to T_c} C|T - T_C|^{1/2}$$

• Pour la susceptibilité :

$$\chi \sim_{T\to T_c} C|T - T_c|^{-1}$$

Les exposants critiques prédits par la théorie de champ moyen sont donc **universels**. Ils ne dépendent ni de la force de couplage J ni du nombre c de proches voisins. Ils sont les mêmes pour tous les matériaux.

8.3 Solution exacte de modèle d'Ising

Le modèle d'Ising à une et deux dimensions admet une solution analytique. C'est un résultat non trivial établi en 1928 (1 d) et en 1944 (2 d).
En dimension 1 on considère une chaîne de spins $1/2$ fermée sur elle-même. L'atome du site $N+1$ coincide avec l'atome du site 1. Chaque spin interagit avec ses deux voisins. L'aimantation qui est le moment magnétique par unité de longueur (L est la longueur de la chaîne) est donnée par

$$M(H,T) = \frac{Ng\mu_B}{2L} \frac{\sinh \frac{g\mu_B H}{2k_B T}}{\left(\sinh^2 \frac{g\mu_B H}{2k_B T} + \exp(-\beta J)\right)^{1/2}}$$

$M(H,T)$ est une fonction analytique : elle s'annule pour $H = 0$ quelle que soit la température T. La susceptibilité magnétique reste finie à toute température non nulle.

Le modèle d'Ising à une dimension est donc paramagnétique. Il ne présente pas de transition de phase.

En dimension 2, Onsager a publié en 1944 la détermination analytique de l'énergie libre en champ nul. Il établit alors la nature **ferromagnétique du modèle d'Ising à 2 dimensions.** C'est en 1952 que Yang donne le calcul de l'aimantation spontanée de ce système en fonction de la température. Donnons le résultat pour un réseau carré :
L'énergie moyenne magnétique vaut

$$\bar{E}(H,T) = -\frac{NJ}{2} \tanh \frac{J}{2k_B T} - \frac{NJ}{2} \frac{\sinh^2(J/2k_B T) - 1}{\sinh(J/k_B T)} \left[\frac{2}{\pi} K(x) - 1\right]$$

où $x := 2\frac{\sinh(J/2k_B T)}{\cosh^2(J/2k_B T)}$ et K(x) est l'intégrale elliptique

$$K(x) = \int_0^{\pi/2} d\phi \frac{1}{(1 - x^2 \sin^2 \phi)^{1/2}}$$

Existence d'une transition de phase :
Elle se manifeste par un comportement singulier des fonctions thermodynamiques ou de leurs dérivées. Le paramètre x est toujours positif. Il s'annule pour $T = 0$ et $T \to \infty$. Il passe par un maximum égal à 1 pour une température critique T_c telle que

$$\boxed{\sinh \frac{J}{2k_B T_c} = 1 \qquad (8.3)}$$

Or $K(x)$ est définie pour tout $x < 1$ mais diverge pour $x = 1$: on a pour $x \to 1$

$$K(x) \sim -\frac{1}{2}\log(1 - x^2) \propto -\log\left|\frac{T - T_c}{T_c}\right|$$

Cela conduit pour $\bar{E}(N, H, T)$ à une fonction **continue** en $T = T_c$ mais dont la dérivée (la capacité calorifique) diverge comme $\log|T - T_c|$.
De même on trouve qu'il y a une aimantation en champ nul (caractéristique d'un **ferromagnétique**) donnée par : (s est la surface du cristal)

$$M_0(N, T, H = 0) = \begin{cases} \frac{Ng\mu_B}{2s}\left[1 - \frac{1}{\sinh^4(J/2k_B T)}\right]^{1/8} & \text{pour } T < T_c \\ 0 \quad \text{pour} \quad T > T_c \end{cases}$$

M_0 décroît donc de sa maleur maximale pour $T = 0$ qui est $Ng\mu_B/2s$ à la valeur 0 obtenue pout $T \geq T_c$. Le système passe alors de sa phase ferromagnétique à la phase paramagnétique à la temérature T_c définie par (8.3).
Comparaison avec la théorie de champ moyen :
• **Température de Curie :** $T_c = cJ/k_B$ en théorie de champ moyen (c est le nombre de proches voisins, ici 4), tandis que
$T_c = 0,567...J/k_B$ en résolution exacte.
• **Comportement critique :** $\chi(H = 0) \sim C\log(T - T_c)$ en résolution exacte alors qu'on avait $\chi(H = 0) \sim C(T - T_c)^{-1}$ en théorie du champ moyen.

Conclusion :
Quoique difficile soit l'obtention d'une résolution exacte, elle permet de contrôler la validité des solutions approchées comme ici la théorie de champ moyen. La solution exacte **prédit** l'existence d'une transition de phase, laquelle est correctement reproduite, qualitativement (mais non quantitativement) par la théorie de champ moyen.
Les solutions du modèle d'Ising mettent en évidence **l'importance des dimensions du système** dans le problème des transitions de phase, puisque les comportements à une et deux dimensions sont radicalement différents.

8.4 L'approximation du champ moyen pour un gaz

(la théorie de Van der Waals, 1873)

8.4.1 Le problème

L'hamiltonien pour les N particules du gaz est le suivant :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N}\vec{p}_i^{\,2} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j\neq i} U(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \tag{8.4}$$

On note $r_{ij} \equiv |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$. On a la factorisation suivante :

$$Z_c = \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{\frac{3N}{2}} Z_r$$

où Z_r est la fonction de partition "configurationnelle" :

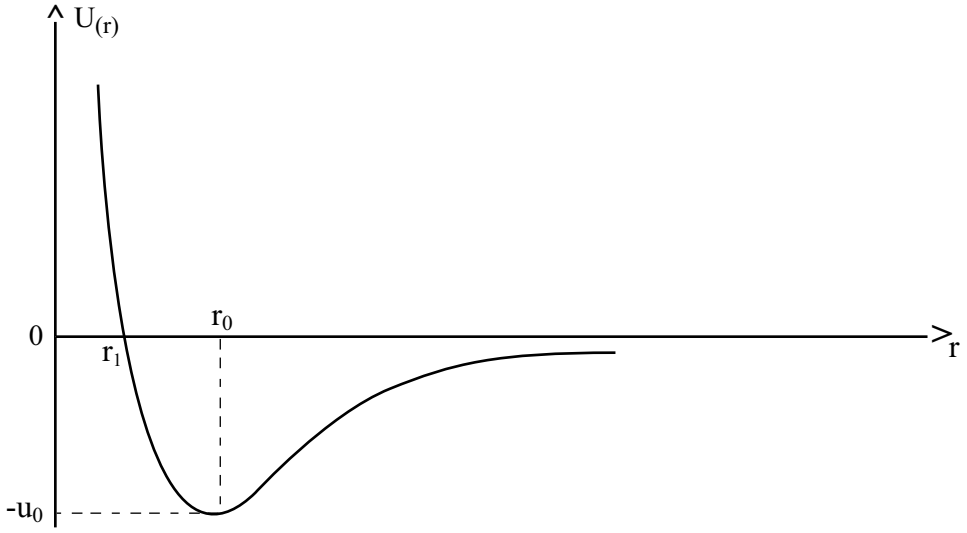
$$Z_r = \int d\vec{r}_1 ... \int d\vec{r}_N \ \exp\left(-\frac{\beta}{2}\sum_i\sum_{j\neq i} U(r_{ij})\right)$$

Clairement, si $U = 0$, on a $Z_r = V^N$, ce qui donne la fonction de partition d'un gaz parfait.

Forme de $U(r)$:
$U(r)$ est dû au déplacement des charges électroniques que deux molécules induisent l'une sur l'autre lorsqu'elles sont proches. Le calcul est quantique et complexe. Pour r petit, la fonction $U(r)$ augmente très rapidement (cause physique : les nuages électroniques de deux molécules ne peuvent pas se recouvrir). Quand $r \to \infty$, $U(r) \sim -r^{-6}$ (donc la force $F(r) \sim r^{-7}$ est attractive ; c'est la force empirique dite **de Van der Waals**.) Au total on est conduit à supposer une forme pour $U(r)$ qui est la suivante :

$$U(r) = u_0\left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_0}{r}\right)^{6}\right]$$

(**potentiel de Lennard-Jones**), avec $u_0 \sim 0.01$ eV et r_0 de l'ordre de quelques Angström. Le graphe de $U(r)$ est le suivant :



8.4.2 L'approximation de Van der Waals

On imagine que pour la $i$ème particule, les $N-1$ autres représentent un fond pratiquement continu qui peut être approximé par un potentiel effectif :

$$\sum_{j \neq i} U(r_{ij}) \approx U_{eff}(\vec{r}_i)$$

On a donc

$$Z_c \approx \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3N/2}\left[\int d\vec{r}\, e^{-\beta U_{eff}(\vec{r})}\right]^N$$

Choix de U_{eff} : Pour $U_{eff} =$ cste, on retomberait sur le gaz parfait. Ici on tient compte du fait que dans le volume V il existe pour chaque particule un "volume interdit" v de taille

$$|v| = (N-1)b \simeq Nb$$

où $b \propto r_1^3$ est le volume de la "sphère d'exclusion" autour d'une particule. On pose donc

$$U_{eff}(\vec{r}) = \begin{cases} U_0 \text{ pour } \vec{r} \in V - v \\ \infty \text{ pour } \vec{r} \in v \end{cases}$$

D'où

$$Z_c \approx \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3N/2}\left[(V - bN)e^{-\beta U_0}\right]^N = Z_{gp}\left[(1-nb)e^{-\beta U_0}\right]^N \qquad (8.5)$$

Valeur de U_0 :

U_0 est l'énergie potentielle d'une particule due à la présence des autres. Ces autres particules se trouvent (pratiquement uniquement) dans la partie négative du potentiel de la

première. Donc $\boldsymbol{U_0}$ est négatif et proportionnel à la densité $\boldsymbol{n = N/V}$ des autres particules. On pose :

$$\boldsymbol{U_0 = -an} \qquad \boldsymbol{a > 0}, \qquad [\boldsymbol{a}] = \mathrm{Jm}^3$$

Il vient alors

$$\boldsymbol{Z_c \approx Z_{gp}} \left[\boldsymbol{(1 - bn)e^{\beta an}}\right]^{\boldsymbol{N}}$$

Soit pour l'énergie libre :

$$\boldsymbol{F_c = -k_B T \log Z_c \approx F_{gp} - k_B NT \log(1 - bn) - Nan}$$

On a :

$$\boldsymbol{F_c} = \mathrm{t}\boldsymbol{ermes\ qui\ ne\ dependent\ pas\ de\ n} + \boldsymbol{Nk_BT}(\log \boldsymbol{n} - \log(1 - \boldsymbol{bn})) - \boldsymbol{Nan}$$

d'où

$$\frac{\boldsymbol{\partial F_c}}{\boldsymbol{\partial n}} = \frac{\boldsymbol{Nk_BT}}{\boldsymbol{n}} + \boldsymbol{Nk_BT}\frac{\boldsymbol{b}}{\boldsymbol{1 - bn}} - \boldsymbol{Na}$$

et pour la pression, se rappelant que $\boldsymbol{n = N/V}$:

$$\boldsymbol{p} = -\frac{\boldsymbol{\partial F_c}}{\boldsymbol{\partial V}} = \frac{\boldsymbol{n^2}}{\boldsymbol{N}}\frac{\boldsymbol{\partial F_c}}{\boldsymbol{\partial n}} = \boldsymbol{k_BT}\left(\boldsymbol{n} + \frac{\boldsymbol{bn^2}}{\boldsymbol{1 - bn}}\right) - \boldsymbol{an^2} = \frac{\boldsymbol{nk_BT}}{\boldsymbol{1 - bn}} - \boldsymbol{an^2}$$

Équation d'état de Van der Waals :

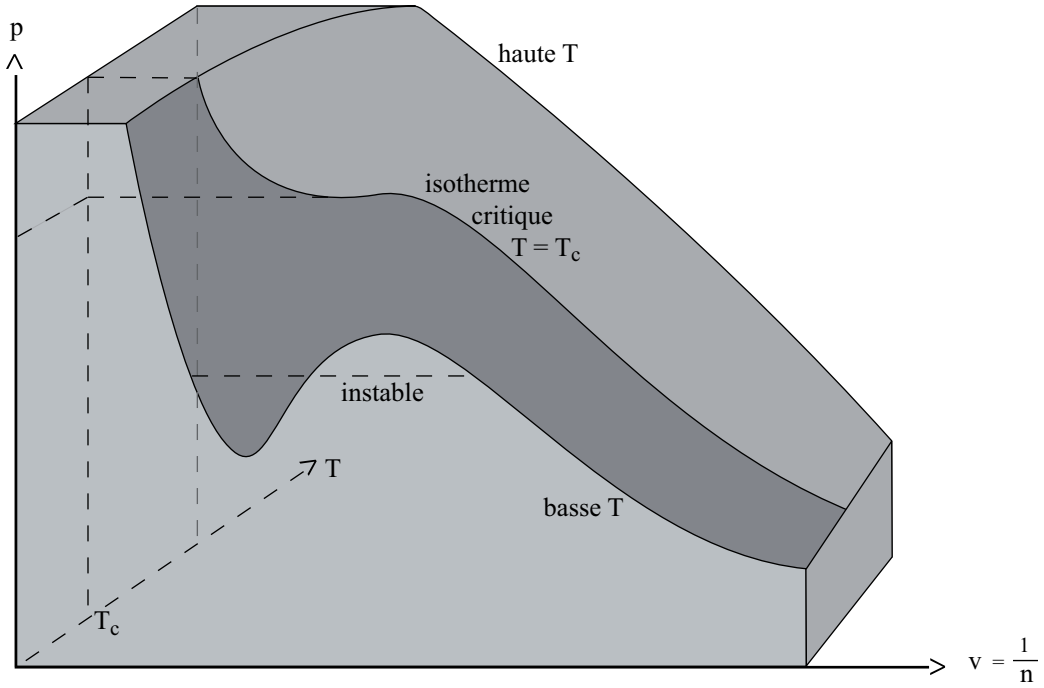
$$\boldsymbol{(p + an^2)(1 - bn) = nk_BT} \tag{8.6}$$

est cubique en $\boldsymbol{n}$

Exercice : Faire $\boldsymbol{a = b = 0}$, et retrouver la loi des gaz parfaits $\boldsymbol{p = nk_BT}$.

8.5 La transition de phase gaz-liquide

L'équation d'état de Van der Waals conduit à une surface dans l'espace $\boldsymbol{(p, T, v)}$ (où $\boldsymbol{v = n^{-1}}$) de la forme suivante :



Le point critique est donné par l'isotherme $\boldsymbol{T = T_c}$ où

$$\begin{cases} \frac{\partial p}{\partial v} = 0 \\ \\ \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0 \end{cases} \tag{8.7}$$

Résolvant ce système de deux équations on trouve :

$$k_B T_c = \frac{8a}{27b} \qquad n_c = \frac{1}{3b} \qquad p_c = \frac{a}{27b^2} \tag{8.8}$$

Noter l'on a la loi universelle (indépendante des valeurs de $a,\ b$ pour chaque fluide) :

$$\frac{p_c}{n_c k_B T_c} = \frac{3}{8} = 0.375$$

Exercice : Retrouver les formules (8.8). On vérifiera que le système (8.7) conduit aux équations

$$\frac{v^3}{(v-b)^2} = \frac{2a}{k_B T} \qquad \frac{v^4}{(v-b)^3} = \frac{3a}{k_B T}$$

Comparaison avec l'expérience :

fluide	T_c	$p_c/n_c k_B T_c$
Ne	44 K	0.31
N_2	126 K	0.29
CO_2	304 K	0.27
H_2O	647 K	0.23

Remarque 8.5.1 *La "loi universelle" est donc approchée pour des fluides réels. C'est la limitation de la théorie de champ moyen qu'on a utilisée pour démontrer l'équation d'état de Van der Waals.*

Chapitre 9

MÉCANIQUE STATISTIQUE DE SYSTÈMES QUANTIQUES

Au Chapitre 7, on a déjà étudié la mécanique statistique d'un système quantique : celui d'une collection de spins. Les spins sont des systèmes quantiques simplifiés, où le **nombre de degrés de liberté est fini**. En général un système quantique a un nombre infini de degrés de liberté. Ceci est reflété par le fait que les états quantiques ψ sont des éléments d'un espace d'Hilbert de dimension infinie.

9.1 Rappels des fondements mathématiques de la mécanique quantique

L'espace des états quantiques est l'espace $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^n)$ où n est la dimension de l'espace. C'est un espace de Hilbert avec comme produit scalaire

$$\langle \psi | \varphi \rangle := \int_{\mathbb{R}^n} \bar{\psi}(x)\varphi(x)dx$$

C'est le "recouvrement" des deux paquets d'onde représentés par ψ et φ. Les fonctions d'onde φ, ψ sont dites **orthogonales** si elles obéissent la relation d'orthogonalité

$$\langle \varphi | \psi \rangle = 0$$

c'est à dire si le recouvrement des paquets d'onde correspondants est nul.

Proposition 9.1.1 *Dans l'espace de Hilbert $\mathcal{H}$ il existe une infinité de* **bases orthonormales**, *c'est à dire d'ensembles $\{\varphi\}_{n\in\mathbb{N}}$ tels que*

$$\langle \varphi_n | \varphi_m \rangle = \delta_{n,m}$$

où $\boldsymbol{\delta_{n,m}}$ *est l'indice de Kronecker égal à 1 si* $\boldsymbol{n = m}$ *et 0 sinon. Si* **Id** *est l'opérateur identité, on a la relation de complétude :*

$$\mathbf{Id} = \sum_{\boldsymbol{n}\in\mathbb{N}} |\boldsymbol{\varphi_n}\rangle\langle\boldsymbol{\varphi_n}|$$

On a :

$$\langle\boldsymbol{\varphi}|\boldsymbol{\varphi}\rangle = \|\boldsymbol{\varphi}\|^{\mathbf{2}} = \int_{\mathbb{R}^{\boldsymbol{n}}} |\boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{x})|^{\mathbf{2}}\, \boldsymbol{dx} = \mathbf{1}$$

car c'est la probabilité totale de trouver le système quelque part dans $\mathbb{R}^{\boldsymbol{n}}$:

$$|\boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{x})|^{\mathbf{2}}\boldsymbol{dx}$$

est la probabilité de trouver le système dans un voisinage $\boldsymbol{dx}$ de la position $\boldsymbol{x}$.

Définition 9.1.2 *On appelle* **opérateur** $\boldsymbol{A}$ *une application de* $\boldsymbol{\mathcal{H}}$ *dans lui-même qui est* **linéaire** *:*

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{\lambda\psi + \mu\varphi}) = \boldsymbol{\lambda}(\boldsymbol{A\psi}) + \boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{A\varphi})$$

REMARQUE : Pour un opérateur $\boldsymbol{A}$ donné et un état $\boldsymbol{\varphi}$ normalisé la quantité $\boldsymbol{A_\varphi} = \langle\boldsymbol{\varphi}|\boldsymbol{A\varphi}\rangle$ est appelée **valeur moyenne de** $\boldsymbol{A}$ **dans l'état** $\boldsymbol{\varphi}$. En fait le terme anglais "expectation value" est plus correct puisque il indique, comme en théorie des probabilités, l"' espérance" de la quantité $\boldsymbol{A}$ lorsque le système quantique est dans l'état $\boldsymbol{\varphi}$. Parfois en physique on utilise le terme d'**observable** pour un opérateur pour indiquer que c'est une quantité qu'on peut observer et mesurer.

Exemples d'opérateurs :

- La position $\boldsymbol{X}$
- L'impulsion $\boldsymbol{P = -i\hbar\nabla}$
- Le moment angulaire $\boldsymbol{L = X \wedge P}$
- L'énergie $\boldsymbol{H = P^2/2m + V(X)}$

On voit que la plupart des opérateurs en mécanique quantique sont **non-bornés** : dans un état quelconque $\boldsymbol{\varphi}$ on ne sait pas si $\boldsymbol{\psi' x = x\varphi(x)}$ est de carré intégrable autrement dit si

$$\int_{\mathbb{R}^{\boldsymbol{n}}} \boldsymbol{x^2}|\boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{x})|^{\mathbf{2}}\, \boldsymbol{dx} < \boldsymbol{\infty}$$

ceci n'est vrai que pour des états $\boldsymbol{\varphi}$ suffisamment décroissants à l'infini, appelés **états du domaine de** $\boldsymbol{X}$. De même

$$\boldsymbol{\varphi'(x) = -i\hbar\frac{\partial\varphi}{\partial x_1}}$$

n'est dans $\boldsymbol{L^2(\mathbb{R}^n)}$ que pour des états $\boldsymbol{\varphi}$ particuliers dits **états du domaine de** $\boldsymbol{P_1 = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x_1}}$ tels que

$$\int_{\mathbb{R}^n} \left|\frac{\partial \varphi(x)}{\partial x_1}\right|^2 dx < \infty$$

Définition 9.1.3 *Un opérateur* $\boldsymbol{A}$ *est dit* **borné** *si* $\forall \varphi \in \mathcal{H}$ *on a* $A\varphi \in \mathcal{H}$. *On a alors*

$$\|A\| = sup_{\varphi\in\mathcal{H}:\|\varphi\|=1}\|A\varphi\| < \infty$$

$\|A\|$ *est appelée norme de* $\boldsymbol{A}$.

Définition 9.1.4 *Soit* $\boldsymbol{A}$ *un opérateur borné et* $\{\varphi_n\}_{n\in\mathbb{N}}$ *une base orthonormale de* $\mathcal{H}$. *On appelle* **"élements de matrice"** *de* $\boldsymbol{A}$ *les nombres*

$$A_{n,m} := \langle \varphi_n | A\varphi_m \rangle$$

Exemples d'opérateurs bornés :

- L'opérateur identité est évidemment borné de norme 1.
- $\boldsymbol{A = \frac{1}{1+X^2}}$ est borné. En effet :

$$\|A\varphi\|^2 = \int_{\mathbb{R}^n} dx \frac{|\varphi(x)|^2}{(1+x^2)^2} \leq \int_{\mathbb{R}^n} dx|\varphi(x)|^2 = 1$$

donc on a $\|A\| \leq 1$.

- Soit $\boldsymbol{H = \frac{P^2+X^2}{2}}$ l'hamiltonien de l'oscillateur harmonique de masse et de fréquence 1. Il n'est pas borné ; cependant l'opérateur $\boldsymbol{H}$ est inversible. Soit $\boldsymbol{A = H^{-1}}$. $\boldsymbol{A}$ est borné de norme $\leq 2/\hbar$ et ses éléments de matrice dans la base des fonctions d'Hermite sont

$$A_{n,m} = \frac{1}{\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar}\delta_{n,m}$$

Définition 9.1.5 Produit de deux opérateurs :
Soient $\boldsymbol{A}$, $\boldsymbol{B}$ *deux opérateurs dans* $\mathcal{H}$. *Le produit* $\boldsymbol{A\cdot B}$ *est l'opérateur défini comme suit :*

$$A \cdot B\varphi = A(B\varphi)$$

Si $\boldsymbol{A}$ *et* $\boldsymbol{B}$ *sont bornés le produit* $\boldsymbol{A\cdot B}$ *est aussi borné et on a*

$$\|A \cdot B\| \leq \|A\|\|B\|$$

Commutateur de deux opérateurs :

$$[A, B] = A \cdot B - B \cdot A$$

(doit être défini proprement pour des opérateurs non-bornés.)

Exemple de commutateur :

$$[\boldsymbol{P}, \boldsymbol{X}] = -\boldsymbol{i}\hbar\mathbf{Id}$$

En effet (dimension 1) :

$$(\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{X} - \boldsymbol{X}\cdot\boldsymbol{P})\boldsymbol{\varphi} = -\boldsymbol{i}\hbar[(\boldsymbol{x}\boldsymbol{\varphi})' - \boldsymbol{x}\boldsymbol{\varphi}'] = -\boldsymbol{i}\hbar\boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{x})$$

Définition 9.1.6 *L'adjoint d'un opérateur* $\boldsymbol{A}$ *sur* $\boldsymbol{\mathcal{H}}$ *est l'opérateur* $\boldsymbol{A^*}$ *satisfaisant*

$$\langle \boldsymbol{A^*}\boldsymbol{\varphi}|\boldsymbol{\psi}\rangle = \langle \boldsymbol{\varphi}|\boldsymbol{A}\boldsymbol{\psi}\rangle$$

pour tout $\boldsymbol{\varphi}$ *appartenant au domaine de* $\boldsymbol{A}$ *et tout* $\boldsymbol{\psi}$ *tel que*

$$|\langle \boldsymbol{\varphi}|\boldsymbol{A}\boldsymbol{\psi}\rangle| \leq \boldsymbol{C_\psi}\|\boldsymbol{\varphi}\|$$

Définition 9.1.7 *Un opérateur* $\boldsymbol{A}$ *est dit* **symétrique** *si*

$$\langle \boldsymbol{A}\boldsymbol{\varphi}|\boldsymbol{\psi}\rangle = \langle \boldsymbol{\varphi}|\boldsymbol{A}\boldsymbol{\psi}\rangle$$

pour tous $\boldsymbol{\varphi}$, $\boldsymbol{\psi}$ *appartenant au domaine de* $\boldsymbol{A}$.
Un opérateur est dit **autoadjoint** *si* $\boldsymbol{A} = \boldsymbol{A^*}$. *Il est nécessairement symétrique. Cependant c'est une propriété plus forte que d'être symétrique.*

On a cependant

Proposition 9.1.8 *Si* $\boldsymbol{A}$ *est* **borné et symétrique** *alors il est autoadjoint.*

Par la suite on limitera la notion d'**observable** à celle d'opérateurs autoadjoints.

Exercice : montrer que pour toute observable $\boldsymbol{A}$, la valeur moyenne de $\boldsymbol{A}$ dans n'importe quel état (de son domaine) est **réelle**.

Définition 9.1.9 Opérateurs à trace :
Soit $\boldsymbol{\{\varphi_n\}}$ *une base orthonormée de* $\boldsymbol{\mathcal{H}}$ *(par exemple la base des fonctions d'Hermite normalisées :)*

$$\boldsymbol{\varphi_n(x) = H_n(x)e^{-x^2/2}}$$

où les $\boldsymbol{H_n(x)}$ *sont les polynômes d'Hermite d'ordre* $\boldsymbol{n}$. *Alors un opérateur* $\boldsymbol{A}$ *est dit "à trace" si*

$$\sum_{\boldsymbol{n=0}}^{\boldsymbol{\infty}} \langle \boldsymbol{\varphi_n}|(\boldsymbol{A^*A})^{\boldsymbol{1/2}}\boldsymbol{\varphi_n}\rangle < \boldsymbol{\infty}$$

On a alors que sa **trace tr$A$** *est donnée par*

$$\mathbf{tr}A = \sum_{n=0}^{\infty} \langle \varphi_n | A\varphi_n \rangle$$

La trace est indépendante du choix de la base.

Proposition 9.1.10 *Un opérateur à trace symétrique peut s'écrire sous la forme*

$$\rho = \sum_n c_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|$$

où les φ_n sont les vecteurs d'une base orthonormée de $\mathcal{H}$, et

$$c_n := \langle \varphi_n | \rho \varphi_n \rangle \qquad \textbf{sont tels que } \sum_n |c_n| < \infty$$

Exemples d'opérateurs à trace :

• $\forall \varphi \in \mathcal{H} \quad A_\varphi = |\varphi\rangle\langle\varphi|$ opérateur de projection sur l'état φ,
on a :

$$\mathbf{tr}A_\varphi = \|\varphi\|^2 = 1$$

• soit $H = \frac{P^2+X^2}{2}$ en dimension 1. C'est l'hamiltonien de l'oscillateur harmonique de fréquence 1. Soit $A = (H^2+1)^{-1}$. En prenant pour φ_n les fonctions d'Hermite on a

$$H\varphi_n = (n + \frac{1}{2})\hbar$$

d'où

$$\langle \varphi_n | A\varphi_n \rangle = \frac{1}{1 + (n+1/2)^2\hbar^2}$$

et la série

$$\sum_{n\in\mathbb{N}} \frac{1}{1 + (n+1/2)^2\hbar^2}$$

est convergente.

Définition 9.1.11 Spectre d'une observable :

$$\sigma(A) = \{\lambda \in \mathbb{C} : \ A - \lambda \textbf{ n'est pas inversible}\}$$

c'est à dire n'a pas d'inverse borné.

Proposition 9.1.12 *Une observable (c'est à dire un opérateur autoadjoint) a toujours un spectre* **réel**.

Physiquement le **spectre** d'une observable décrit l'ensemble des valeurs possibles de sa mesure quantique.

Proposition 9.1.13 *On dit que* $\boldsymbol{a} \in \mathbb{R}$ *est une* **valeur propre** *d'une observable* $\boldsymbol{A}$ *s'il existe* $\boldsymbol{\varphi} \in \boldsymbol{\mathcal{H}}$ *tel que*

$$\boldsymbol{A\varphi = a\varphi}$$

$\boldsymbol{\varphi}$ *est alors appelé* **état propre** *de* $\boldsymbol{A}$*. Toute valeur propre d'une observable appartient à son spectre, et les états propres* $\boldsymbol{\varphi}$**,** $\boldsymbol{\psi}$ *correspondant à deux valeurs propres différentes sont orthogonaux c'est à dire obéissent la relation d'orthogonalité*

$$\boldsymbol{\langle \varphi | \psi \rangle = 0}$$

Si le spectre d'une observable $\boldsymbol{A}$ *ne comprend que des valeurs propres, on dit qu'il est* **purement ponctuel**.
Sinon, le complément du spectre ponctuel de $\boldsymbol{A}$ *s'il existe est* **continu**.

Exemples :
• $\boldsymbol{\sigma(X) = \sigma(P) = \mathbb{R}}$. Ce spectre est **continu**. Il n'y a pas de valeurs propres dans le spectre. Interprétation : n'importe quel réel peut être le résultat d'une mesure de la position ou de l'impulsion dans un état quantique convenable.
• Énergie cinétique $\boldsymbol{H_0 = P^2/2m}$. Le spectre est continu et coincide avec $\boldsymbol{[0, +\infty[}$.
• $\boldsymbol{\sigma(H) = \{e_n = (n + 1/2)\hbar \quad n \in \mathbb{N}\}}$ où $\boldsymbol{H}$ est l'hamiltonien de l'oscillateur harmonique en dimension 1 défini plus haut. Ce spectre est purement **ponctuel** (ou encore discret). Dans ce cas chaque point du spectre est une **valeur propre**, c'est à dire que l'on a :

$$\boldsymbol{H\varphi_n = e_n\varphi_n}$$

où $\boldsymbol{\varphi_n}$ est la fonction d'Hermite d'ordre $\boldsymbol{n}$. Interprétation : les "niveaux d'énergie" de l'oscillateur harmonique sont **quantifiés**. Ce sont les résultats possibles des mesures de l'observable $\boldsymbol{H}$
De plus les fonctions propres $\boldsymbol{\varphi_n}$ constituent une **base orthonormée** de $\boldsymbol{\mathcal{H}}$ c'est à dire qu'on a

$$\boldsymbol{\langle \varphi_n | \varphi_m \rangle = \delta_{n,m}}$$

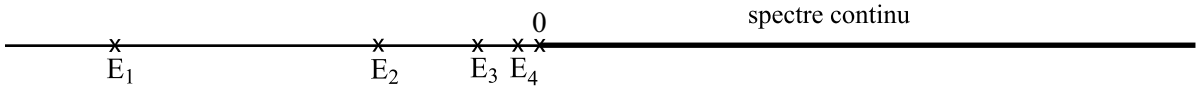
• Spectre de l'atome d'hydrogène :

$$\boldsymbol{H_H = \frac{P^2}{2m} - \frac{e^2}{|x|}}$$

$\boldsymbol{H_H}$ est autoadjoint sur le domaine des états quantiques qui tendent vers **0** convenablement à l'origine. Son spectre est donc **réel .**
Le spectre négatif est discret, constitué des valeurs propres :

$$\boldsymbol{E_n = -\left(\frac{me^4}{2\hbar^2}\right)\frac{1}{n^2} \qquad n = 1, 2, ...}$$

qui correpondent aux états liés de l'électron avec le proton.
Le spectre positif est **continu** et correspond aux états dits de diffusion où l'électron est libre (états ionisés).



Systèmes quantiques à N particules :
Soit $\boldsymbol{\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 ... \vec{r}_N; t)}$ la fonction d'onde d'un système à $\boldsymbol{N}$ particules. Elle obéit l'équation d'évolution de Schrödinger

$$\boldsymbol{i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \mathcal{H}\psi} \tag{9.1}$$

$\boldsymbol{\psi}$ est une fonction dans l'espace d'Hilbert $\boldsymbol{L^2(\mathbb{R}^{3N})}$, c'est à dire qu'elle est de carré intégrable dans l'espace de toutes les coordonnées $\boldsymbol{\vec{r}_1, \vec{r}_2, ...\vec{r}_N}$. **On appelle les fonctions $\boldsymbol{\psi}$ les états purs du système quantique**. On a pour un système de N particules de masse $\boldsymbol{m}$ interagissant deux à deux :

$$\boldsymbol{\mathcal{H} = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N}\vec{p}_i^{\,2} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}U(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)} \tag{9.2}$$

où maintenant $\boldsymbol{\vec{p}_i}$ est **un opérateur** :

$$\boldsymbol{\vec{p}_i \equiv -i\hbar\nabla_i = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\vec{r}_i}}$$

Le produit scalaire de deux états $\boldsymbol{\psi_1(t)}$ et $\boldsymbol{\psi_2(t)}$ représente le **recouvrement** des fonctions d'onde dans tout l'espace ; on désigne par $\boldsymbol{r^N \in \mathbb{R}^{3N}}$ le vecteur (sans flèche)

$$\boldsymbol{r^N = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, ...\vec{r}_N)}$$

$$\boldsymbol{\langle\psi_1(t) \mid \psi_2(t)\rangle = \int_{\mathbb{R}^{3N}} dr^N\, \psi_1^*(r^N, t)\psi_2(r^N, t)}$$

et la normalisation de tout état $\boldsymbol{\psi(t)}$ est donnée par

$$\boldsymbol{\int_{\mathbb{R}^{3N}} dr^N\, |\psi_1(r^N, t)|^2 = 1}$$

Soit $\boldsymbol{\varphi_n(r^N)}$ une base orthonormale, indépendante du temps. On a

$$\boldsymbol{\langle \varphi_n \mid \varphi_m \rangle = \delta_{n,m}}$$

$\boldsymbol{n,\ m}$ étant des indices quelconque ; il y en a **une infinité**. Un état quantique $\boldsymbol{\psi(t)}$ peut se décomposer dans la base des $\boldsymbol{\varphi_n}$:

$$\boldsymbol{\psi(r^N, t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n(t)\varphi_n(r^N)}$$

où les coefficients $\boldsymbol{c_n(t)}$ (complexes) sont donnés par

$$\boldsymbol{c_n(t) = \langle \varphi_n \mid \psi(t) \rangle}$$

et la normalisation de $\boldsymbol{\psi(t)}$ implique que

$$\boldsymbol{\sum_{n=0}^{\infty} |c_n(t)|^2 = 1} \qquad \boldsymbol{\forall t \in \mathbb{R}}$$

L'évolution dans le temps des $\boldsymbol{c_n(t)}$ est déterminée par l'équation de Schrödinger : en prenant le produit scalaire de (9.1) avec $\boldsymbol{\varphi_n}$ (se rappeler que les $\boldsymbol{\varphi_n}$ sont indépendants du temps), il vient

$$\boldsymbol{i\hbar \frac{dc_n(t)}{dt} = \sum_{m=0}^{\infty} H_{n,m} c_m(t)}$$

C'est un système **infini** d'équations différentielles couplées, donné par la **matrice infinie**

$$\boldsymbol{H_{n,m} = \langle \varphi_n \mid H\varphi_m \rangle}$$

Soit une observable **quantique** $\boldsymbol{A}$. Elle représente une quantité physique mesurable, comme par exemple la position, l'impulsion... $\boldsymbol{A}$ est donc **un opérateur**. Sa valeur moyenne $\boldsymbol{\bar{A}}$ est par définition le résultat de la mesure de $\boldsymbol{A}$ dans l'état quantique $\boldsymbol{\psi}$:

$$\boldsymbol{\bar{A} \equiv \langle \psi \mid A\psi \rangle} \tag{9.3}$$

Supposons que l'on choisisse pour $\boldsymbol{\varphi_n}$ la base des états propres de $\boldsymbol{A}$ (ce qui suppose que $\boldsymbol{A}$ soit un opérateur autoadjoint à spectre purement discret, on n'entrera pas dans les détails mathématiques), alors (9.3) se réduit à

$$\boldsymbol{\bar{A} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} A_m c_n^*(t) c_m(t) \langle \varphi_n \mid \varphi_m \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} A_n |c_n(t)|^2}$$

$\boldsymbol{A_n}$ est la valeur propre de l'observable $\boldsymbol{A}$ correspondant à la fonction propre $\boldsymbol{\varphi_n}$: les $\boldsymbol{A_n}$ décrivent les résultats possibles d'une mesure. Les coefficients $\boldsymbol{|c_n(t)|^2}$ sont une pondération purement quantique.

Remarque 9.1.14 *Dans tout ce qui suit on supposera que* $\mathcal{H}$ *donné par (9.2) n'a que des valeurs propres discrètes (on dit aussi que son "spectre" est discret) . Cela n'est pas un point trivial, et cela suppose en particulier que le système est* **confiné** *dans un sens convenable (de même que les systèmes classiques que nous avons considérés étaient confinés dans une grande boite de volume* V*).*

9.2 L'opérateur densité

Soit φ_n une base orthonormée d'états propres d'un opérateur A (autoadjoint et à spectre discret), et A_n les valeurs propres correpondantes.
Soit

$$\psi^k(t) \text{ un état pur quelconque } = \sum_{n=0}^{\infty} c_n^k(t)\varphi_n \tag{9.4}$$

$$\bar{B}^k = \langle \psi^k \mid B\psi^k \rangle \text{ la moyenne de } B \text{ dans } \psi^k \tag{9.5}$$

On considère maintenant une collection d'états purs orthonormés ψ^k avec une pondération $p_k \geq 0$. dire que les p_k sont des "pondérations" revient à supposer

$$\sum_k p_k < \infty$$

On définit **l'opérateur densité** ρ comme

$$\rho = \sum_k p_k |\psi^k\rangle\langle\psi^k| \tag{9.6}$$

Après normalisation on trouve que

$$P_k = \frac{p_k}{\sum_k p_k} = \text{la probabilité classique de trouver le système dans } \psi^k$$

Bien évidemment

$$\sum_k P_k = 1$$

et on notera

$$Z \equiv \sum_k p_k = \mathrm{tr}\rho$$

En effet

$$\mathrm{tr}\rho = \sum_{k'}\sum_k p_k \langle\psi^k|\psi^{k'}\rangle\langle\psi^{k'}|\psi^k\rangle = \sum_k p_k \sum_{k'} \delta_{k,k'} = \sum_k p_k$$

La valeur moyenne de $\boldsymbol{B}$ dans cette collection d'états purs est

$$\langle B\rangle \equiv \sum_k P_k \bar{B}^k = \frac{\sum_k p_k \bar{B}^k}{Z} = Z^{-1}\sum_k p_k \langle \psi_k \ , \ B\psi_k\rangle$$

Proposition 9.2.1 *Tout opérateur densité est un opérateur à trace. Sa trace est* $\sum_k p_k$.

Remarque 9.2.2 *Losqu'un opérateur* ρ *s'écrit*

$$\sum_k p_k |\psi^k\rangle\langle\psi^k|$$

avec $p_k \geq 0$, *on a* $\mathbf{tr}\rho = \mathbf{tr}(\rho^*\rho)^{1/2} = \sum_k p_k$ *si cette dernière somme est finie.*

$\{\varphi_n\}_{n\in\mathbb{N}}$ étant une base orthonormée on a la relation de complétude suivante :

$$\mathbf{Id} = \sum_{n\in\mathbb{N}} |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| \tag{9.7}$$

Soient $\rho_{n,m}$ les éléments de matrice de ρ dans la base φ_n. Ils sont donc

$$\rho_{n,m} \equiv \sum_k \langle \varphi_n \ , \ \psi^k\rangle p_k \langle \psi^k \ , \ \varphi_m\rangle$$

Par suite on a en utilisant deux fois la relation de complétude (9.7) :

$$\langle B\rangle = \frac{1}{Z}\sum_{n,m} B_{m,n}\sum_k p_k \langle\psi_k|\varphi_m\rangle\langle\varphi_n|\psi^k\rangle = \frac{1}{Z}\sum_{n,m=0}^{\infty} \rho_{n,m}B_{m,n}$$

Puisque $Z = \mathbf{Tr}\rho$, il vient :

$$\boxed{\langle B\rangle = \frac{\mathbf{Tr}(\rho\cdot B)}{\mathbf{Tr}\rho} \qquad (9.8)}$$

En effet

$$\mathbf{tr}(\rho\cdot B) = \sum_n \langle\varphi_n|\rho\cdot B\ \varphi_n\rangle = \sum_{n,m}\langle\varphi_n|\rho\varphi_m\rangle\langle\varphi_m|B\varphi_n\rangle = \sum_{n,m}\rho_{n,m}B_{m,n}$$

Remarque 9.2.3 *(i) Parfois on incorpore* Z^{-1} *dans la définition de* ρ. *L'opérateur densité est alors de trace* **1**. *La définition donnée ici fait ressortir davantage l'analogie avec les formules pour le cas classique.*
(ii) ρ *est un opérateur dans l'espace d'Hilbert, comme le sont aussi* A, B, $\mathcal{H}$... *mais qui* **dépend a priori du temps**.

(iii) La "collection d'états purs" dont on est parti est appelée aussi un **mélange statistique** *d'états purs. On pourrait être tenté de parler d'un "ensemble" d'états purs. Cependant c'est l'opérateur densité qui est le plus proche de la notion d'ensemble en mécanique statistique classique. C'est lui qui détermine toutes les moyennes de grandeurs physiques observables.*

Comment est-ce que ρ dépend du temps ? On a :

$$\rho_{m,n}(t) = \sum_k p_k c_n^k(t)^* c_m^k(t)$$

et on se rappelle que l'évolution en temps des $c_m(t)$ est donnée par

$$i\hbar \frac{dc_m^k(t)}{dt} = \sum_{n'=0}^{\infty} H_{m,n'} c_{n'}^k(t)$$

On trouve donc en utilisant l'hermiticité de H :

$$i\hbar \frac{d}{dt}\rho_{m,n}(t) = \sum_{n'=0}^{\infty} \left(H_{m,n'}\rho_{n',n}(t) - \rho_{m,n'}(t)H_{n',n}\right)$$

c'est à dire, en notant $[A, B]$ le **commutateur** des opérateurs $A,\ B$:

$$i\hbar \frac{d\rho}{dt} = [\mathcal{H}, \rho] \qquad (9.9)$$

qui est le pendant quantique de l'équation de Liouville

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{\mathcal{H}, \rho\}$$

(crochet de Poisson de ρ et $\mathcal{H}$)

Exercice : Écrire un opérateur densité qui décrit un état pur.

Remarque 9.2.4 $\mathbf{Tr}\rho$ *est un réel positif* **indépendant de la base choisie pour l'évaluer**, *et de même bien sûr* $\mathbf{Tr}(\rho B)$ *est indépendant de la base (mais pas nécessairement positif).*

9.3 Les opérateurs densité stationnaires

Ils sont solutions de

$$i\hbar \frac{d\rho}{dt} = [\mathcal{H}, \rho] = 0$$

Une condition suffisante est que $\boldsymbol{\rho}$ soit une fonction de $\boldsymbol{\mathcal{H}}$: $\boldsymbol{\rho = f(\mathcal{H})}$. $\boldsymbol{\rho}$ est alors diagonal dans la base des fonctions propres de $\boldsymbol{\mathcal{H}}$. Notons $\boldsymbol{\psi_n}$ et $\boldsymbol{E_n}$ les états propres et valeurs propres de $\boldsymbol{\mathcal{H}}$:

$$\boldsymbol{\mathcal{H}\psi_n = E_n\psi_n}$$

En les utilisant pour base, on trouve

$$\boldsymbol{Z = \mathrm{Tr}\rho = \sum_{n=0}^{\infty}\langle\psi_n \mid \rho\psi_n\rangle = \sum_n \rho_{n,n}}$$

$$\boldsymbol{\langle B\rangle = \frac{\mathrm{Tr}(\rho \cdot B)}{\mathrm{Tr}\rho} = \frac{\sum_n \rho_{n,n}\langle\psi_n \mid B\psi_n\rangle}{\sum_n \rho_{n,n}}}$$

Interprétation :

En équilibre thermique, la moyenne d'une observable $\boldsymbol{B}$ s'obtient :

(1) En calculant sa valeur moyenne (quantique) dans les états propres du hamiltonien

(2) En moyennant le résultat avec le poids $\boldsymbol{\rho_{n,n}}$ sur tous les états propres.

Un choix différent de la fonction $\boldsymbol{f}$ conduit à différents opérateurs densité, donc à un ensemble différent de poids $\boldsymbol{\rho_{n,n}}$. Les $\boldsymbol{\rho_{n,n}}$ sont les analogues des "ensembles statistiques classiques".

Les ensembles stationnaires quantiques

- $\boldsymbol{\rho_{n,m} = \begin{cases} \delta_{m,n} \text{ si } E_m \in (E_n, E_n + \delta E) & \text{ensemble microcanonique} \\ 0 \quad \text{sinon} \end{cases}}$

- $\boldsymbol{\rho_{n,m} = \delta_{n,m} e^{-\beta E_n}}$ ensemble canonique

L'ensemble canonique revient donc à choisir pour opérateur densité

$$\boldsymbol{\rho = e^{-\beta\mathcal{H}}}$$

On aura donc

$$\boldsymbol{Z_c = \mathrm{Tr}\left(e^{-\beta\mathcal{H}}\right)}$$

$$\boldsymbol{F_c = -k_B T \log \mathrm{Tr}\left(e^{-\beta\mathcal{H}}\right)}$$

- ensemble grand-canonique :

Comme en mécanique statistique classique, il faut **sommer** sur des systèmes à nombre de particules $\boldsymbol{N}$ variant de $\boldsymbol{0}$ à $\boldsymbol{\infty}$. Pour cela on dénote $\boldsymbol{\mathcal{H}_N}$ l'hamiltonien à $\boldsymbol{N}$ corps donné par (9.2).

Fonction de partition grand-canonique :

$$\boldsymbol{Z_g(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_c(N, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \mathrm{Tr}\left(e^{-\beta\mathcal{H}_N}\right)} \tag{9.10}$$

Chapitre 10

LES GAZ PARFAITS QUANTIQUES

Un gaz parfait est un système de particules **sans interaction**.

Remarque : (sans rapport avec la mécanique quantique)
Un gaz parfait qui n'est pas à l'équilibre ne peut jamais l'atteindre (l'équilibration étant due à l'échange d'énergie et de quantité de mouvement lors des chocs entre particules).
Les gaz parfaits n'existent pas : il y a toujours des interactions même faibles, qui garantissent qu'il y aura équilibration.

10.1 L'hamiltonien du gaz parfait et ses fonctions propres

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}\sum_{j=1}^{N} \vec{p}_j^{\,2}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{j=1}^{N}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_j^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_j^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_j^2}\right) = \sum_{j=1}^{N}\mathcal{H}_j$$

$\mathcal{H}_j$ est (à un facteur près) le Laplacien sur les trois coordonnées de la position $\vec{r}_j$: (x_j, y_j, z_j) de la $j$ème particule.
On suppose que les particules se trouvent dans une boite cubique de volume $V = L^3$. On prend des conditions aux limites périodiques, c'est à dire que l'on identifie les positions $\vec{r}$ et $\vec{r} + L(m_1, m_2, m_3)$ pour tous les entiers m_1, m_2, m_3. $L > 0$ est la "taille de la boite".

$\mathcal{H}$ est une somme sur j d'opérateurs à une particule $\mathcal{H}_j$. Les fonctions propres de $\mathcal{H}_j$ sont

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}_j) = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_j}$$

avec les valeurs propres correspondantes

$$E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$$

où le vecteur d'onde $\vec{k}$ est **quantifié** c'est à dire prend les valeurs

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L}\vec{n} \text{ avec } \vec{n} = (n_1, n_2, n_3) \tag{10.1}$$

les n_1, n_2, n_3 étant des entiers relatifs arbitraires.

Exercice : Vérifier que les **états à une particule** $\psi_{\vec{k}}$ sont orthonormés.

Remarque 10.1.1 *Grâce à la propriété de* **conditions aux bords périodiques** *on est dans une situation de "confinement" qui assure que le spectre de $\mathcal{H}_j$ et donc de $\mathcal{H}$ est bien discret. (voir Remarque 9.1.1)*

Notation :

$$k^N = (\vec{k}_1, \vec{k}_2, ..., \vec{k}_N) \in \left(\frac{2\pi}{L}\right)\mathbb{Z}^{3N}$$

$$r^N = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N) \in \mathbb{R}^{3N}$$

$$\sigma^N = (\sigma_1, \sigma_2, ..., \sigma_N)$$

où on désigne par σ_j le **spin** de la $j$ème particule.

Valeurs propres et états propres de $\mathcal{H}$:

$$\Psi_{k^N}(r^N) = \psi_{\vec{k}_1}(\vec{r}_1)\psi_{\vec{k}_2}(\vec{r}_2)...\psi_{\vec{k}_N}(\vec{r}_N) \tag{10.2}$$

$$E_{k^N} = E_{\vec{k}_1} + E_{\vec{k}_2} + ... + E_{\vec{k}_N}$$

les $\vec{k}_1, \vec{k}_2, ..., \vec{k}_N$ sont tous de la forme (10.1) mais sont arbitraires. En particulier ils ne sont pas nécessairement tous différents (ils peuvent même être tous égaux).

Bien que chaque fonction d'onde du type (10.2) soit mathématiquement fonction propre de $\mathcal{H}$, elles ne sont pas toutes admises pour la description de systèmes physiques. On appelle

$\boldsymbol{\sigma}$ le spin d'une particule, et on note $(\vec{\boldsymbol{k}}, \boldsymbol{\sigma})$ son état quantique. Pour une particule dite "de spin $\boldsymbol{S}$", $\boldsymbol{\sigma}$ peut prendre les $\boldsymbol{2S+1}$ valeurs

$$-\boldsymbol{S}, -\boldsymbol{S}+\boldsymbol{1}, ...\boldsymbol{S}-\boldsymbol{1}, \boldsymbol{S}$$

Puisque chaque niveau d'énergie à une particule $\boldsymbol{E}_{\vec{\boldsymbol{k}}}$ ne dépend que de $\vec{\boldsymbol{k}}$ et pas de $\boldsymbol{\sigma}$, chaque état à une particule a une dégénerescence égale à $\boldsymbol{2S+1}$.
Deux cas alors se présentent :

- **Bosons :** Le spin $\boldsymbol{S}$ est **entier**

Dans ce cas parmi toutes les fonctions propres de $\boldsymbol{\mathcal{H}}$ mathématiquement possibles, seules sont admises les **combinaisons linéaires symétrisées**. Soit $\boldsymbol{P}$ une permutation des indices $\boldsymbol{j} \in \boldsymbol{\{1, 2, ..., N\}}$. La **fonction propre bosonique** est

$$\boldsymbol{\Psi}^{B}_{\boldsymbol{k}^N, \boldsymbol{\sigma}^N}(\boldsymbol{r}^N) = \sum_{\boldsymbol{P}} \boldsymbol{\psi}_{\vec{\boldsymbol{k}}_1, \boldsymbol{\sigma}_1}(\vec{\boldsymbol{r}}_{\boldsymbol{P}(1)}) \boldsymbol{\psi}_{\vec{\boldsymbol{k}}_2, \boldsymbol{\sigma}_2}(\vec{\boldsymbol{r}}_{\boldsymbol{P}(2)}) ... \boldsymbol{\psi}_{\vec{\boldsymbol{k}}_N, \boldsymbol{\sigma}_N}(\vec{\boldsymbol{r}}_{\boldsymbol{P}(N)})$$

(à un facteur de normalisation près qui dans cette discussion est sans importance). L'indice $\boldsymbol{k}^N, \boldsymbol{\sigma}^N$ désigne une collection de nombres quantiques $(\vec{\boldsymbol{k}}_{\boldsymbol{j}}, \boldsymbol{\sigma}_{\boldsymbol{j}})$ parmi lesquels il peut y avoir des identiques. Une permutation des indices $\boldsymbol{j}$ correspondants ne conduit pas à un nouvel état. On dit que les particules obéissent à la **statistique de Bose-Einstein**.

- **Fermions :** Le spin $\boldsymbol{S}$ est **demi-entier**

Seules sont admises les **combinaisons liméaires antisymétrisées**.

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\Psi}_{\boldsymbol{k}^N, \boldsymbol{\sigma}^N}(\boldsymbol{r}^N) &= \sum_{\boldsymbol{P}} (-\boldsymbol{1})^{\boldsymbol{\Sigma}(\boldsymbol{P})} \boldsymbol{\psi}_{\vec{\boldsymbol{k}}_1, \boldsymbol{\sigma}_1}(\vec{\boldsymbol{r}}_{\boldsymbol{P}(1)}) \boldsymbol{\psi}_{\vec{\boldsymbol{k}}_2, \boldsymbol{\sigma}_2}(\vec{\boldsymbol{r}}_{\boldsymbol{P}(2)}) ... \boldsymbol{\psi}_{\vec{\boldsymbol{k}}_N, \boldsymbol{\sigma}_N}(\vec{\boldsymbol{r}}_{\boldsymbol{P}(N)}) \\ &= \begin{vmatrix} \boldsymbol{\psi}_{\vec{\boldsymbol{k}}_1, \boldsymbol{\sigma}_1}(\vec{\boldsymbol{r}}_1) & . & . & . & \boldsymbol{\psi}_{\vec{\boldsymbol{k}}_N, \boldsymbol{\sigma}_N}(\vec{\boldsymbol{r}}_1) \\ \boldsymbol{\psi}_{\vec{\boldsymbol{k}}_1, \boldsymbol{\sigma}_1}(\vec{\boldsymbol{r}}_2) & . & . & . & \boldsymbol{\psi}_{\vec{\boldsymbol{k}}_N, \boldsymbol{\sigma}_n}(\vec{\boldsymbol{r}}_2) \\ . & & . & . & . \\ \boldsymbol{\psi}_{\vec{\boldsymbol{k}}_1, \boldsymbol{\sigma}_1}(\vec{\boldsymbol{r}}_N) & . & . & . & \boldsymbol{\psi}_{\vec{\boldsymbol{k}}_N, \boldsymbol{\sigma}_N}(\vec{\boldsymbol{r}}_N) \end{vmatrix} \end{aligned} \tag{10.3}$$

$\boldsymbol{\Sigma(P)}$ est le nombre d'inversions de la permutation $\boldsymbol{P}$. $\boldsymbol{(-1)^{\Sigma(P)}}$ est la "signature de la permutation $\boldsymbol{P}$".
(10.3) est le déterminant d'une matrice (complexe) $\boldsymbol{N \times N}$, appelé **déterminant de Slater**. Il est clair que l'expression ci-dessus est non nulle seulement si dans la collection $(\boldsymbol{k}^N, \boldsymbol{\sigma}^N)$ n'apparaisent pas de paires identiques $(\vec{\boldsymbol{k}}_{\boldsymbol{j}}, \boldsymbol{\sigma}_{\boldsymbol{j}})$ (car alors le déterminant ci-dessus aurait 2 colonnes identiques). C'est le **principe d'exclusion de Pauli :** dans une collection de fermions, deux particules ne peuvent pas être dans le même état quantique. On dit que les particules obéissent à la **statistique de Fermi-Dirac**.

10.2 Caractérisation à l'aide des nombres d'occupation

Pour chaque particule quantique, $\vec{k}$ vit sur un réseau cubique de maille $2\pi/L$. Chaque point de ce réseau représente $2S+1$ états. On peut caractériser un microétat d'un système de N particules quantiques

- soit par la donnée de tous les $(\vec{k}_j, \sigma_j),\ j = 1, 2, ..., N$
- soit en spécifiant pour **chaque** $(\vec{k}, \sigma)$ le nombre $n_{\vec{k},\sigma}$ de particules dans le système se trouvant dans l'état quantique correspondant ; on appelle $n_{\vec{k},\sigma}$ un **nombre d'occupation**.

Dans ce dernier cas, il faut donc donner une liste **infinie** de nombres d'occupation, qui sera telle que

$$\sum_{\vec{k},\sigma} n_{\vec{k},\sigma} = N$$

Clairement pour la statistique de Bose-Einstein, $n_{\vec{k},\sigma}$ peut prendre n'importe quelle valeur entière, alors que pour la statistique de Fermi-Dirac, $n_{\vec{k},\sigma}$ ne peut valoir que **0** ou **1**.

Remarque importante :
On rencontre souvent en physique quantique de systèmes à N corps de particules indépendantes mais qui ne constituent pas un gaz parfait.

Exemples :
(1) N particules identiques dans un potentiel extérieur. Dans ce cas, on rajoute au hamiltonien (9.2) un potentiel $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N)$ qui "remplace" le confinement introduit par les conditions aux limites périodiques.
(2) N particules sans interaction mais dans un potentiel différent (par exemple N oscillateurs harmoniques).
(3) N particules couplées, dont l'hamiltonien, après diagonalisation, prend la forme d'hamiltoniens de particules indépendantes (appelés **quasiparticules**).

Qu'est ce qui change dans ce cas ? Les seules choses à changer sont :

(i) l'étiquette $(\vec{k}, \sigma)$ d'une fonction propre à une particule est remplacée par un nombre quantique plus général noté i.

(ii) Les ondes planes sont remplacées par des fonctions d'onde plus générales $\psi_i(\vec{r})$, ce qui sera sans répercution sur la thermodynamique.

(iii) l'expression de l'énergie propre individuelle $\hbar^2\vec{k}^2/2m$ qui est caractéristique des particules libres est remplacée par E_i.

10.3 Calcul de la fonction de partition d'un système quantique de particules indépendantes

Les formules sont les suivantes :

$$Z_c(N,V,T) = \sum_{(k^N,\sigma^N)}^{*} \exp(-\beta E_{k^N,\sigma^N})$$

où l'astérique dans la somme signifie qu'on tient compte de la statistique liée au spin, soit celle de Bose-Einstein, soit celle de Fermi-Dirac.

$$E_{k^N,\sigma^N} = \sum_{j=1}^{N} E_{\vec{k}_j,\sigma_j} = \sum_{\vec{k},\sigma} n_{\vec{k},\sigma} E_{\vec{k},\sigma}$$

On a donc

$$Z_c(N,V,T) = \sum_{\{n_{\vec{k},\sigma}:\sum n_{\vec{k},\sigma}=N\}}^{*} \exp\left(-\beta \sum_{\vec{k}',\sigma'} n_{\vec{k}',\sigma'} E_{\vec{k}',\sigma'}\right) = \sum_{n_{\vec{k},\sigma}}^{*N} \exp\left(-\beta \sum_{\vec{k}',\sigma'} n_{\vec{k}',\sigma'} E_{\vec{k}',\sigma'}\right)$$

où $*N$ signifie la double restriction à la statistique de BE ou FD, et au nombre total de particules égal à N. Cette restriction $\sum_{\vec{k},\sigma} n_{\vec{k}\sigma} = N$ est mal commode. Pour l'enlever, on passe à la **fonction de partition grand-canonique :**

$$Z_g(\mu,V,T) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_c(N,V,T)$$

$$= \sum_{n_{\vec{k},\sigma}}^{*} \exp\left(\beta \sum_{\vec{k}',\sigma'} (\mu - E_{\vec{k}',\sigma'}) n_{\vec{k}',\sigma'}\right)$$

$$= \prod_{\vec{k},\sigma} \left[\sum_{n_{\vec{k},\sigma}}^{*} \exp\left(\beta(\mu - E_{\vec{k},\sigma}) n_{\vec{k},\sigma}\right)\right]$$

Remarque 10.3.1 *Un exemple plus simple de l'opération mathématique effectuée est le suivant :*
Soient $a < 0$ *et* $b < 0$

$$\sum_{n,m\in\mathbb{N}} \exp(an + bm) = \left(\sum_{n\in\mathbb{N}} e^{an}\right)\left(\sum_{m\in\mathbb{N}} e^{bm}\right)$$

que l'on vérifiera à titre d'exercice.

Il est nécessaire maintenant de préciser si les particules sont des bosons (statistique de BE), ou des fermions (statistique de FD).

- **Bosons :**

$$\sum_{n_{\vec{k}\sigma}\in\mathbb{N}} \exp\left(\beta(\mu - E_{\vec{k},\sigma})n_{\vec{k},\sigma}\right) = \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - E_{\vec{k},\sigma})}}$$

d'où

$$Z_g^{BE}(\mu, V, T) = \prod_{\vec{k}\sigma} \left[1 - e^{\beta(\mu - E_{\vec{k},\sigma})}\right]^{-1}$$

- **Fermions :**

$$\sum_{n_{\vec{k},\sigma}=0,1} \exp\left(\beta(\mu - E_{\vec{k},\sigma})n_{\vec{k},\sigma}\right) = 1 + e^{\beta(\mu - E_{\vec{k},\sigma})}$$

d'où

$$Z_g^{FD}(\mu, V, T) = \prod_{\vec{k}\sigma} \left[1 + e^{\beta(\mu - E_{\vec{k},\sigma})}\right]$$

On prend le logarithme, et on se limite au cas où $E_{\vec{k},\sigma} \equiv E_{\vec{k}}$ ne dépend que de k :

$$\log Z_g^{BE,FD}(\mu, V, T) = \mp G \sum_{\vec{k}} \log\left[1 \mp e^{\beta(\mu - E_{\vec{k}})}\right] \tag{10.4}$$

où $G \equiv 2S + 1$

Un état quantique individuel "occupe" en moyenne un "volume de l'espace de phase" égal à $(2\pi\hbar)^3$. Comme le volume accessible dans l'espace des positions est égal à V, cela veut dire que $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ est quantifié à l'intérieur de cellules élémentaires de plus en plus petites de taille tridimensionnelle

$$\frac{(2\pi\hbar)^3}{V}$$

donc pour V grand, ces états constituent "presque" un continuum, et la somme sur $\vec{k}$ (se rappeler que $\vec{k} = \vec{p}/\hbar$) peut être remplacée par une intégrale :

$$\sum_{\vec{k}} ... \to \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{k} \; ...$$

Pour le gaz parfait, on trouve :

$$\log Z_g^{BE,FD}(\mu, V, T) = \mp G \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \; \log\left(1 \mp e^{\beta\mu - \beta\hbar^2\vec{k}^2/2m}\right) \tag{10.5}$$

On utilise la formule de Taylor :

$$\mp \log(1 \mp e^x) = \sum_{l=1}^{\infty} (\pm 1)^{l-1} \frac{e^{lx}}{l}, \qquad x < 0 \tag{10.6}$$

Pour $\mu < 0$ il vient

$$\log Z_g^{BE,FD}(\mu, V, T) = G \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{l=1}^{\infty} (\pm 1)^{l-1} \frac{e^{\beta \mu l}}{l} \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{k} \, \exp\left(-\frac{\beta l \hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \right) \tag{10.7}$$

Utilisant la variable radiale $|\vec{k}| = k$ et notant que lorsque l'intégrand ne dépend que de $|\vec{k}|$ on peut remplacer $d\vec{k}$ par $4\pi k^2 dk$:

$$\log Z_g^{BE,FD}(\mu, V, T) = \frac{GV}{2\pi^2} \sum_{l=1}^{\infty} (\pm 1)^{l-1} \frac{e^{\beta \mu l}}{l} \int_0^{\infty} k^2 \, dk \exp\left(-\frac{\beta l \hbar^2 k^2}{2m} \right)$$

$$= \frac{GV}{2\pi^2} \sum_{l=1}^{\infty} (\pm 1)^{l-1} \frac{e^{\beta \mu l}}{l} \left(\frac{2m}{\beta l \hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} x^2 \, dx e^{-x^2}$$

On utilise

$$\int_0^{\infty} x^2 \, dx e^{-x^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{4}$$

Il vient

$$\log Z_g^{BE,FD}(\mu, V, T) = GV \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(\pm 1)^{l-1}}{l} e^{\beta \mu l} \left(\frac{2m\pi}{\beta l h^2} \right)^{3/2} = G \frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} (\pm 1)^{l-1} \frac{e^{\beta \mu l}}{l^{5/2}}$$

où on a posé

$$\lambda \equiv \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

Thermodynamique :

Comme $\log Z_g$ est linéaire en V, on a :

$$\log Z_g = \beta p V$$

où p est la pression. On a donc

$$p^{BE,FD}(\mu, V, T) = G \frac{k_B T}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} (\pm 1)^{l-1} \frac{e^{\beta \mu l}}{l^{5/2}} \tag{10.8}$$

Noter qu'en fait p ne dépend que des variables intensives μ, T. La densité moyenne :

$$n \equiv \frac{\langle N \rangle_g}{V} = \left(\frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_{V,T} \tag{10.9}$$

satisfait donc

$$n = \frac{G}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} (\pm 1)^{l-1} \frac{e^{\beta \mu l}}{l^{3/2}} \tag{10.10}$$

En éliminant μ entre (10.8) et (10.10) on peut trouver l 'équation d'état du gaz parfait quantique. Rendons cette élimination explicite dans le cas où n est petit ($V \to \infty$). On a un développement limité

$$e^{\beta \mu} = a_1 n + a_2 n^2 + a_3 n^3 + ...$$

Substituant dans (10.10), on obtient :

$$n \simeq \frac{G}{\lambda^3} \left(a_1 n + a_2 n^2 \pm \frac{a_1^2 n^2}{2^{3/2}} \right)$$

D'où

$$a_1 = \frac{\lambda^3}{G}, \quad a_2 = \mp \frac{a_1^2}{2^{3/2}}$$

Par suite

$$p^{BE,FD} = \frac{G k_B T}{\lambda^3} \left(\frac{\lambda^3}{G} n \mp n^2 \frac{\lambda^6}{G^2 2^{3/2}} \pm n^2 \frac{\lambda^6}{G^2 2^{5/2}} \right) = n k_B T \left(1 \mp \frac{\lambda^3 n}{G} \left(\frac{1}{2^{3/2}} - \frac{1}{2^{5/2}} \right) \right)$$

$$p^{BE,FD} = n k_B T \left[1 \mp 2^{-5/2} \frac{\lambda^3 n}{G} + ... \right] \tag{10.11}$$

$$= n k_B T \left[1 \mp 0.1768 \frac{\lambda^3 n}{G} + ... \right]$$

On notera que $n\lambda^3$ est bien une quantité sans dimension de même que G.

Exercice : Trouver les ordres supérieurs, en particulier a_3, et que la correction d'ordre n^2 à (10.11) est (pour FD comme pour BE)

$$-0.0033 \left(\frac{\lambda^3 n}{G} \right)^2$$

Solution :

On doit avoir pour $n \to 0$

$$n = \frac{G}{\lambda^3} \left\{ a_1 n + a_2 n^2 + a_3 n^3 \pm \frac{1}{2^{3/2}} (a_1 n + a_2 n^2)^2 + \frac{1}{3^{3/2}} (a_1 n)^3 + ... \right\}$$

d'où

$$a_1 = \frac{\lambda^3}{G}, \quad a_2 = \mp \frac{a_1^2}{2^{3/2}}$$

$$a_3 = \mp\frac{2}{2^{3/2}}a_1a_2 - \frac{a_1^3}{3^{3/2}} = a_1^3\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{\sqrt{27}}\right)$$

Or

$$p = \frac{Gk_BT}{\lambda^3}\left(a_1n + a_2n^2 + a_3n^3 \pm \frac{1}{2^{5/2}}(a_1n + a_2n^2)^2 + \frac{1}{3^{5/2}}a_1^3n^3 + ...\right)$$

En reportant les valeurs ci-dessus de $a_1,\ a_2,\ a_3$, il vient

$$p = nk_BT\left(1 \mp 2^{-5/2}\frac{n\lambda^3}{G} + (\frac{1}{8} - \frac{2}{3^{5/2}})(\frac{n\lambda^3}{G})^2 + ...\right)$$

Remarque 10.3.2 *(i) Les effets quantiques sont petits tant que* $n\lambda^3 \ll 1$*. La particule exhibe un comportement quantique à l'échelle spatiale* λ*. Si cette dernière est petite devant la dimension spatiale* $d \equiv n^{-1/3}$ *accessible à une particule, alors le gaz quantique est bien approximé par le gaz parfait classique. Par contre les effets quantiques deviennent significatifs quand* $\lambda > d$ *ou* $\simeq d$*.*
(ii) Le signe $\pm$ *dans (10.11) correspond à BE/FD. Les fermions se "repoussent" à cause du principe de Pauli, donc la pression quantique est augmentée par rapport à l'expression classique. par contre pour les bosons, la pression est plus faible que la pression classique.*
(iii) Les effets quantiques sont donc significatifs lorsque :
- la température est faible (quelques degrés Kelvin)
- la densité est forte (liquide, solide)
- les particules sont légères (électrons, Hélium)
(iv)Par contre les effets quantiques sont négligeables quand $G \to \infty$
Si les effets quantiques sont très importants, on parle d'un système quantique **fortement dégénéré***. Le développement (10.11) est pour des* **systèmes quantiques faiblement dégénérés**.

10.4 Moyenne des nombres d'occupation

On a :

$$Z_g(\mu, V, T) = \sum_{\{n_{\vec{k},\sigma}\}} \exp\left(\beta\sum_{\vec{k}',\sigma'}(\mu - E_{\vec{k}',\sigma'})n_{\vec{k}',\sigma'}\right)$$

et par suite, le **nombre moyen de particules** est :

$$\langle N\rangle_g = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \log Z_g}{\partial \mu}$$

Une question plus fine concerne le **nombre moyen de particules dans un niveau $(\vec{k}_0, \sigma_0)$ donné**. Il est donné par

$$\langle n_{\vec{k}_0,\sigma_0}\rangle \equiv \frac{1}{Z_g}\sum_{\{n_{\vec{k},\sigma}\}} n_{\vec{k}_0,\sigma_0}\exp\left(\beta\sum_{\vec{k}',\sigma'}(\mu - E_{\vec{k}',\sigma'})n_{\vec{k}',\sigma'}\right) \tag{10.12}$$

$$= -\frac{\partial \log Z_g}{\partial \beta E_{k_0,\sigma_0}}$$

On en déduit :

Les moyennes de nombre d'occupation pour les statistiques de Bose-Einstein et Fermi-Dirac sont

$$\langle n_{\vec{k},\sigma}\rangle^{BE,FD} = \frac{e^{\beta(\mu - E_{\vec{k},\sigma})}}{1 \mp e^{\beta(\mu - E_{\vec{k},\sigma})}} \tag{10.13}$$

Limite classique : On rappelle que $\mu < 0$. D'après (10.10), on a

$$e^{\beta\mu} = G^{-1} n\lambda^3 + ...$$

donc dans la limite classique ($n\lambda^3 \ll 1$) on a aussi $e^{\beta\mu} \ll 1$. On obtient alors que (10.13) tend vers la distribution de Maxwell.

Remarque 10.4.1 *La densité totale des particules est donnée par*

$$n = \frac{1}{V}\sum_{\vec{k},\sigma}\langle n_{\vec{k},\sigma}\rangle^{BE,FD} = \frac{G}{8\pi^3}\int_{\mathbb{R}^3} d\vec{k}\frac{e^{\beta(\mu - E_{\vec{k}})}}{1 \mp e^{\beta(\mu - E_{\vec{k}})}} \tag{10.14}$$

Exercice : Montrer que l'on obtient (10.14) en dérivant (10.5) par rapport à μ et en divisant par βV . On rappelle que $E_{\vec{k}} \equiv E_{\vec{k},\sigma} = \hbar^2\vec{k}^2/2m$ et que

$$N_g = k_B T\frac{\partial \log Z_g}{\partial \mu}$$

Chapitre 11

GAZ DE FERMIONS INDÉPENDANTS

11.1 Introduction

On considère un gaz de fermions fortement dégénéré à basse température.
(1) Quel est l'état fondamental ?
(2) Quand est-ce que la température peut être considérée comme basse ?

Des exemples sont :
- le "gaz" des électrons de conduction dans un métal
- l' He^3 liquide
- les électrons dans un atome

Électrons dans un métal :
Les électrons ont un spin $\mathbf{1/2}$. Ce sont donc des fermions.
Soit $\boldsymbol{l}$ la maille d'un réseau cristallin. Elle est typiquement de l'ordre de 3 Angström. D'où

$$\boldsymbol{n \approx l^{-3} \approx 4 \times 10^{28} \mathrm{m}^{-3}}$$

De plus, on a en unités du Système International :

$$\boldsymbol{m = 9 \times 10^{-31} \mathrm{kg}}$$

$$\boldsymbol{k_B = 1.4 \times 10^{-23} \mathrm{JK}^{-1}}$$

$$\boldsymbol{h = 6.6 \times 10^{-34} \mathrm{Js}}$$

On suppose maintenant qu'on est à "température ambiante" :

$$\boldsymbol{T = 300^{\circ} \mathrm{K}}$$

On a donc

$$\boldsymbol{\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \approx 5 \times 10^{-9}\text{m}}$$

et par suite

$$\boldsymbol{n\lambda^3 = 4 \times 125 \times 10^{28-27} = 6000}$$

Pour que $\boldsymbol{n\lambda^3 \ll 1}$ il faudrait que $\boldsymbol{\lambda^3}$ soit 10 000 fois plus petit, donc $\boldsymbol{\lambda}$ 20 fois plus petit, donc $\boldsymbol{T \approx 120\ 000}$°K. La température ambiante est donc une "très basse température" pour les électrons dans un métal. Les états des $\boldsymbol{N}$ électrons dans un métal qui vont compter dans un ensemble canonique seront ceux qui sont très près de l'état fondamental.

11.2 Caractérisation de l'état fondamental

On considère un gaz de $\boldsymbol{N}$ électrons libres et indépendants, dans un cube $\boldsymbol{B}$ de volume $\boldsymbol{V = L^3}$. Donc

$$\boldsymbol{E_{\vec{k},\sigma} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}, \qquad \vec{k} = \frac{2\pi}{L}\vec{n}, \quad \vec{n} = (n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{Z}^3}$$

11.2.1 Raisonnement direct

Chaque vecteur d'onde $\boldsymbol{\vec{k}}$ peut "héberger" deux électrons (fermions) : l'un avec un spin $\boldsymbol{\sigma = \frac{1}{2}}$, l'autre avec un spin $\boldsymbol{\sigma = -\frac{1}{2}}$.
Les surfaces d'énergie $\boldsymbol{E_{\vec{k}} =}$ cste dans l'espace des vecteurs d'onde $\boldsymbol{\vec{k}}$ sont des sphères. On rajoute successivement des électrons en commençant par les énergies les plus basses, pour minimiser l'énergie totale. Dans un volume donné $\boldsymbol{\Omega}$ de l'espace de phase $\boldsymbol{(\vec{r}, \vec{p})}$, on peut "loger" $\boldsymbol{\text{Vol}(\Omega)/h^3}$ états quantiques. $\boldsymbol{\Omega}$ est ici l'ensemble des points $\boldsymbol{(\vec{r}, \vec{p})}$ où

$$\boldsymbol{\vec{r} \in B, \quad \vec{p} \in S}$$

$\boldsymbol{S}$ est la sphère de rayon $\boldsymbol{p = \hbar k}$. On a donc

$$\text{Vol}(\Omega) = \boldsymbol{V\frac{4\pi p^3}{3}}$$

Comme chaque état quantique d'energie $\boldsymbol{E_{\vec{k}}}$ peut avoir deux configurations de spin possibles, le nombre total $\boldsymbol{N}$ d'électrons est donc donné par l'équation

$$\boldsymbol{N = 2\frac{V}{h^3}\frac{4}{3}\pi p^3 = \frac{k^3 V}{3\pi^2}}$$

La solution donne donc un vecteur d'onde maximal, appelé **vecteur d'onde de Fermi** :

$$\boldsymbol{k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}} \tag{11.1}$$

La surface (sphérique) $|\vec{k}| = k_F$ est appelée la **surface de Fermi**. L'électron "ajouté en dernier", c'est à dire dont l'énergie est la plus grande pour cet état fondamental à N électrons a une énergie appelée **énergie de Fermi** donnée par

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

Cette énergie définit par l'équation $E = k_B T$ une température caractéristique appelée **température de Fermi**

$$T_F = \frac{E_F}{k_B}$$

Exercice : Montrer que la condition $n\lambda^3 \approx 1$ correspond à $T \approx T_F$.
Solution :
À la température de Fermi on a

$$k_B T_F = \frac{h^2}{8m\pi^2}(3\pi^2 n)^{2/3}$$

d'où

$$3\pi^2 n = \left(\frac{\sqrt{8\pi^2 m k_B T_F}}{h}\right)^3 = \frac{(4\pi)^{3/2}}{\lambda^3}$$

donc

$$n\lambda^3 = \frac{(4\pi)^{3/2}}{3\pi^2} = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \simeq 1.5$$

On a donc pour l'état fondamental

$$n_{\vec{k},\sigma} = \begin{cases} 1 \text{ pour } |\vec{k}| \leq k_F \\ 0 \text{ pour } |\vec{k}| > k_F \end{cases} \tag{11.2}$$

11.2.2 Raisonnement sur la base des formules précédentes

Comme on est dans le cas de fermions, la formule (10.13) donne

$$\langle n_{\vec{k},\sigma} \rangle = \frac{1}{1 + e^{-\beta(\mu - E_{\vec{k}})}}$$

Quand $\boldsymbol{T \to 0}$ on trouve

$$\langle n_{\vec{k},\sigma}\rangle_{T=0} = \begin{cases} 1 & \text{si } E_{\vec{k}} < \mu \\ 0 & \text{si } E_{\vec{k}} > \mu \end{cases}$$

On se rappelle que $E_{\vec{k}} = \hbar^2\vec{k}^2/2m$. On a donc la caractérisation (11.2) avec

$$k_F \equiv \frac{\sqrt{2m\mu}}{\hbar}$$

La condition que doit remplir le potentiel chimique μ est que la densité totale donnée par (10.14) s'obtient quand tous les niveaux tels que $|\vec{k}| < k_F$ sont remplis, tandis que tous les niveaux tels que $|\vec{k}| > k_F$ sont vides :

$$n = \frac{1}{4\pi^3}\int_{|\vec{k}|<k_F} d\vec{k}\ \vec{k}^2 = \frac{1}{4\pi^3}4\pi\int_0^{k_F} k^2\, dk = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$$

qui est bien la formule (11.1) donnée dans la sous-section précédente.

Potentiel chimique à température nulle :

$$\mu(T=0,n) = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n)^{2/3} \tag{11.3}$$

Pression à température nulle : On utilise la relation

$$\log Z_g = \beta p V$$

$$p(T\to 0,n) \simeq \frac{k_B T}{V}\frac{V}{4\pi^3}\int_{|\vec{k}|<k_F} d\vec{k}\ \underbrace{\log\left(1+e^{\beta(E_F-\hbar^2k^2/2m)}\right)_{T\to 0}}_{\simeq \beta(E_F-\hbar^2k^2/2m)}$$

$$= \frac{1}{4\pi^3}\int_{|\vec{k}|<k_F} d\vec{k}\left(E_F - \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}\right) = \frac{1}{4\pi^3}\left[\frac{\hbar^2k_F^2}{2m}\frac{4}{3}\pi k_F^3 - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{4}{5}\pi k_F^5\right]$$

$$= \frac{1}{5}\frac{\hbar^2k_F^5}{3\pi^2 m} = \frac{2}{5}nE_F = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{5}\frac{\hbar^2}{2m}n^{5/3}$$

Donc même pour $T=0$, un gaz parfait de fermions exerce une pression, due aux vitesses non nulles des particules.

Exercice 1 : Montrer que l'énergie du fondamental E_0 est donnée par

$$E_0 = \frac{3}{5}NE_F$$

Solution :

$$\boldsymbol{E(T=0) = \sum_{\vec{k},\sigma} \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \langle n_{\vec{k},\sigma} \rangle |_{T=0} = \frac{VG\hbar^2}{8\pi^3 \cdot 2m} \int_{|\vec{k}| \leq k_F} d\vec{k}\vec{k}^2}$$

$$\boldsymbol{= \frac{V\hbar^2}{8\pi^3 m} 4\pi \int_0^{k_F} dk k^4 = \frac{V}{5m} E_F k_F^3}$$

Or on a

$$\boldsymbol{N(T=0) = \sum_{\vec{k},\sigma} \langle n_{\vec{k},\sigma} \rangle |_{T=0} = \frac{VG}{8\pi^3} \int_{|\vec{k}| \leq k_F} d\vec{k} = \frac{V}{\pi^2} \int_0^{k_F} k^2 dk = \frac{V k_F^3}{3\pi^2}}$$

d'où en éliminant $\boldsymbol{k_F^3}$, on trouve le résultat.

Exercice 2 : Montrer que l'on a, à température nulle :

$$\boldsymbol{pV = \frac{2}{3} E_0}$$

On verra que cette relation reste vraie aux températures non nulles.

Solution :

On a vu que

$$\boldsymbol{p = \frac{2}{5} n E_F}$$

et comme à température nulle on a :

$$\boldsymbol{E_F = \frac{5}{3} \frac{E_0}{N}}$$

il vient

$$\boldsymbol{p = \frac{2N}{5V} \frac{5E_0}{3N} = \frac{2E_0}{3V}}$$

11.3 Thermodynamique à très basse température

Application : Contribution des électrons à la chaleur spécifique d'un métal ; on se rappelle que la température ambiante est une "très basse température" pour les électrons d'un métal.

Méthode : Le système est encore proche de son état fondamental, donc on perturbe au voisinnage de celui-ci. **Quel est $\boldsymbol{C_V(N,V,T)}$ à basse température ?**

On a $\boldsymbol{C_V = \frac{dE}{dT}}$, donc il faut trouver $\boldsymbol{E(N,V,T)}$.

$$\boldsymbol{E(\mu,V,T) = \sum_{\vec{k},\sigma} \langle n_{\vec{k},\sigma}\rangle E_{\vec{k},\sigma} = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty d\eta\ \frac{\eta^{3/2}}{1+e^{\beta(\eta-\mu)}}} \tag{11.4}$$

où on a posé $\boldsymbol{\eta = E_{\vec{k},\sigma} = \hbar^2\vec{k}^2/2m}$ comme variable d'intégration. On calcule de même $\boldsymbol{N(\mu,V,T)}$:

$$\boldsymbol{N(\mu,V,T) = \sum_{\vec{k},\sigma} \langle n_{\vec{k},\sigma}\rangle = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty d\eta\ \frac{\eta^{1/2}}{1+e^{\beta(\eta-\mu)}}} \tag{11.5}$$

La statégie consiste à inverser (11.5) pour obtenir $\boldsymbol{\mu(N,V,T)}$ et à le reporter dans (11.4) ; cela se fait, à basse température, à l'aide d'un développement limité en $\boldsymbol{k_BT/E_F = T/T_F}$.

Remarque :

$$\boldsymbol{\left(\frac{E_F}{k_BT}\right)^{3/2} = \frac{3}{8}\sqrt{\pi}n_0\lambda^3}$$

donc $\boldsymbol{k_BT/E_F}$ est petit quand $\boldsymbol{n_0\lambda^3}$ est grand.

On calcule, pour

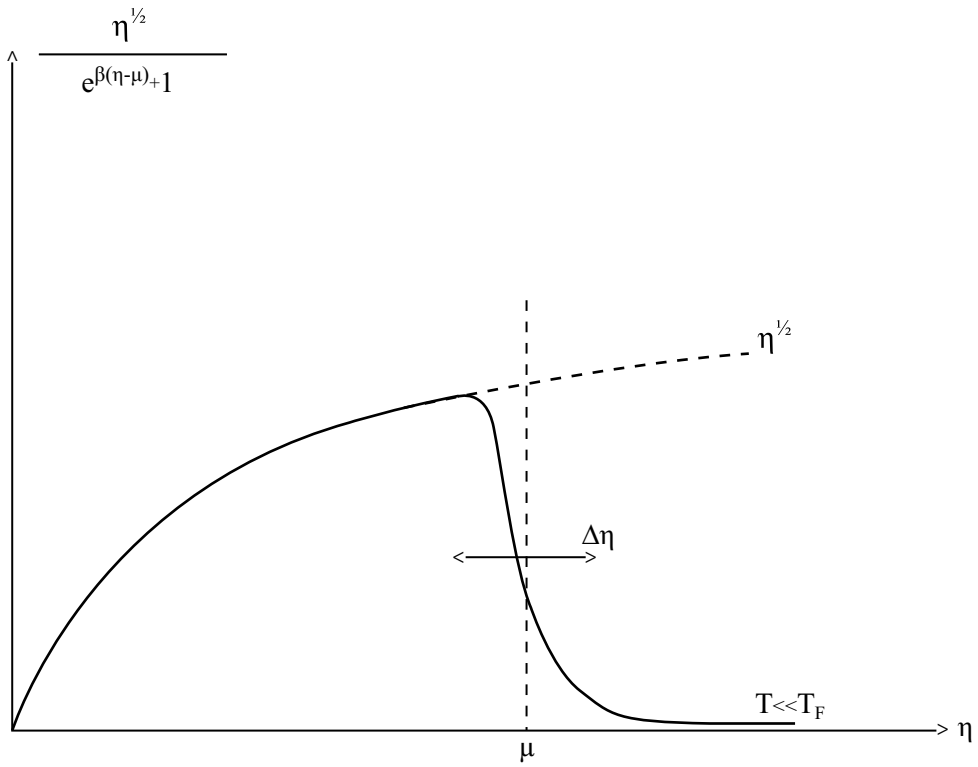
$$\boldsymbol{f(\eta) = \begin{cases} \eta^{1/2} \\ \eta^{3/2} \end{cases}}$$

l'intégrale

$$\boldsymbol{I = \int_0^\infty \frac{f(\eta)\,d\eta}{1+e^{\beta(\eta-\mu)}} = \int_0^\mu d\eta\ f(\eta) - \int_0^\mu \frac{f(\eta)\,d\eta}{1+e^{-\beta(\eta-\mu)}} + \int_\mu^\infty \frac{f(\eta)\,d\eta}{1+e^{\beta(\eta-\mu)}}} \tag{11.6}$$

On suppose que $\boldsymbol{\beta\mu \gg 1}$. Cette hypothèse doit être vérifiée a posteriori, puisque, bien que $\boldsymbol{\mu(T=0) = E_F}$ soit finie, $\boldsymbol{\mu(T)}$ est une fonction non encore connue de $\boldsymbol{T}$.
Dans le second terme du membre de droite de (11.6), on peut remplacer le borne inférieure de l'intégrale par $\boldsymbol{-\infty}$ à des contributions exponentiellement petites en $\boldsymbol{e^{\beta\mu}}$.
Deuxième terme : on pose $\boldsymbol{x = \mu - \eta}$
Troisième terme : on pose $\boldsymbol{x = \eta - \mu}$.
On a donc

$$\boldsymbol{I = \int_0^\mu d\eta\ f(\eta) + \int_0^\infty dx \frac{f(\mu+x) - f(\mu-x)}{e^{\beta x}+1}}$$



Les contributions principales à l'intégrale sur $\boldsymbol{x}$ proviennent de $\boldsymbol{x \leq 1/\beta \ll \mu}$, donc au premier ordre de la série de Taylor, on peut remplacer $\boldsymbol{f(\mu + x) - f(\mu - x)}$ par $\boldsymbol{2xf'(\mu)}$ dans l'intégrale. Sachant que

$$\int_0^\infty \frac{\boldsymbol{z\ dz}}{\boldsymbol{e^z + 1}} = \frac{\boldsymbol{\pi^2}}{\boldsymbol{12}}$$

on obtient :

$$\boldsymbol{I = \int_0^\mu d\eta\ f(\eta) + \frac{\pi^2}{6\beta^2} f'(\mu) + ...}$$

Pour calculer l'expression de $\boldsymbol{E(\mu, V, T)}$ (resp. $\boldsymbol{N(\mu, V, T)}$) quand $\boldsymbol{T \to 0}$, il suffit de prendre $\boldsymbol{f(\eta) = \eta^{3/2}}$ (resp. $\boldsymbol{f(\eta) = \eta^{1/2}}$). On trouve :

$$\boldsymbol{E(\mu, V, T) = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\left(\int_0^\mu \eta^{3/2} d\eta + \frac{3}{2}\mu^{1/2}\frac{\pi^2}{6\beta^2} + ...\right)}$$

$$\boldsymbol{= \frac{V}{10\pi^2 m}\frac{(2m\mu)^{5/2}}{\hbar^3}\left(1 + \frac{5}{2} \times \frac{\pi^2}{4\beta^2\mu^2} + ...\right)}$$

De même,

$$\boldsymbol{N(\mu, V, T) = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\left(\int_0^\mu \eta^{1/2} d\eta + \frac{\pi^2}{6\beta^2}\frac{1}{2\sqrt{\mu}} + ...\right)}$$

$$= \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\frac{2\mu^{3/2}}{3}\left(1+\frac{3}{4}\times\frac{\pi^2}{6\beta^2\mu^2}+...\right)$$

D'où

$$E(\mu,V,T) = \frac{V(2m\mu)^{5/2}}{10\pi^2 m\hbar^3}\left[1+\frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{k_BT}{\mu}\right)^2+...\right] \tag{11.7}$$

$$N(\mu,V,T) = \frac{V(2m\mu)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3}\left[1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{k_BT}{\mu}\right)^2+...\right] \tag{11.8}$$

L'équation (11.8) donne N en fonction de μ, ou inversement μ en fonction de N (ou de $n = N/V$) :

$$\mu(N,V,T) = \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n)^{2/3}}\left[1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{k_BT}{\mu}\right)^2+...\right]^{-2/3}$$

$$= \mu_0 \equiv \mu(T=0,n) \equiv E_F$$

ou

$$\mu(N,V,T) = \mu_0\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_BT}{\mu_0}\right)^2+...\right] \tag{11.9}$$

Il en résulte que

$$\beta\mu \simeq \beta\mu_0\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right]$$

et par suite

$$\beta\mu \simeq \frac{T_F}{T}\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right] \simeq \frac{T_F}{T}-\frac{\pi^2 T}{12T_F} \gg 1$$

comme on devait le vérifier.

La substitution de (11.9) dans (11.7) donne

$$E = \frac{V(2m\mu_0)^{5/2}}{10\pi^2 m\hbar^3}\left(1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_BT}{\mu_0}\right)^2+...\right)^{5/2}\left(1+\frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{k_BT}{\mu_0}\right)^2+...\right)$$

$$E(N,V,T) = \frac{3}{5}NE_F\left[1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{k_BT}{E_F}\right)^2+...\right]$$

où on a utilisé que $E_F = \mu_0$. On calcule de même la chaleur spécifique $C_V = \frac{dE}{dT}$ quand $T \to 0$.

Récapitulation :

On se souvient que l'énergie du fondamental à $T = 0$ est :

$$\boldsymbol{E_0 = \frac{3}{5} N E_F}$$

(cf Exercice 1)

Pour $\boldsymbol{T \to 0}$ on a :

$$\boldsymbol{\mu(N,V,T) \simeq \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_B T}{\mu_0}\right)^2\right]}$$

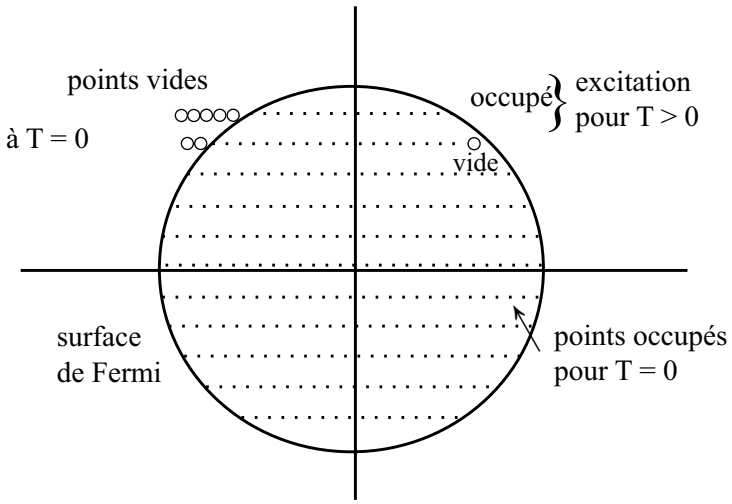
$$\boldsymbol{E(N,V,T) \simeq E_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^2\right]} \qquad (11.10)$$

$$\boldsymbol{C_V(N,V,T) \simeq \frac{\pi^2}{2}\frac{k_B T}{E_F} N k_B} \qquad (11.11)$$

Interprétation et commentaires :

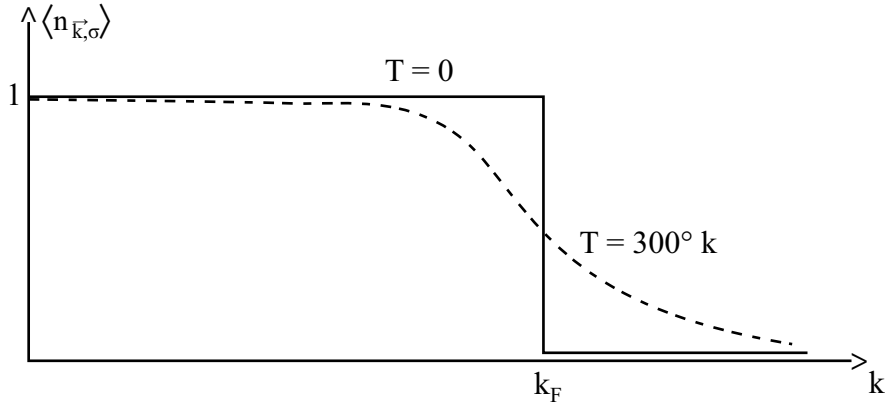
(1) $\boldsymbol{C_V(N,V,T)}$ se comporte linéairement en $\boldsymbol{T}$ pour $\boldsymbol{T \simeq 0}$.(Le résultat classique était $\boldsymbol{C_V = \frac{3}{2} N k_B}$). Pour les phonons d'un solide, on a $\boldsymbol{C_V \propto T^3}$ quand $\boldsymbol{T \to 0}$. Donc

$$\boldsymbol{C_V^{\text{total}} = C_V^{\text{el}} + C_V^{\text{ph}} \simeq AT + BT^3} \quad \text{quand } \boldsymbol{T \to 0}$$



(2) Interprétation :

Pour $\boldsymbol{T > 0}$ des "excitations" sont possibles : un électron juste à l'intérieur de la surface de Fermi va occuper un niveau à l'extérieur, laissant un "trou". La surface de Fermi devient légèrement diffuse.



Exercice : Déterminer l'ordre de grandeur de $\boldsymbol{\Delta k/k_F}$ pour un métal à **300°** K.
Solution : Pour $\boldsymbol{e^{\beta(\epsilon_k-\mu)} = 10^{-2}}$, on a

$$\boldsymbol{\langle n_{\vec{k},\sigma}\rangle \simeq 0.99}$$

Ceci a lieu pour

$$\boldsymbol{\beta\frac{\hbar^2}{m}\Delta k k_F \simeq -4.60 = \log 10^{-2}}$$

On a alors

$$\boldsymbol{\frac{\Delta k}{k_F} \simeq -\frac{2.3}{\beta\hbar^2 k_F^2/2m} \simeq 2.3\frac{T}{T_F}}$$

Or on a vu que $\boldsymbol{T_F}$ correspond approximativement à la condition $\boldsymbol{n\lambda^3 = 1}$. On trouve donc

$$\boldsymbol{T_F \simeq \frac{h^2 n^{2/3}}{2\pi m k_B} \simeq 6.5 \cdot 10^4}$$

Donc à $\boldsymbol{T = 300}$°K, on a

$$\boldsymbol{\frac{T}{T_F} \simeq 4.6 \cdot 10^{-3}}$$

ce qui donne pour $\boldsymbol{\Delta k/k_F}$:

$$\boldsymbol{\frac{\Delta k}{k_F} \simeq 10^{-2}}$$

11.4 Thermodynamique à température quelconque

On calcule le grand-potentiel $\boldsymbol{\Omega(\mu, V, T)}$:

$$\boldsymbol{\Omega(\mu, V, T) = -k_B T \log Z_g}$$

$$\boldsymbol{= -Gk_B T \sum_{\vec{k}} \log\left(1 + e^{\beta(\mu - E_{\vec{k},\sigma})}\right) \approx -\frac{GVk_B T}{8\pi^3}\int d\vec{k} \log\left(1 + e^{\beta(\mu - \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m})}\right)}$$

$$= -\frac{GVk_BT}{2\pi^2 m}\int_0^\infty k^2\, dk \log\left(1+e^{\beta(\mu-\frac{\hbar^2k^2}{2m})}\right)$$

On fait une intégration par parties, posant $dv = k^2\, dk$ et $u = \log\left(1+e^{\beta(\mu-\frac{\hbar^2k^2}{2m})}\right)$. Le terme tout intégré est nul. Il vient :

$$\Omega = -Gk_BTV\frac{\hbar^2\beta}{6m\pi^2}\int_0^\infty dk\, k^4\frac{e^{\beta(\mu-\frac{\hbar^2k^2}{2m})}}{1+e^{\beta(\mu-\frac{\hbar^2k^2}{2m})}} = -GV\frac{\hbar^2}{6m\pi^2}\int_0^\infty k^4\, dk\frac{1}{1+e^{-\beta(\mu-\frac{\hbar^2k^2}{2m})}}$$

On compare avec l'énergie :

$$E = \sum_{\vec{k},\sigma}\langle n_{\vec{k},\sigma}\rangle\frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m} \approx \frac{GV}{2\pi^2}\frac{\hbar^2}{2m}\int_0^\infty \frac{k^4\, dk}{1+e^{\beta(\frac{\hbar^2k^2}{2m}-\mu)}}$$

$$= \frac{GV\hbar^2}{4m\pi^2}\int_0^\infty \frac{k^4\, dk}{e^{\beta(\frac{\hbar^2k^2}{2m}-\mu)}+1}$$

Il vient donc :

$$\boxed{\Omega(\mu,V,T) = -\frac{2}{3}E(\mu,V,T) \quad (11.12)}$$

Pour la pression, comme Ω est linéaire en V :

$$p = -\frac{\partial\Omega}{\partial V} = -\frac{\Omega}{V} = \frac{2E}{3V}$$

On a donc la relation générale pour n'importe quelle température :

$$\boxed{pV = \frac{2E}{3}}$$

Chapitre 12

GAZ DE BOSONS INDÉPENDANTS

12.1 Introduction

Exemple important : He^4 liquide. En effet l'hélium^4 étant composé de six particules de spin $\mathbf{1/2}$ c'est à dire deux proton, deux neutrons et deux électons est un boson. Contrirement à son isotope l'hélium^3 qui est composé de deux protons deux électrons et un neutron qui est par conséquent un fermion, ayant un nombre impair de fermions. L'hélium^4 devient "superfluide" pour $\boldsymbol{T < T_c = 2.17}$°K. On tentera d'expliquer ce phénomène par les propriétés particulières des gaz de bosons à basse température.
Pour considérer un gaz de bosons simple, on prendra $\boldsymbol{S = 0}$ d'où $\boldsymbol{G = 1}$.

Dans l'état fondamental, toutes les particules se trouvent à $\boldsymbol{\vec{k} = 0}$. Donc l'énergie du fondamental est nulle.
Question : Quand $\boldsymbol{T \to 0}$ comment est-ce que le système approche cet état fondamental ?

Rappel : pour des bosons de spin $\mathbf{0}$ on a :

$$\langle \boldsymbol{n_{\vec{k}}} \rangle = \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{e^{-\beta(\mu - \epsilon_{\vec{k}})} - 1}}$$

Il faut donc que $\boldsymbol{\mu < 0}$ pour qu'aucun des $\langle \boldsymbol{n_{\vec{k}}} \rangle$ ne soit négatif. On voit cependant un mécanisme mathématique qui permet d'avoir des nombres d'occupation très grands dans le niveau $\boldsymbol{\vec{k} = 0}$:
Si $\boldsymbol{\beta(\mu - \epsilon_{\vec{k}}) \ll 1}$ on a :

$$\langle \boldsymbol{n_{\vec{k}}} \rangle \simeq \frac{\boldsymbol{k_B T}}{\frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} - \boldsymbol{\mu}}$$

avec donc pour $\vec{k} = 0$:

$$\langle n_0 \rangle = -\frac{k_B T}{\mu}$$

Ce nombre d'occupation moyen peut devenir très grand pour $\mu \nearrow 0$.

12.2 Consensation de Bose-Eintein

Reprenons les calculs du Chapitre 10. Le remplacement de $\sum_{\vec{k}}$ par

$$\frac{V}{8\pi^3} \int d\vec{k}$$

conduit à une densité que l'on notera n_1 égale à

$$n_1 = \frac{1}{8\pi^3} \int d\vec{k} \, \frac{e^{\beta(\mu - \epsilon_{\vec{k}})}}{1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_{\vec{k}})}}$$

$$= \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty k^2 dk \frac{e^{\beta(\mu - \frac{\hbar^2 k^2}{2m})}}{1 - e^{\beta(\mu - \frac{\hbar^2 k^2}{2m})}} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\beta\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty x^2 dx \sum_{l=1}^{\infty} e^{(\beta\mu - x^2)l}$$

où on a utilisé comme variable d'intégration $x = k\sqrt{\frac{\beta\hbar^2}{2m}}$ et que pour $y = e^{\beta\mu - x^2} < 1$, (ce qui est le cas pour $\mu < 0$), on a $\frac{1}{1-y} = \sum_{l=0}^{\infty} y^l$.
Or

$$\int_0^\infty x^2 dx e^{-lx^2} = l^{-3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{4}$$

D'où

$$n_1 = \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{3/2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu l}}{l^{3/2}} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu l}}{l^{3/2}}$$

D'où en majorant $e^{\beta\mu l}$ par 1 (car $\mu < 0$), ce calcul donne

$$n_1 \leq \lambda^{-3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^{3/2}} = \zeta(3/2)\lambda^{-3} \approx 2.612\lambda^{-3}$$

où $\zeta(3/2)$ est la fonction de Riemann. La densité ne peut donc être égale à cette valeur, que pout $T > T_0$ où T_0 est une valeur critique de la température au dessus de laquelle le calcul est satisfaisant. C'est celle pour laquelle $\lambda = \lambda_0$ (λ est une fonction de la température $\propto T^{-1/2}$), où

$$n\lambda_0^3 = 2.612$$

ce qui donne pour une densité n donnée :

$$T_0 = \frac{h^2}{2\pi m k_B}\left(\frac{n}{2.612}\right)^{2/3}$$

Pour $T \leq T_0$ l'équation $n = n_1$ ne peut être satisfaite car alors

$$n > \frac{2.612}{\lambda^3} \geq n_1$$

Il se passe que les particules additionnelles qui contribuent à la densité n se placent toutes au niveau $\vec{k} = 0$.

Mais dans ces circonstances les calculs du Chapitre 10 sont à revoir. En effet, considérons l'expression (10.14) de la densité. Le passage de $\sum_{\vec{k}}$ à $\frac{1}{8\pi^3}\int d\vec{k}$ suppose que l'intégrand varie lentement avec $\vec{k}$. Comme ce n'est pas le cas ici pour $\vec{k} \simeq 0$, il faut donc traiter séparément la contribution à la densité de $\vec{k} = 0$. Au lieu de (10.14) on a alors

$$n = \underbrace{\frac{1}{V}\langle n_{\vec{k}=0}\rangle}_{= n_0 \text{ densité des particules à } \vec{k}=0} + n_1$$

D'où

$$n\lambda^3 = \underbrace{\frac{\lambda^3}{V}\frac{1}{e^{-\beta\mu}-1}}_{\equiv n_0\lambda^3} + \sum_{l=1}^{\infty}\frac{e^{\beta\mu l}}{l^{3/2}} \tag{12.1}$$

La formule (10.10) obtenue précédemment n'avait pas le premier terme mais était par ailleurs identique.

Lorsque $\mu \nearrow 0$ le deuxième terme de (12.1) s'approche de

$$\sum_{l=1}^{\infty} l^{-3/2} = \zeta(3/2) = 2.612...$$

où ζ est la fonction de Riemann, donc la limite est finie.

Que fait le premier terme de (12.1) ?

Pour $\mu \nearrow 0$ on a

$$\frac{\lambda^3}{V}\frac{1}{e^{-\beta\mu}-1} \simeq -\frac{k_B T\lambda^3}{V\mu}$$

qui tend donc vers $+\infty$.

Remarque 12.2.1 *Dans l'expression ci-dessus, on n'a pas le droit de prendre d'abord la limite thermodynamique $V \to \infty$ ce qui donnerait zéro ; il faut d'abord obtenir tous les résultats finaux pour un système fini, et seulement après faire tendre $V \to \infty$.*

Le premier terme de (12.1) n'est pas négligeable devant le second si

$$\mathbf{2.612} \leq \frac{\boldsymbol{k_B T \lambda^3}}{\boldsymbol{V(e^{-\beta\mu} - 1)}}$$

ou encore

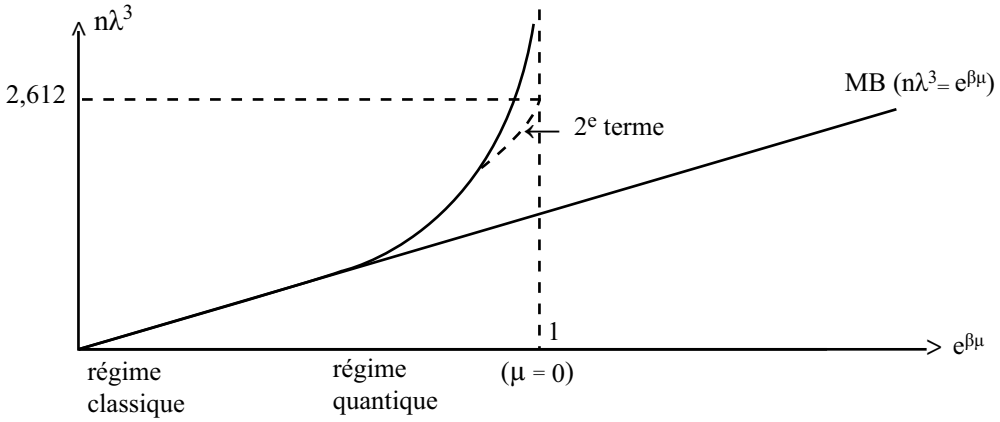
$$\boldsymbol{e^{-\beta\mu} - 1 < \frac{\lambda^3 k_B T}{2.612 V}}$$

À la limite thermodynamique le membre de droite est très petit, donc $\boldsymbol{\mu}$ doit être très proche de $\mathbf{0}$. On remplace alors $\boldsymbol{e^{-\beta\mu} - 1}$ pas $\boldsymbol{-\beta\mu}$, et on trouve que $\boldsymbol{\mu}$ doit être dans l'intervalle

$$\boldsymbol{\frac{\lambda^3 k_B T}{2.612 V} < \mu < 0}$$

donc c'est un intervalle qui tend vers zéro à la limite thermodynamique.
Quand on augmente le potentiel chimique, la densité augmente. Mais quand $\boldsymbol{\mu}$ est très proche de zéro, toutes ces nouvelles particules vont se placer au niveau $\boldsymbol{\vec{k} = 0}$. On appele ce phénomène la **condensation de Bose-Einstein .** Il se produit en dessous de la température critique définie précédemment comme fonction de le densité, c'est à dire

$$\boldsymbol{T_0 = \frac{h^2}{2\pi m k_B}\left(\frac{n}{2.612}\right)^{2/3}} \tag{12.2}$$



Dans la limite thermodynamique, il ne reste que la courbe représentant le deuxième terme, **plus** un "pic delta" à $\boldsymbol{\mu = 0}$.

Considérons l'expression (12.1) divisée par $\boldsymbol{\lambda^3}$, pour $\boldsymbol{n}$. Pour $\boldsymbol{T > T_0}$ il suffit de prendre en compte le deuxième terme. Pour $\boldsymbol{T < T_0}$ on a $\boldsymbol{\mu \longrightarrow 0}$ à la limite thermodynamique donc on peut poser $\boldsymbol{\mu = 0}$ dans le deuxième terme, qui s'écrit alors

$$\boldsymbol{\frac{2.612}{\lambda^3} = \underbrace{\frac{2.612}{\lambda_0^3}}\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^3 = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} n}$$

$$= n$$

Donc

$$n = \begin{cases} \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu l}}{l^{3/2}} & \text{pour} \quad T > T_0 \\ -\frac{1}{V\beta\mu} + \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} n & \text{pour} \quad T < T_0 \end{cases} \tag{12.3}$$

On a que

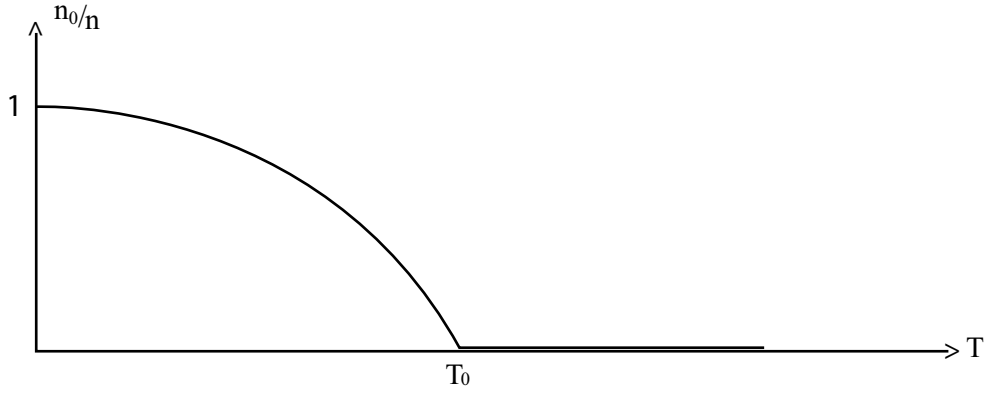
$$n_0 = -\frac{1}{V\beta\mu}$$

est la densité des états à $\vec{k} = 0$.

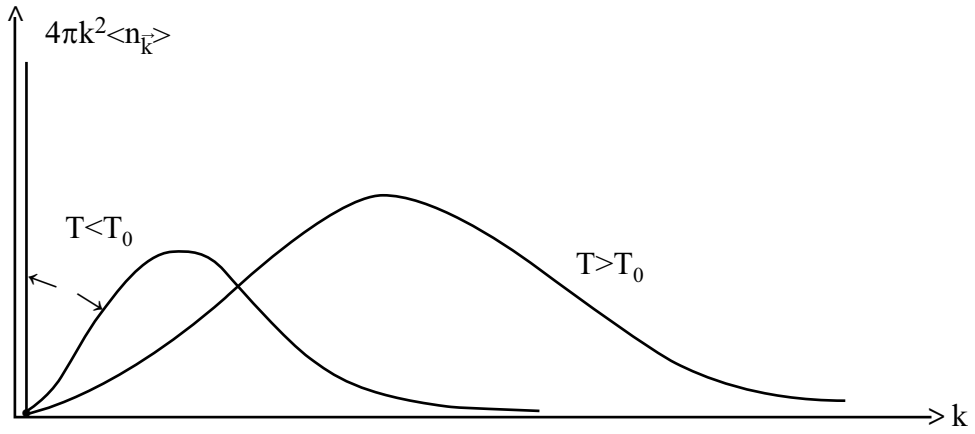
On voit que la densité des particules à $\vec{k} = 0$ est donnée par

$$n_0 = \left[1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\right] n = n - \frac{2.612}{\lambda^3} \qquad (V \to \infty)$$

Cette formule donne la valeur non nulle de la densité du "condensat de bosons" à $\vec{k} = 0$ lorsque $T < T_0$. C'est une condensation non pas dans l'espace de configuration des particules mais dans l'espace des vecteurs d'onde.
Si $T = 0$ toutes les particules sont dans le condensat à $\vec{k} = 0$. Si $0 < T < T_0$ une fraction macroscopique du nombre total de particules est dans le condensat. Par exemple pour $T = 0.63T_0$ on a $N_0 \approx \frac{N}{2}$. Si $T > T_0$ seule une fraction microscopique de N (donc négligeable) est dans l'état $\vec{k} = 0$.



Le nombre moyen de particules se trouvant dans une "peau" entre k et $k + dk$ est égal à $4\pi k^2 \langle n_{\vec{k}} \rangle \, dk$ et est donné par la figure suivante :



12.3 Équation d'état pour un gaz de bosons

On calcule d'abord l'**Énergie du système :**
Il n'y a pas de contribution des particules condensées à $\vec{k} = \mathbf{0}$. On a :

$$\frac{E}{V} = \frac{1}{V}\sum_{\vec{k}\neq 0}\langle n_{\vec{k}}\rangle \epsilon_{\vec{k}} = \frac{1}{8\pi^3}\int d\vec{k}\epsilon_{\vec{k}}\frac{e^{\beta(\mu-\epsilon_{\vec{k}})}}{1-e^{\beta(\mu-\epsilon_{\vec{k}})}}$$

$$= \frac{1}{2\pi^2}\int_0^\infty k^2\, dk \frac{\hbar^2k^2}{2m}\sum_{l=1}^\infty e^{\beta\mu l}\exp\left(-\frac{\beta l\hbar^2k^2}{2m}\right)$$

$$= \frac{\hbar^2}{4m\pi^2}\sum_{l=1}^\infty e^{\beta\mu l}\left(\frac{2m}{\beta\hbar^2 l}\right)^{5/2}\int_0^\infty x^4\, dx e^{-x^2} = \left(\frac{2m}{\beta\hbar^2}\right)^{5/2}\frac{3\hbar^2}{32m\pi^{3/2}}\sum_{l=1}^\infty \frac{e^{\beta\mu l}}{l^{5/2}}$$

$$= \frac{3k_BT}{2}\left(\frac{2\pi m k_BT}{h^2}\right)^{3/2}\sum_{l=1}^\infty \frac{e^{\beta\mu l}}{l^{5/2}} = \frac{3}{2}\frac{k_BT}{\lambda^3}\sum_{l=1}^\infty \frac{e^{\beta\mu l}}{l^{5/2}} \qquad (12.4)$$

Le calcul est analogue à celui fait précédemment pour (12.1) et utilise que

$$\int_0^\infty dx\; x^4e^{-x^2} = \frac{3}{8}\sqrt{\pi}$$

Les formules obtenues au Chapitre 10 pour $\log Z_g^{BE}$ et p^{BE} restent vraies. Le remplacement de $\sum_{\vec{k}}$ par $\frac{1}{8\pi^3}\int d\vec{k}$ est ici inoffensif car le point $\vec{k} = \mathbf{0}$ a un "poids" zéro, donc les particules dans le condensat ne contribuent pas à la pression. En comparant les formules (12.4) et (10.8) on voit que

$$\boxed{pV = \frac{2}{3}E}$$

Pour $T < T_0$ les deux formules prennent une forme particulière puisque $\mu = 0$:

$$p = \frac{2E}{3V} = \frac{k_B T}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} l^{-5/2} = \zeta(5/2) \frac{k_B T}{\lambda^3} = 1.342 \frac{k_B T}{\lambda^3} \propto T^{5/2} \qquad T < T_0$$

Donc la pression ne dépend pas de la densité en dessous de T_0.

Fixons maintenant la température T. Comment se comporte la pression comme fonction de la densité n ?
La condensation de Bose (donc la propriété $\mu = 0$) se produit lorsque

$$T < \frac{h^2}{2\pi m k_B} \left(\frac{n}{2.612} \right)^{2/3}$$

donc en dessus d'une **densité critique** $n_c(T)$ donnée par

$$n_c(T) = 2.612 \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{-3/2}$$

Pour $n < n_c$ la pression augmente quand on augmente la densité. En effet on a

$$p = \frac{k_B T}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu l}}{l^{5/2}}$$

$$n = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu l}}{l^{3/2}}$$

donc si n augmente, μ augmente, mais alors p augmente.
Mais quand $n \geq n_c(T)$, le potentiel chimique s'annule et la pression devient alors **constante** par rapport à n, et égale à

$$p = 1.342 \frac{k_B T}{\lambda^3}$$

La courbe "séparatrice" qui sépare la région "normale" et celle de la condensation de Bose s'obtient en éliminant T entre l'équation

$$n_c = \frac{2.612}{\lambda^3}$$

et

$$p = 1.341 \frac{k_B T}{\lambda^3}$$

C'est donc une courbe, dans le plan $(1/n, p)$ de la forme $p = f(1/n)$ avec $f(x) \propto x^{-5/3}$.

Exercice : montrer que pour $\boldsymbol{T = T_0}$ on a :

$$\frac{C_V}{k_B N} = 1.925$$

Solution :

Pout $\boldsymbol{T \leq T_0}$ on a $\boldsymbol{\mu = 0}$. Donc la formule (12.4) devient

$$E = V\frac{3k_BT}{2\lambda^3}\zeta(5/2) = 1,341\frac{3Vk_BT}{2\lambda^3}$$

Or

$$\lambda^{-3} = \frac{n}{2,612}\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}$$

On en déduit que pour $\boldsymbol{T \leq T_0}$ on a (se rappelant que $\boldsymbol{nV = N}$) :

$$E = \frac{1,341}{2,612} \times \frac{3Nk_B}{2}\frac{T^{5/2}}{T_0^{3/2}} \tag{12.5}$$

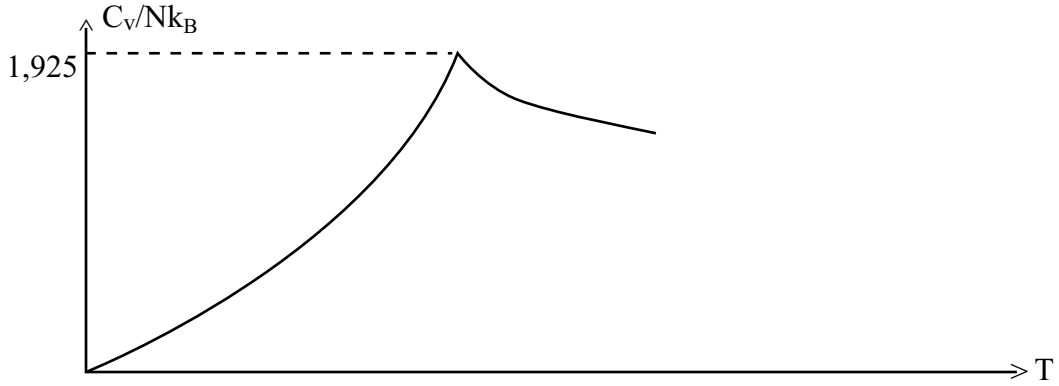
Par suite pour $\boldsymbol{T = T_0}$ on a

$$C_V := \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{1,341}{2,612} \times \frac{15}{4}Nk_B = 1,925Nk_B$$

d'où le résultat.

La capacité calorifique est continue et $\boldsymbol{T = T_0}$, mais sa dérivée est discontinue.

La variation de la capacité calorifique en fonction de la température est la suivante :



Application à $\mathbf{He^4}$:

En substituant les valeurs de $\boldsymbol{m}$ et $\boldsymbol{n}$ pour He^4 liquide dans (12.2), on trouve :

$$T_0 = 3.14°\mathrm{K}$$

En dessous de sa température critique l'Hélium^4 est **superfluide**.
En réalité, cette transition de phase est observée pour $T \approx 2.17°\mathrm{K}$; il s'agit d'une condensation de Bose-Einstein **modifiée par les interactions moléculaires**.

Remarque 12.3.1 *Il a été démontré que le phénomène de* **condensation de Bose** *se produit également pour des gaz de bosons dilués interagissant par des interactions répulsives.*

12.4 Entropie d'un gaz de bosons sans interaction

On a que

$$\Omega = -k_B T \frac{GV}{2\pi^2} \int_0^\infty k^2 \, dk \log \frac{1}{1 - e^{-\beta(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu)}}$$

On fait une intégration par parties en posant

$$u = \log \frac{1}{1 - e^{-\beta(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu)}}, \quad k^2 dk = dv$$

Le terme tout intégré est nul. On a donc

$$\Omega = -k_B T \frac{GV}{6\pi^2} \frac{\hbar^2}{m} \int_0^\infty \frac{k^4 \, dk}{e^{\beta(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu)} - 1}$$

Or on a vu que l'énergie est donnée par

$$E(\mu, V, T) = G \frac{V}{2\pi^2} \frac{\hbar^2}{2m} \int_0^\infty \frac{k^4 \, dk}{e^{\beta(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu)} - 1}$$

d'où on déduit (comme pour des fermions)

$$\Omega(\mu, V, T) = -\frac{2}{3} E(\mu, V, T)$$

On calcule alors l'entropie qui est égale à

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

où $F(N, V, T)$ est l'énergie libre du système donnée par

$$F = \Omega + \mu N$$

En dessous de la température de Bose, on a $\boldsymbol{\mu = 0}$, donc $\boldsymbol{F = \Omega(0, V, T)}$ et

$$\boldsymbol{S = \frac{2}{3}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{N,V}}$$

et comme pour $\boldsymbol{T < T_0}$, on a $\boldsymbol{E \propto T^{5/2}}$

$$\boldsymbol{\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{5}{2}\frac{E}{T}}$$

d'où

$$\boldsymbol{S = \frac{5E}{3T} \approx 1.283 N k_B \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \qquad \text{pour } T < T_0} \tag{12.6}$$

Où on a utilisé (12.5). En effet

$$\boldsymbol{S = \frac{5}{2} \times \frac{1.341}{2.612} N k_B \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \approx 1.283 N k_B \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}}$$

Remarque 12.4.1 *Pour* $\boldsymbol{T = 0}$ *l'entropie est nulle. Les particules condensées ne contribuent pas à l'entropie. Cela s'explique par le fait que les particules dans le condensat sont dans un état pur bien déterminé, de sorte que leur contribution au nombre d'états accessibles est simplement un facteur* $\mathbf{1}$*. Comme* $\boldsymbol{\log 1 = 0}$*, la contribution du condensat à l'entropie est donc nulle.*

12.5 Comportement du potentiel chimique en fonction de N, T

On va établir que le potentiel chimique est continu, avec dérivée première continue en $\boldsymbol{T = T_0}$. On a (G=0 pour simplifier)

$$\boldsymbol{N = \frac{V}{2\pi^2}\int_0^\infty \frac{k^2\, dk}{e^{\beta(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu)} - 1} = \frac{V}{2\pi^2}\int_0^\infty \frac{k^2\, dk}{e^{\beta\frac{\hbar^2 k^2}{2m}} - 1}}$$

$$\boldsymbol{+\frac{V}{2\pi^2}\int_0^\infty k^2\, dk \left[\frac{1}{e^{\beta(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu)} - 1} - \frac{1}{e^{\beta\hbar^2 k^2/2m} - 1}\right]}$$

La première intégrale vaut

$$\boldsymbol{N\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}}$$

En effet elle se réécrit comme

$$\frac{V}{2\pi^2}\sum_{l=1}^{\infty}\int_0^{\infty} k^2\, dk e^{-\beta l\frac{\hbar^2k^2}{2m}} = \frac{V}{2\pi^2}\sum_{l=1}^{\infty}\left(\frac{2m}{\beta l\hbar^2}\right)^{3/2}\underbrace{\int_0^{\infty} x^2\, dx e^{-x^2}}_{=\frac{\sqrt{\pi}}{4}}$$

$$= 2.612V\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} = \frac{2.612}{n}\frac{N}{\lambda^3} = N\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}$$

Dans le 2ème terme, il y a divergence de l'intégrale à sa borne inférieure quand $\mu \to 0$. On peut le réécrire comme

$$\frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^{\infty} d\epsilon\, \epsilon^{1/2}\left[\frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)}-1} - \frac{1}{e^{\beta\epsilon}-1}\right]$$

Pour contourner cette difficulté, on divise l'intervalle d'intégration en ϵ entre $[0, \eta k_B T]$ et $[\eta k_B T, \infty[$, ou $\eta \ll 1$ est un nombre sans dimension. L'intégrale sur l'intervalle $[\eta k_B T, \infty[$ ne pose pas de difficulté et est $\mathcal{O}(\mu)$ quand $\mu \to 0$. Dans l'intervalle $[0, \eta k_B T]$, on développe les exponentielles au premier ordre en ϵ et μ. Il vient

$$\frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\frac{\mu}{\beta}\int_0^{\eta k_B T}\frac{\epsilon^{1/2}\, d\epsilon}{\epsilon(\epsilon-\mu)} \tag{12.7}$$

Mais $\mu < 0$ donc en posant $\epsilon = x^2$, on est ramené à l'intégrale

$$\int_0^{\sqrt{\eta k_B T}}\frac{2\, dx}{x^2+|\mu|} = \frac{2}{\sqrt{-\mu}}\arctan\sqrt{\frac{\eta k_B T}{-\mu}} = (-\mu)^{-1/2}(\pi + \mathcal{O}(\mu))$$

quand $\mu \nearrow 0$, d'où en reportant dans (12.7) il vient que la contribution de 2ème terme est

$$-\frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\pi k_B T\sqrt{-\mu} = -2\sqrt{\pi}\frac{V k_B T}{(k_B T_0)^{3/2}}\underbrace{\left(\frac{2\pi m k_B T_0}{h^2}\right)^{3/2}}_{=n/2.612}\sqrt{-\mu}$$

$$= -\frac{2\sqrt{\pi}}{2.612}\frac{N k_B T}{(k_B T_0)^{3/2}}\sqrt{-\mu} \approx -1.357\frac{N k_B T}{(k_B T_0)^{3/2}}\sqrt{-\mu}$$

On en déduit que le nombre total de particules pour $T \gtrsim T_0$ satisfait :

$$N = N\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} - 1.357N\frac{k_B T}{(k_B T_0)^{3/2}}\sqrt{-\mu}$$

(Notons que $\boldsymbol{T_0}$ est une fonction de $\boldsymbol{N}$). Cette relation peut être inversée pour donner

$$\boldsymbol{\mu = -\frac{k_B T_0}{1.842}\left(\frac{T_0}{T}\right)^2\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} - 1\right]^2 \quad \text{pour } T \gtrsim T_0}$$

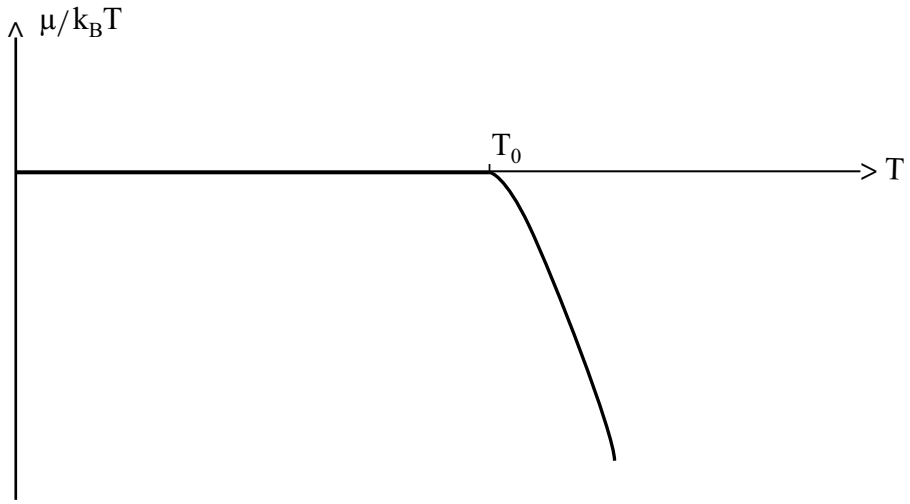
On observe bien qu'il y a continuité vers 0 de $\boldsymbol{\mu}$ quand $\boldsymbol{T \searrow T_0}$. Qu'en est-il de sa dérivée par rapport à $\boldsymbol{T}$?
On trouve

$$\boldsymbol{\mu(T_0 + \Delta T) \propto (\Delta T)^2}$$

d'où

$$\boldsymbol{\frac{\mu(T_0 + \Delta T)}{\Delta T} \nearrow 0 \quad \text{quand } \Delta T \searrow 0}$$

d'où la continuité de la dérivée première de $\boldsymbol{\mu}$ au voisinage de la température de Bose. On a vu que l'énergie était continûment dérivable en $\boldsymbol{T = T_0}$ ($\boldsymbol{C_V}$ est continue). Par contre on peut montrer que la dérivée seconde de $\boldsymbol{E}$ est discontinue en $\boldsymbol{T = T_0}$.
La courbe qui représente le potentiel chimique $\boldsymbol{\mu}$ en fonction de la température est donc comme suit :



Chapitre 13

GAZ DE PHOTONS

13.1 Les équations de Maxwell

Soit $\overrightarrow{\mathcal{E}}(\vec{r},t)$ le champ électrique. À l'intérieur d'une cavité vide, cubique, d'arête L il satisfait l'équation des ondes :

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \overrightarrow{\mathcal{E}}}{\partial t^2} = \Delta \overrightarrow{\mathcal{E}}, \qquad \vec{\nabla}\cdot\overrightarrow{\mathcal{E}} = 0 \tag{13.1}$$

c est la vitesse de la lumière.

On cherche les solutions de (13.1) sous la forme d'une "onde progressive" :

$$\overrightarrow{\mathcal{E}}(\vec{r},t) = \overrightarrow{\mathcal{E}_0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}-i\omega t}$$

On trouve :
(i) ω et $\vec{k}$ sont reliés par $\omega = \omega_{\vec{k}} \equiv c|\vec{k}|$.
(ii) Sous des conditions aux limites périodiques on doit avoir

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L}\vec{n} \qquad \text{avec } \vec{n} \in \mathbb{Z}^3$$

(iii) $\overrightarrow{\mathcal{E}_0}\cdot\vec{k} = 0$, c'est à dire que $\overrightarrow{\mathcal{E}_0}$ doit être perpendiculaire à $\vec{k}$, conformément aux équations de Maxwell. $\overrightarrow{\mathcal{E}_0}$ doit donc être une combinaison linéaire de deux vecteurs unitaires orthogonaux que l'on appellera

$$\hat{e}_{\vec{k},\alpha} \qquad \alpha = 1,2 \text{ étant l'indice de polarisation}$$

On a donc trouvé que les ondes progressives sont caractérisées par un vecteur d'onde $\vec{k}$ et une polarisation α :

$$\overrightarrow{\mathcal{E}}_{\vec{k},\alpha} = A_{\vec{k},\alpha}\hat{e}_{\vec{k},\alpha}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}-i\omega_{\vec{k}}t} \tag{13.2}$$

où $A_{\vec{k},\alpha}$ est une constante arbitraire, réelle. La solution générale de (13.1) est une **superposition** de solutions (13.2) pour toutes les valeurs possibles de $\vec{k}$ et α.

13.2 Quantification des modes de vibration du champ électromagnétique

(13.2) s'écrit encore sous la forme

$$\overrightarrow{\mathcal{E}}_{\vec{k},\alpha} = A_{\vec{k},\alpha}(t)\hat{e}_{\vec{k},\alpha}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

où $A_{\vec{k},\alpha}(t)$ doit satisfaire :

$$\frac{d^2}{dt^2}A_{\vec{k},\alpha}(t) + c^2k^2A_{\vec{k},\alpha}(t) = 0$$

Cette équation est à comparer avec celle de l'oscillateur harmonique d'hamiltonien

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

En effet les solutions classiques $x(t)$ pour un tel hamiltonien satisfont

$$\frac{d^2}{dt^2}x + \omega^2x = 0$$

Le mode de vibration $(\vec{k},\alpha)$ du champ électromagnétique est donc un oscillateur harmonique de fréquence $\omega = ck$ (où $k = |\vec{k}|$). Ceci établi, la quantification s'effectue selon les règles de la mécanique quantique :
il s'ensuit que l'énergie correspondant à un mode de vibration $(\vec{k},\alpha)$ ne peut prendre que des valeurs discrètes :

$$\epsilon_{\vec{k},\alpha} = (n_{\vec{k},\alpha} + \frac{1}{2})\hbar\omega_k$$

où $n_{\vec{k},\alpha} \in \mathbb{N}$.
On appelle $n_{\vec{k},\alpha}$ **le nombre de photons du type** $(\vec{k},\alpha)$. Ce nombre n'est pas restreint ; les photons sont des bosons.

Remarque 13.2.1 *(i) L'indice de polarisation α est analogue au spin σ. Les photons ont un spin S égal à 1. Pourtant, α ne prend que deux valeurs, et non pas $2S+1=3$.*
(ii) Il n'y a pas de condensation de Bose-Einstein, car on a toujours $\mu = 0$. On ne peut fixer le nombre total de photons.
(iii) L'impulsion $\vec{p}$ du photon est donnée par

$$\vec{p} = \hbar\vec{k}$$

Or on a que l'énergie $\epsilon_{\vec{k}}$ *d'un photon de nombre d'onde* $\vec{k}$ *est quantifiée par*

$$\epsilon_{\vec{k}} = \hbar\omega_{\vec{k}} = \hbar c|\vec{k}| = c|\vec{p}|$$

Comme l'énergie d'une particule relativiste de masse m *et d'impulsion* $\vec{p}$ *est donnée par*

$$\epsilon = \sqrt{\vec{p}^2c^2 + m^2c^4}$$

on voit que la relation $\epsilon = c|\vec{p}|$ *indique que le photon a bien une masse nulle.*

13.3 Le potentiel chimique pour un gaz de photons

Nous considérons le **système isolé** constitué du gaz de photons et du thermostat. On applique le postulat fondamental que tous les états possibles d'un système isolé à l'équilibre sont équiprobables. Les paramètres extérieurs du système sont ici l'énergie et le volume. **Le nombre total de photons ne figure pas parmi les paramètres extérieurs car il n'est pas fixé :** il y a un constant échange de photons entre la cavité et le thermostat car l'interaction entre la matière et le rayonnement (quantifié) se fait par absorption et émission de photons.
La probabilité $\mathcal{P}_l$ pour que le gaz de photons se trouve dans l'état microscopique l (d'énergie E_l, de nombre de photons N_l...) est proportionnelle au nombre d'états accessibles du thermostat caractérisés par l'énergie $E_{tot} - E_l$, mais ayant un nombre quelconque de photons :

$$\mathcal{P}_l \propto \Omega_R(E_R = E_{tot} - E_l, ...)$$

L'entropie microcanonique du thermostat est

$$S_R(E_R, ...) = k_B \log \Omega_R(E_R, ...)$$

On développe cette entropie au voisinage de $E_R = E_{tot}$ en se limitant au premier ordre en E_l. Les termes d'ordre supérieurs sont négligeables par définition du thermostat. En effet pour qu'un système soit un thermostat il faut que sa température microcanonique $T_m = \left(\frac{\partial S_m}{\partial E}\right)^{-1}$ soit pratiquement indépendante de l'énergie E c'est à dire que

$$\frac{\partial S_m}{\partial E}(E_R - E) = \frac{\partial S_m}{\partial E}(E_R) - E\frac{\partial^2 S_m}{\partial E^2} \approx \frac{\partial S_m}{\partial E}(E_R)$$

ce qui conduit à négliger les termes de dérivée seconde de l'entropie devant le terme d'ordre un :

$$S_R(E_R = E_{tot} - E_l) = S_R(E_R = E_{tot}) - \frac{E_l}{T_R}$$

Comme la température $\boldsymbol{T}$ imposée au gaz de photons est par définition

$$\boldsymbol{T = T_R}$$

on trouve finalement que

$$\boldsymbol{\mathcal{P}_l \propto e^{-\frac{E_l}{k_B T}}}$$

La probabilité d'un état microscopique $\boldsymbol{l}$ du gaz de photons ne dépend que de l'énergie $\boldsymbol{E_l}$ et pas du nombre de photons $\boldsymbol{N_l}$. Par analogie avec l'ensemble grand-canonique, on voit que le potentiel chimique $\boldsymbol{\mu_P}$ du gaz de photons est toujours nul à l'équilibre.

$$\boldsymbol{\mu_P = 0}$$

Les photons sont des bosons identiques, de masse nulle et de spin **1**, sans interaction mutuelle et de potentiel chimique nul.

Remarque 13.3.1 *Si un système de particules a un potentiel chimique nul, cela indique qu'il a* **liberté totale** *d'échanger des particules avec son environnement, ce qui est en effet le cas pour les photons dans une cavité. Pour des bosons massifs c'est également le cas* **en dessous de la température de Bose**, *où la température, fixée par un thermostat, fait en sorte que le système atteigne une certaine densité, en empruntant des bosons à l'environnement et en les* **condensant** *dans l'état* $\boldsymbol{\vec{k} = 0}$ *par le phénomène de condensation de Bose-Einstein.*

Si $\boldsymbol{E_\lambda}$ est l'énergie d'un état individuel de photon noté $\boldsymbol{\lambda}$, le nombre moyen d'occupation $\boldsymbol{N_\lambda}$ du niveau $\boldsymbol{E_\lambda}$ est donné par la distribution de Bose-Einstein pour $\boldsymbol{\mu = 0}$, c'est à dire

$$\boldsymbol{N_\lambda = \frac{1}{e^{\beta E_\lambda} - 1}}$$

13.4 Le corps noir : un système de photons à l'équilibre

On peut aussi intituler cette section **Thermodynamique du rayonnement**.
Le corps noir est une cavité dont les parois sont maintenues à une température $\boldsymbol{T}$. Les molécules des parois peuvent émettre et absorber des photons jusqu'à ce qu'un équilibre s'établisse. Cet équilibre sera indépendant de la nature du processus d'émission et d'absorption. Il est entièrement déterminé par
(i) la température $\boldsymbol{T}$ des parois
(ii) les niveaux d'énergie (modes) du champ électromagnétique à l'intérieur de la cavité.

On peut étudier ce rayonnement à l'équilibre en faisant un petit trou (de taille négligeable) dans l'une des parois, et en mesurant le rayonnement qui sort.

Comme on a $\boldsymbol{\mu = 0}$, le nombre moyen de photons à l'équilibre à la température $\boldsymbol{T}$ et pour l'état caractérisé par $\boldsymbol{(\vec{k}, \alpha)}$ est :

$$\langle \boldsymbol{n}_{\vec{k},\alpha} \rangle = \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{e}^{\beta\hbar\omega_{\vec{k}}} - \mathbf{1}} \tag{13.3}$$

Le nombre de niveaux ayant un vecteur d'onde de longueur comprise entre $\boldsymbol{k}$ et $\boldsymbol{k + dk}$ est égal à

$$\mathbf{2}\frac{\boldsymbol{V}}{\boldsymbol{(2\pi)^3}}\boldsymbol{4\pi k^2}\ \boldsymbol{dk} = \frac{\boldsymbol{V\omega^2}}{\boldsymbol{\pi^2 c^3}}\ \boldsymbol{d\omega} \equiv \boldsymbol{\rho(\omega)}\ \boldsymbol{d\omega}$$

$\boldsymbol{\rho(\omega)}$ est appelée la densité spectrale des modes propres. Donc en multipliant par le nombre moyen d'occupation, on obtient que le nombre $\boldsymbol{n(\omega, T)}\ \boldsymbol{d\omega}$ de photons ayant une énergie entre $\hbar\boldsymbol{\omega}$ et $\hbar\boldsymbol{(\omega + d\omega)}$ est

$$\boldsymbol{n(\omega, T)}\ \boldsymbol{d\omega} = \frac{\boldsymbol{V}}{\boldsymbol{\pi^2 c^3}}\frac{\boldsymbol{\omega^2}}{\boldsymbol{e^{\beta\hbar\omega}} - \mathbf{1}}\ \boldsymbol{d\omega}$$

L'énergie $\boldsymbol{dE}$ des photons dans cet intervalle de fréquence est donc

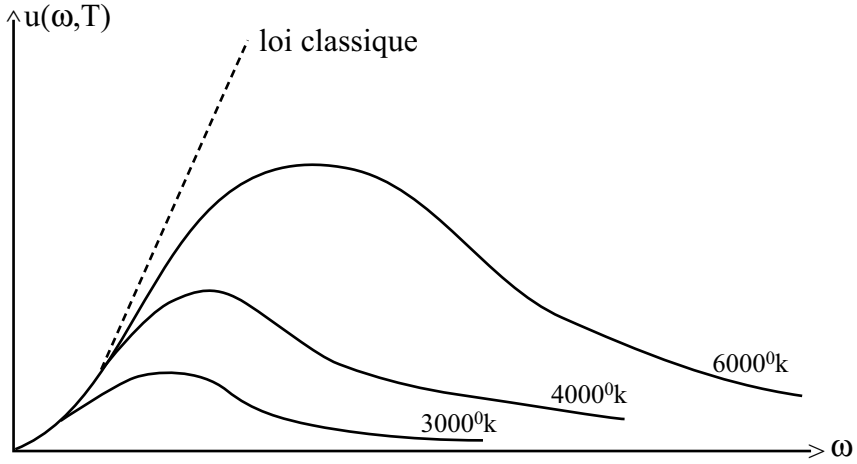
$$\boldsymbol{dE} = \hbar\boldsymbol{\omega n(\omega, T)}\ \boldsymbol{d\omega} = \boldsymbol{V}\ \underbrace{\frac{\hbar}{\boldsymbol{\pi^2 c^3}}\frac{\boldsymbol{\omega^3}}{\boldsymbol{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)}}}\ \boldsymbol{d\omega}$$

$$\equiv \boldsymbol{u(\omega, T)}\ \textbf{densité spectrale de l'énergie}$$

par unité de volume dans la cavité, quantité que l'on peut mesurer.

Loi de Planck pour le rayonnement d'un corps noir :

$$\boldsymbol{u(\omega, T)} = \frac{\hbar}{\boldsymbol{\pi^2 c^3}}\frac{\boldsymbol{\omega^3}}{\boldsymbol{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)}} \tag{13.4}$$



On peut considérer deux cas limites :

- $\hbar\omega \ll k_B T$:

  on a

$$u(\omega, T) \simeq \frac{k_B T}{\pi^2 c^3}\omega^2 \quad \text{(limite classique ; pas de } \hbar\text{)}$$

C'est la **formule de Rayleigh-Jones**.

- $\hbar\omega \gg k_B T$

  on a :

$$u(\omega, T) \simeq \frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\omega^3 e^{-\hbar\omega/k_B T}$$

C'est la **loi de Wien,** découverte empiriquement en 1893.

Exercice : Montrer qu'à T fixée, $u(\omega, T)$ atteint son maximum pour $\omega = \omega_m$ où

$$\omega_m = 2.821\frac{k_B T}{\hbar}$$

Ce maximum se déplace donc proportionellement à T (**loi du déplacement de Wien**). On peut ausi vérifier qu'à une fréquence ω donnée, $u(\omega, T)$ est une fonction croissante de T.

Solution : La dérivée de $u(\omega)$ s'annule pour

$$1 - \frac{x}{3} = e^{-x}$$

où $x = \beta\hbar\omega$. Or une résolution graphique ou numérique à la calculette montre que $x = 2,821$.

Énergie totale due au rayonnement :

$$\boldsymbol{E(V,T) = V\int_0^\infty d\omega\; u(\omega,T) = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3}\left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^4 \underbrace{\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x-1}\,dx}_{=\pi^4/15}}$$

$$\boldsymbol{E(V,T) = \frac{\pi^2}{15} V\hbar c\left(\frac{k_B T}{\hbar c}\right)^4 = \frac{8\pi^5}{15} k_B T\left(\frac{k_B T}{2\pi\hbar c}\right)^3 V} \qquad (13.5)$$

Exercice : En utilisant l'équation aux dimensions, vérifier que l'expression du membre de droite de (13.5) est bien homogène à une énergie.

(13.5) est dite **loi de Stephan-Boltzmann**. Elle implique que

$$\boldsymbol{E(V,T) \propto T^4}$$

Interprétation :
si $\boldsymbol{\omega = kc}$ est la fréquence d'un photon, sa longueur d'onde est donnée par

$$\boldsymbol{\lambda_{th} = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi c}{\omega} = \frac{2\pi\hbar c}{\epsilon_{\vec{k}}}}$$

donc

$$\boldsymbol{\lambda_{th} = \frac{2\pi\hbar c}{k_B T}}$$

est la longueur d'onde d'un photon ayant une énergie thermique. C'est l'analogue de la longueur d'onde de de Broglie thermique d'une particule massive.

Grand potentiel :

$$\boldsymbol{\Omega(V,T) = -k_B T\sum_\lambda \log\frac{e^{\beta E_\lambda}}{e^{\beta E_\lambda}-1} = 2\frac{V}{(2\pi)^3} k_B T\int d\vec{k}\;\log\left(1-e^{-\hbar\omega_{\vec{k}}/k_B T}\right)}$$

On utilise que

$$\boldsymbol{2\frac{V}{(2\pi)^3}\int d\vec{k}\ldots = \int_0^\infty d\omega\rho(\omega)\ldots = \frac{V}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty d\omega\omega^2\ldots}$$

Il vient :

$$\Omega(V,T) = \frac{Vk_BT}{\pi^2}\left(\frac{k_BT}{\hbar c}\right)^3 \underbrace{\int_0^\infty dx x^2 \log(1-e^{-x})}_{= -\frac{1}{3}\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x-1}}$$

(où on a fait une intégration par parties)

Énergie totale :

$$E(V,T) = \frac{\pi^2}{15}\left(\frac{k_BT}{\hbar c}\right)^3 k_BTV$$

Grand potentiel :

$$\Omega(V,T) = -\frac{\pi^2}{45}\left(\frac{k_BT}{\hbar c}\right)^3 k_BTV = -\frac{1}{3}E(V,T)$$

Entropie :

$$S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_V = \frac{\pi^2}{45}V\frac{k_B^4}{(\hbar c)^3}4T^3 = \frac{4}{3}\times\frac{E}{T}$$

Pression du rayonnement :

$$p = -\frac{\partial\Omega}{\partial V} = \frac{\pi^2}{45}\left(\frac{k_BT}{\hbar c}\right)^3 k_BT$$

Donc

$$pV = \frac{1}{3}E(V,T)$$

(Rappel : Pour un gaz parfait classique, on avait $pV = \frac{2}{3}E$)

Remarque 13.4.1 *(i) Microscopiquement, la pression est due aux chocs des photons sur les parois.*
(ii) L'entropie d'un gaz de photons s'annule lorsque $T \to 0$, comme celle d'un gaz de fermions, ou d'un gaz de bosons massifs.

Chapitre 14

SYSTÈMES MOLÉCULAIRES

On a vu qu'on peut traiter les interactions dans des systèmes à N corps en utilisant l'Approximation du Champ Moyen. Que peut-on dire sur des systèmes moléculaires (typiquement des gaz) sans faire cette approximation ?

14.1 Gaz monoatomiques

On suppose que les atomes sont à symétrie sphérique et que leurs interactions deux à deux ne dépendent que de leur distance. On a donc un Hamiltonien qui s'écrit

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i<j} U(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$$

Typiquement $U(r)$ sera un potentiel très répulsif à petite distance, modélisant l'impénétrabilité des atomes, et attractif à longue distance. Un exemple est le "potentiel de Lenard-Jones" :

$$U(r) = U_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^{6} \right]$$

Quand la densité $n = \frac{N}{V}$ des particules n'est pas trop importante, on s'attend à ce que l'équation d'état du gaz parfait

$$p = k_B T n$$

soit modifiée par des termes en n^k avec $k = 2, 3, ...$ qui seront petits devant le terme linéaire en n quand $n \ll 1$. D'où le **développement du viriel :**

$$\frac{p}{k_B T} = n + B_2(T) n^2 + B_3(T) n^3 + ...$$

Le coefficient $B_q(T),\ q = 2, 3, ...$ s'appelle le $q$ième coefficient du viriel.
La grande-fonction de partition $Z_g(\mu V, T)$ s'écrit

$$Z_g(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\zeta^N}{N!} Z_N$$

où

$$Z_N = \prod_{i<j} \int_V e^{-\beta U(r_{ij})}\ dr^N$$

et

$$\zeta \equiv \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3}$$

Dans la limite des gaz parfaits, on a n et $e^{\beta\mu} \approx 0$, donc on développe en puissances de ζ.
Ordre 1 :

$$Z_g \approx 1 + \zeta Z_1 = 1 + \zeta V$$

$$\frac{pV}{k_B T} = \log Z_g \approx \log(1 + \zeta V) \approx \zeta V$$

$$n = \zeta \frac{\partial p/k_B T}{\partial \zeta} \approx \zeta$$

D'où en éliminant ζ, on retrouve l'équation des gaz parfaits

$$pV = N k_B T$$

Ordre 2 :

$$Z_g \approx 1 + \zeta Z_1 + \frac{\zeta^2}{2} Z_2 = 1 + \zeta V + \frac{\zeta^2}{2} Z_2$$

où on a :

$$Z_2 = \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2\ e^{-\beta U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)} = \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2\ (1 + f(r_{12}))$$

$$= V^2 + V \int d\vec{r}\ f(|\vec{r}|)$$

où on a posé

$$f(r) \equiv e^{-\beta U(r)} - 1 \qquad \vec{R} = \frac{\vec{r}_1 + \vec{r}_2}{2} \qquad \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$$

Soit

$$a \equiv \int d\vec{r}\ f(r)$$

On a donc

$$Z_g(\mu V, T) \approx 1 + \zeta V + \frac{\zeta^2}{2}(V^2 + aV)$$

$$\frac{pV}{k_B T} = \log Z_g \approx \zeta V + \frac{\zeta^2}{2}(V^2 + aV) - \frac{\zeta^2 V^2}{2} \approx \zeta V + \frac{1}{2}\zeta^2 aV$$

$$n = \zeta \frac{\partial pV/k_B T}{\partial \zeta} \approx \zeta + a\zeta^2$$

En éliminant ζ, on a , au deuxième ordre :

Au deuxième ordre du développement du viriel :

$$\frac{p}{k_B T} \approx n + B_2(T) n^2 \tag{14.1}$$

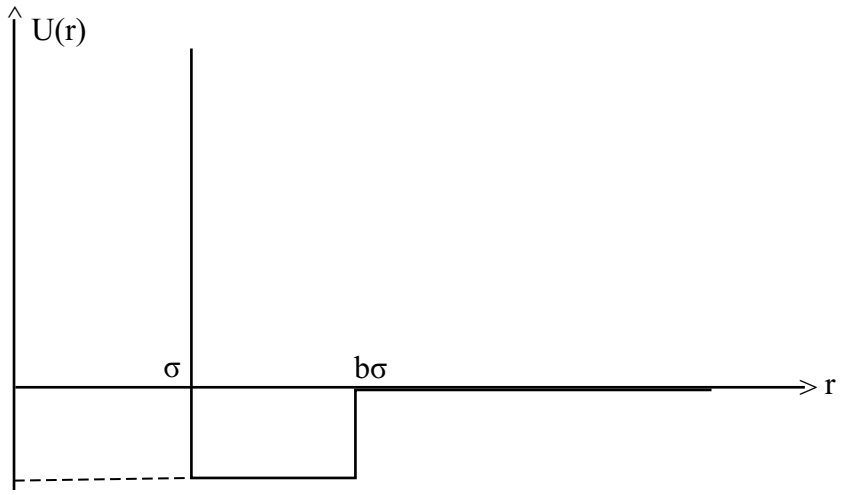
avec

$$B_2(T) = -\frac{1}{2}\int d\vec{r}\, f(r)$$

Exemple 1 :

$$U(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma \\ -\varepsilon & \text{si } \sigma < r < b\sigma \\ 0 & \text{si } b\sigma < r \end{cases}$$

b est un nombre sans dimension > 1.



D' où

$$B_2(T) = -2\pi \int_0^\infty dr\, r^2 f(r) = 2\pi \int_0^\sigma r^2 dr - 2\pi(e^{\beta\varepsilon} - 1)\int_\sigma^{b\sigma} r^2 dr$$

$$= \frac{2\pi}{3}\sigma^3 \left[1 - (b^3 - 1)(e^{\beta\varepsilon} - 1)\right]$$

$\boldsymbol{B_2(T)}$ est donc une fonction monotone croissante de $\boldsymbol{T}$ qui change de signe à

$$\boldsymbol{T = T_B = \frac{\varepsilon/k_B}{\log\left(\frac{b^3}{b^3-1}\right)}}$$

T_B Température de Boyle

- $\boldsymbol{T < T_B}$ $\quad \boldsymbol{B_2 < 0 \Longrightarrow p < p_{GP}}$
- $\boldsymbol{T > T_B}$ $\quad \boldsymbol{B_2 > 0}$ la répulsion entre les atomes augmente la pression.

Exemple 2 :

$$\boldsymbol{U(r) = \varepsilon\varphi(r/\sigma)}$$

(Le potentiel de Lenard-Jones est de ce type avec $\boldsymbol{\varepsilon = U_0}$ et $\boldsymbol{\sigma = r_0}$). On définit une **température réduite**

$$\boldsymbol{T^* \equiv \frac{k_B T}{\varepsilon}}$$

On a alors

$$\boldsymbol{B_2(T) = -2\pi\sigma^3 \int_0^\infty r^2 dr \left[\exp\left(-\frac{\varphi(r)}{T^*}\right) - 1\right]}$$

Comme dans l'exemple 1, il existe une température de Boyle $\boldsymbol{T_B}$, obtenue lorsque le paramètre sans dimension $\boldsymbol{T^*}$ satisfait

$$\boldsymbol{2\pi \int_0^\infty \left[1 - \exp\left(-\frac{\varphi(r)}{T^*}\right)\right] r^2 dr = 0}$$

Pour le potentiel de Lenard-Jones :

$$\boldsymbol{\varphi(r) = \frac{1}{r^{12}} - \frac{1}{r^6}}$$

on trouve (numériquement)

$$\boldsymbol{T_B^* \approx 3.418}$$

14.2 Gaz de molécules diatomiques

Dans cette section, on négligera les forces d'interactions entre les molécules. Par contre on s'intéressera à la structure interne des molécules (supposées diatomiques). donc les $\boldsymbol{N}$ molécules, outre le terme habituel d'énergie cinétique lié aux translations, ont des degrés de liberté internes qui interviennent dans l'hamiltonien par un terme $\boldsymbol{\mathcal{H}_I}$ que l'on n'explicitera pas dans un premier temps.

Les degrés de liberté internes sont indépendants des degrés de liberté de translation.

$$\boldsymbol{\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_I = \sum_{j=1}^{N} \frac{\vec{p}_j^2}{2m} + \mathcal{H}_I}$$

Par conséquent, un niveau d'énergie d'une molécule donnée est caractérisé :
- par le vecteur d'onde $\vec{k}$ qui repère l'état propre de $\mathcal{H}_0$
- par les nombres quantiques de structure interne désignés collectivement par τ, correspondant à des énergies discrétisées η_τ.
La fonction de partition d' **une molécule** s'écrit donc :

$$z = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \sum_\tau \exp\left[-\beta\left(\frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m} + \eta_\tau\right)\right]$$

L'indépendance des deux types de degrés de liberté conduit à une factorisation :

$$z = z_0\zeta$$

où z_0 est la fonction de partition de translation et $\zeta(\beta)$ la fonction de partition associée à la structure interne de la molécule :

$$z_0 = V\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3/2} \equiv V\lambda^{-3}$$

et

$$\zeta(\beta) \equiv \sum_\tau e^{-\beta\eta_\tau} \tag{14.2}$$

Finalement on a l'expression générale pour la **fonction de partition d'un gaz parfait de molécules :**

$$Z = \frac{V^N}{N!}\lambda^{-3N}[\zeta(\beta)]^N$$

14.2.1 Le phénomène de "gel" des degrés de liberté internes

Soit η_0 la plus basse des énergies η_τ possibles (niveau fondamental de structure interne), et η_1 l'énergie immédiatement supérieure dans le spectre. Soit g_0 la dégénérescence de η_0. Si $k_BT \ll \eta_1 - \eta_0$, tous les termes de la somme dans (14.2) sont négligeables devant les g_0 premiers, de telle sorte que la fonction de partition interne prend la forme

$$\zeta(\beta) \simeq g_0 e^{-\beta\eta_0}$$

On dit alors que les *degrés de liberté internes sont "gelés"*. Ce phénomène est d'origine purement quantique : c'est *l'existence d'une énergie minimale d'excitation* $\eta_1 - \eta_0$ qui en est la cause. Les températures pour lesquelles se manifeste l'effet de "gel" ne sont pas a priori impossibles à atteindre. Nous calculerons leur ordre de grandeur à la section suivante pour, respectivement, les degrés de liberté de rotation et de vibration d'une molécule diatomique.

> Un mode d'excitation interne d'une molécule ne se manifeste que si k_BT est comparable ou supérieur à l'énergie d'excitation minimale de ce mode.

14.2.2 Structure interne des molécules diatomiques

L'Hamiltonien $\mathcal{H}_I$ est la somme de trois termes **indépendants les uns des autres** :

$$\mathcal{H}_I = H_e + H_r + H_v$$

H_e est l'Hamiltonien du cortège électronique de la molécule, H_r décrit ses rotations dans l'espace, tandis que H_v décrit les vibrations des ceux atomes composant la molécule.

- **degrés de liberté électroniques :**

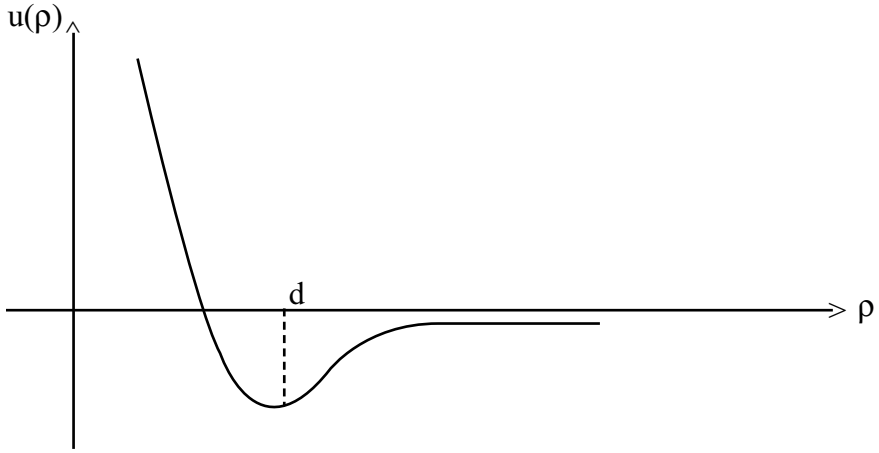
Les valeurs typiques des énergies d'excitation d'un cortège électronique atomique ou moléculaire sont de l'ordre de quelques électrons-volts, ce qui correspond à des

températures caractéristiques de
$k_B T \simeq 1\text{eV} \quad \longleftrightarrow \quad T \simeq 12000°K$

Il faut cependant tenir compte de la "structure fine" du niveau fondamental de la molécule : les degrés de liberté électroniques sont bien gelés mais avec un facteur de dégénérescence égal à $g_0 = (2L+1)(2S+1)$, où L est le moment cinétique orbital, et S le spin total.

- **degrés de liberté de vibration :**

Dans l'"approximation de Born-Oppenheimer" (voir Cours de Mécanique Quantique), on considère que les noyaux (lourds par rapport à l'électron) sont fixes, à une distance ρ l'un de l'autre, et on calcule l'énergie minimale du système constitué par les deux noyaux et les électrons comme une fonction $u(\rho)$, présentant un minimum prononcé pour $\rho = d$ où d est la distance d'équilibre entre les deux noyaux.



Mais les noyaux vibrent l'une par rapport à l'autre, ce qui signifie que leur distance ρ oscille autour de d. Cette vibration est équivalente au mouvement d'une particule fictive

de masse

$$m_R \equiv \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

(m_1 et m_2 sont les masses des deux noyaux)

On a donc affaire à un oscillateur hamonique à une dimension de pulsation

$$\omega = \frac{\kappa}{m_R}$$

où la constante de rappel κ est liée à la courbure de $u(\rho)$ au point $\rho = d$. Les énergies quantiques sont

$$\eta_\tau = (\tau + \frac{1}{2})\hbar\omega, \qquad \tau = 0, 1, 2...$$

La fonction de partition liée à ce mode de vibration est

$$\zeta(\beta) = \frac{1}{2\sinh(\beta\hbar\omega/2)}$$

Il s'ajoute donc à la capacité calorifique de translation du gaz de molécules diatomiques un terme dû aux vibrations de la forme

$$C_V^v = N k_B \frac{(\hbar\omega/2k_BT)^2}{\sinh^2(\hbar\omega/2k_BT)} \tag{14.3}$$

Il s'introduit alors une température caractéristique T_v définie par

$$k_B T_v \simeq \hbar\omega$$

Elle est d'autant plus élevée que les forces interatomiques sont plus intenses et que les atomes sont plus légers. Elle varie selon les molécules de quelques dizaines à quelques milliers de °K.

Pour $T \ll T_v$ les vibrations de la molécule sont "gelées" : on constate en effet que (14.3) tend vers zéro avec T/T_v :

$$C_V^v \simeq N k_B \left(\frac{T_v}{T}\right)^2 e^{-T_v/T} \text{ pour } T \ll T_v$$

Pour $\boldsymbol{T \gg T_v}$ on retrouve le résultat d'*équipartition de l'énergie*

$$\boldsymbol{C_V^v \simeq N k_B, \qquad T \gg T_r}$$

• Degrés de liberté de rotation pour une molécule diatomique hétéropolaire : *Hétéropolaire* signifie qu'elle est constituée de deux atomes différents, comme par exemple $\boldsymbol{HCl}$. L'Hamiltonien pour les degrés de liberté de rotation de la molécule s'écrit

$$\boldsymbol{H_r = \frac{1}{2I}\vec{L}^2}$$

où $\boldsymbol{I}$ est le moment d'inertie de la molécule par rapport à son centre de masse :

$$\boldsymbol{I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \equiv m_R d^2}$$

Les états stationnaires de rotation sont donc les harmoniques sphériques $\boldsymbol{Y_{j,m}}$ où $\boldsymbol{j \in \mathbb{N}}$ et $\boldsymbol{m = -j, -j+1, ..., j-1, j}$ avec pour valeurs propres

$$\boldsymbol{\eta_{j,m} = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1)}$$

On en déduit une température caractéristique $\boldsymbol{T_r}$ définie par

$$\boldsymbol{k_B T_r = \frac{\hbar^2}{2I}}$$

Pour la molécule $\boldsymbol{H_2}$ (homopolaire, voir sous-section suivante) $\boldsymbol{T_r \simeq 85}$°K. $\boldsymbol{T_r}$ est de l'ordre de quelques dizaines de °K pour des molécules $\boldsymbol{HA}$ où $\boldsymbol{A}$ est un atome autre que $\boldsymbol{H}$. Elle est au plus de l'ordre de quelques °K pour toutes les autres molécules diatomiques. On est donc presque toujours dans la situation inverse du "gel" pour la rotation :

$$\boldsymbol{T \gg T_r}$$

La fonction de partition $\boldsymbol{\zeta_r}$ correspondant à la rotation d'une molécule s'écrit donc :

$$\boldsymbol{\zeta_r(\beta) = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^{+j} e^{-\beta \eta_{j,m}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp\left[-\beta \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1)\right]}$$

Si $\boldsymbol{T \gg T_r}$ (ce qui équivaut à $\boldsymbol{\hbar \ll \sqrt{I k_B T}}$), la somme se ramène à une intégrale

$$\boldsymbol{\zeta_r(\beta) \simeq \int_0^{\infty} dj (2j+1) \exp\left[-\beta \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1)\right] = \frac{2I}{\hbar^2} k_B T, \quad T \gg T_r}$$

La contribution correspondante à l'*énergie individuelle moyenne* sera donc

$$\boldsymbol{\bar{\eta}_r = -\frac{d}{d\beta} \log \zeta_r \simeq k_B T, \qquad T \gg T_r}$$

d'où pour la capacité calorifique totale une contribution qui s'ajoute à celle du gaz parfait monoatomique :

$$C_V^r \simeq Nk_B, \qquad T \gg T_r$$

Ici encore le résultat d'*équipartition de l'énergie* est satisfait.

- **degrés de liberté de rotation pour une molécule homopolaire :**

(Par exemple H_2, O_2, N_2...) On doit alors prendre en compte le postulat de symétrisation quantique, donc le spin (total) de la molécule qui donne lieu à l'antisymétrisation de la fonction d'onde si le spin est demi-entier (fermions), et à la symétrisation si le spin est entier (bosons). Donc les états permis sont
symétriques dans l'échange de deux atomes pour des **bosons**
antisymétriques dans l'échange des deux atomes pour des **fermions.**
Le **spin s et le moment angulaire l** jouent tous deux un rôle dans cette symétrisation. En effet on a, par échange des deux atomes que les fonctions propres de $(\vec{L}, L_z)$ satisfont

$$Y_l^m(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^l Y_l^m(\theta, \varphi)$$

Par suite les états propres de rotation sont
symétriques si l est pair
antisymétriques sinon.
Si les spins sont entiers, on a affaire à des bosons, sinon à des fermions. Donc les états quantiques pour des
bosons ont un état de spin symétrique et l pair, **ou** un état de spin antisymétrique et l impair,
fermions ont un état de spin antisymétrique et l impair, **ou** un état de spin antisymétrique et l pair. On aura donc :

$$\zeta^B = \sharp\{\text{états spin symétriques}\} \times \zeta_{pair} + \sharp\{\text{états spin antisym.}\} \times \zeta_{imp.}$$

$$\zeta^F = \sharp\{\text{états spin symétriques}\} \times \zeta_{imp.} + \sharp\{\text{états spin antisym.}\} \times \zeta_{pair}$$

s étant la valeur du spin individuel de l'atome, il y a $2s+1$ états symétriques de la forme (m, m), et $\frac{1}{2}[(2s+1)^2 - (2s+1)]$ états symétriques de la forme $(m, m') + (m', m), \quad m \neq m'$. D'où

$$\sharp\{\text{ états spin sym.}\} = (s+1)(2s+1)$$

$$\sharp\{\text{ états spin antisym.}\} = s(2s+1)$$

(Par $\sharp\mathcal{E}$ on désigne le cardinal de l'ensemble $\mathcal{E}$, c'est à dire le nombre d'éléments dans cet ensemble). Par contre il n'y a que $\frac{1}{2}[(2s+1)^2-(2s+1)]$ états antisymétriques de la forme $(m,m')-(m',m), \quad m \neq m'$ Notons seulement que sauf dans le cas de H_2 ou D_2 ces effets quantiques sont négligeables car on est **au-dessus de la température de gel.** En effet, dès que $T \ll T_r$, ou a :

$$\zeta_{pair} = \zeta_{imp.} \simeq \frac{T}{2T_r}$$

et donc

$$\zeta^B = \zeta^F \simeq \frac{(2s+1)^2}{2} \times \frac{T}{T_r}$$

Pour des molécules hétéropolaires on avait

$$\zeta = (2s_1+1)(2s_2+1)\frac{T}{T_r}$$

Le résultat qu'on retiendra dans le cas le plus général est que si s est le spin d'un des atomes on a

$$\zeta_r(\beta) \simeq \frac{1}{\sigma}(2s_1+1)(2s_2+1)\frac{T}{T_r}$$

où $\sigma = 1$ pour des molécules hétéropolaires et $= 2$ pour des molécules homopolaires.

14.3 Conclusions

Dans la Section 14-1, nous avons analysé les déviations à la loi des gaz parfaits pour des gaz monoatomiques interagissant par des potentiels à deux corps. Cela conduit, en basse densité, à des corrections à l'équation d'état des gaz parfaits appelés "développement du viriel".

Dans la Section 14-2, nous avons considéré des **gaz parfaits moléculaires** (donc sans interaction) mais où on prend en compte la **structure interne des molécules**. On n'a considéré que des molécules **diatomiques** pour faire plus simple. On obtient des corrections à **loi des gaz parfaits** qui dans le cas le plus simple de molécules diatomiques dont le cortège électronique a un moment cinétique orbital et un spin totals nuls a la forme suivante :

$$Z(N,V,T) = [z_0\zeta(\beta)]^N$$

avec

$$z_0 = V\lambda^{-3}, \qquad \lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_BT}}$$

$$\zeta(\beta) = (2s_1+1)(2s_2+1)\frac{e^{\beta u_0}}{\sigma}\frac{2Ik_BT}{\hbar^2}\frac{1}{\sinh(\hbar\omega/2k_BT)}$$

$s_1,\ s_2$ sont les spins des deux atomes
$\sigma = 1, 2$ suivant que les atomes sont identiques ou non
I est le moment cinétique de l'atome (égal à $m_R d^2$ où m_R est la masse réduite des deux noyaux, et d leur distance)
ω est le mode de vibration
$-u_0$ est l'énergie électronique minimale de la molécule.

Plus généralement, si on est à des températures normales T telles que $T_r \ll T$ il y aura n_v modes de vibration τ contribuant à la fonction de partition, ceux pour lesquels $\hbar\omega_\tau \leq 2k_BT$, et on a alors que la capacité calorifique totale est égale (molécules diatomiques) à

$$C_V = \frac{5N}{2}k_B + Nk_B\sum_{\tau=1}^{n_v}\frac{(\hbar\omega_\tau/2k_BT)^2}{\sinh^2(\hbar\omega_\tau/2k_BT)}$$

Chacun des termes de la somme correspond à un mode de vibration τ, donc à une température caractéristique $T_v^{(\tau)}$; la contribution du mode τ croît de 0 à Nk_B quand T croît typiquement de $T_v^{(\tau)}/10$ à $T_v^{(\tau)}$. Il s'ensuit que les divers modes de vibration sont excités successivement lorsque la température croît, certains pouvant avoir atteint leur température caractéristique tandis que les autres sont "gelés". Cependant, il arrive assez souvent que la molécule se dissocie à cause de la vibration avant que le dernier mode normal soit excité.